

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur

Thème

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

Étudié par : Mlle Chahrazed AILAM

Soutenu le 06/07/2011 devant le jury suivant :

Président	M ^r H.GRIB	Maitre de conférences, l'ENP
Examineur	M ^r A.CHERGUI	Maitre de conférences, ENP
Promoteurs	M ^r H.BALOUL	Doctorant à l'ENP
	M ^{me} N.BELHANECHÉ	Professeur, ENP
Invités	M ^r B.ZEROUAL	Ingénieur, CEVITAL
	M ^r B.TIDJET	Ingénieur, CEVITAL
	M ^r H.BENAISSA	Chef de laboratoire, Police Scientifique
	M ^r M.BOUCHEKAL	Responsable, Police scientifique

ENP 10, Avenue Hassen Badi El Harrach Alger.

Promotion ~2011~

Dédicaces

Je remercie DIEU le tout puissant, auquel je m'accroche pour tout travail que

J'accomplis

Aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde, mes parents, ma mère qui m'a toujours soutenue, et mon père qui a tout fait pour que je ne manque de rien,

Que Dieu vous protège

Merci pour votre éducation

A ma tante Nadia qui ma énormément aidé lors de ce parcours ainsi qu'a son mari Mohamed

A mes grand parents que Dieu les protège

A mes frères, ma sœur, mes cousins et mes cousines

A mes tantes et mes oncles

A mes amis

A toutes les personnes qui m'ont soutenue de prés ou de loin

Chahrazed

Remerciements

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.

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir aidé durant toutes mes années d'études et de m'avoir donné la force et le courage pour arriver à produire ce modeste travail.

Je remercie Mme BELHANECHÉ et Mr BALOUL 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 H. GRIB, Maître de conférences 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 à l'ENP, Mr B.ZEROUAL, Ingénieur à CEVITAL ainsi que Mr B.TIDJET ingénieur à CEVITAL.

Mes remerciements vont ensuite à Mr M.MOUALI, directeur du laboratoire de l'ONEDD qui m'a autorisé à accéder au laboratoire afin d'effectuer les analyses par spectrométrie d'absorption atomique, ainsi qu'à l'ingénieur S.AZOUANI dont l'aide m'a été précieuse.

Je remercie aussi le responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier du laboratoire de chimie de la police scientifique Mr H.BENAISSA ainsi que le responsable du laboratoire Mr M.BOUCHEKAL.

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.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur les polymères

I.1	Introduction	3
I.2	Historique	4
I.3	Classification des matières plastiques	5
I.3.1	Thermoplastiques	5
I.3.2	Thermodurcissables	6
I.3.3	Les élastomères	6
I.4	Polymérisation.....	7
I.4.1	Polymérisation par étape ou polycondensation.....	7
I.4.2	Polymérisation en chaîne ou polyaddition	7
I.5	Utilisation des polymères	8
I.5.1	L'alimentation.....	8
I.5.2	Applications médicales et paramédicales	8
I.5.3	L'agriculture	8
I.6	Adjuvants et additifs.....	9
I.7	Les polymères et l'environnement	11
I.7.1	Valorisation.....	11
I.7.2	Dégradation.....	12

Chapitre II : Généralités sur le polypropylène et sur les huiles végétales

II.1	Introduction	13
II.2	Polymérisation du propylène.....	13
II.3	Catalyseurs utilisés lors de la polymérisation du propylène	14
II.3.1	Catalyseur type Ziegler-Natta	14
II.3.2	Métallocènes	14
II.4	Monomère et pureté	15

II.5	Procédés de polymérisation.....	16
II.5.1	Polymérisation en masse.....	16
II.5.2	Polymérisation en suspension.....	16
II.5.3	Polymérisation en phase gazeuse.....	16
II.6	Propriétés du polypropylène.....	16
II.6.1	Propriétés physiques.....	16
II.6.2	Propriétés mécaniques.....	17
II.6.3	Propriétés électriques.....	17
II.6.4	Propriétés chimiques.....	17
II.7	Principaux migrants et produits de dégradation.....	18
II.8	Huiles végétales.....	18
II.8.1	Paramètres physico-chimiques des huiles.....	19
II.8.2	Oxydation des corps gras.....	19
II.8.3	Huile d'olive.....	20
II.8.3.1	Définition.....	20
II.8.3.2	Composition.....	20
II.8.4	Huile de tournesol.....	21
II.8.5	Margarine et composition.....	21

Chapitre III : Interactions contenu/contenant

III.1	Introduction.....	24
III.2	Critères d'utilisation des emballages.....	24
III.3	Interactions contenu/contenant.....	25
III.3.1	Migration.....	25
III.3.2	Sorption.....	26
III.3.3	Perméabilité.....	26
III.4	Evaluation de la migration et réglementation.....	27
III.4.1	Les tests de migration.....	27
III.4.1.1	Milieu simulateur.....	27
III.4.1.2	Conditions de contact.....	28
III.5	Facteurs influençant les transferts.....	28
III.5.1	Conditions de contact.....	28
III.5.2	Influence de la forme et de la structure du diffusant.....	29
III.5.3	Influence de la morphologie du polymère.....	29

III.6	Conséquence des phénomènes de migration	29
-------	---	----

Chapitre IV : Techniques d'analyses

IV.1	Introduction	31
IV.2	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	31
IV.2.1	Principe	31
IV.2.2	Appareillage	31
IV.3	Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	32
IV.3.1	Principe	32
IV.3.2	Appareillage	33
IV.4	Chromatographie en phase gazeuse	34
IV.4.1	Principe	34
IV.4.2	Appareillage	34

Chapitre V : Produits utilisés et méthodologie expérimentale

V.1	Produits utilisés	36
V.2	Mode opératoire des essais de migration	37
V.3	Détermination des caractéristiques chimiques des huiles	38
V.4	Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration	39
V.4.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	39
V.4.2	Spectrométrie d'absorption atomique	39
V.4.6	Chromatographie en phase gazeuse	39

Chapitre VI : Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

VI.1	Introduction	41
VI.2	Evolution du taux de variation de masse	41
VI.2.1	Effet de la température sur le taux de variation de masse.....	43
VI.2.2	Effet du milieu simulateur.....	44
VI.3	Evolution de l'indice de peroxyde	45
VI.3.1	Effet de la température	46
VI.3.2	Effet du milieu simulateur.....	48
VI.4	Conclusion	49

Chapitre VII : Etude d'interactions basées sur les résultats d'analyses

VII.1.	Introduction	50
--------	--------------------	----

VII.2.	Analyse par spectrométrie d'absorption atomique	50
VII.3.	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier	52
VII.3.1	Analyse du spectre infrarouge du témoin.....	52
VII.3.2.	Analyse des spectres infrarouges des pastilles de polypropylène après contact avec l'huile d'olive.....	53
VII.4.	Analyse par chromatographie en phase gazeuse	57
VII.5.	Conclusion.....	58

Conclusion générale.....	60
---------------------------------	-----------

Références bibliographiques

Annexes

Liste des Abréviations

CPG Chromatographie en phase gazeuse

FTIR Spectroscopie à transformé de Fourier

HOB Huile d'olive brut

HT Huile de tournesol

PP Polypropylène

SAA Spectrométrie d'absorption atomique

MEB Morphologie à balayage électronique

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : principaux polymères utilisés dans les emballages.....	4
Tableau I.2 : Utilisation des additifs dans les principaux Polymères.....	11
Tableau I.3 : produits de dégradation des polyoléfines.....	12
Tableau II.1 : principaux systèmes catalytiques dans le cas du polypropylène.....	14
Tableau II.2 : teneur limites de quelques composés.....	15
Tableau II.3 : Avantages et inconvénients du polypropylène.....	18
Tableau II.4 : Principaux additifs, monomères et produits de dégradation cas des polyoléfines.....	18
Tableau III.1 : Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE).....	27
Tableau III.2 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires.....	28
Tableau III.3 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires.....	29
Tableau V.1 : Caractéristiques du polypropylène.....	36
Tableau V.2 : Caractéristiques physico-chimique de l'huile d'olive et de l'huile de tournesol.....	37
Tableau VII.1 : Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive.....	50
Figure VII.1 : Variation de la concentration résiduelle des métaux (Ca et Mg) dans le cas des pastilles de PP sans colorant ayant été en contact avec l'huile d'olive 40°C.....	51
Tableau VII.2 : Teneurs résiduelles en métaux dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol.....	52
Tableau VII.3 : Principales bandes caractéristiques.....	53

Liste des figures et schémas

Figure I.1 : Les grandes étapes de fabrication des polymères.....	3
Figure I.2 : Les grands secteurs utilisateurs d'emballages plastiques.....	8
Figure III.1 : principaux polymères utilisés dans les emballages alimentaires.....	24
Figure III.2 : principales interactions contenu/contenant.....	26
Figure IV.1 : schéma de principe du spectromètre d'absorption atomique.....	32
Figure IV.2 : interféromètre de Michelson.....	33
Figure IV.4 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.....	35
Figure V.1 : Barquette de margarine (MATINA).....	37
Figure V.2 : installation expérimentale des essais de migration	37
Figure V.2 : principaux éléments du SOXHLET.....	41
Figure VI.1 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes dans l'huile d'olive brute (HOB) avec et sans colorants en fonction du temps.....	41
Figure VI.2 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes dans l'huile de tournesol avec et sans colorants en fonction du temps	42
Figure VI.3 : Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants dans l'huile d'olive.	44
Figure VI.4 : Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants dans le cas de l'huile de tournesol	44
Figure VI.5 : Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de masse des éprouvettes sans colorants (40°C).....	45
Figure VI.6 : Variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive en fonction du temps....	45
Figure VI.7 : Evolution de l'indice de peroxyde cas de l'huile de tournesol en contact des pastilles de PP sans colorant.....	46
Figure VI.8 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive au contact des pastilles de PP avec colorant.....	47
Figure VI.9 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive au contact des pastilles de PP sans colorant.....	47
Figure VI.10 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive et de l'huile de tournesol au contact des pastilles de PP sans colorant.....	48

Figure VII.1 : Variation de la concentration résiduelle des métaux (Ca et Mg) dans le cas des pastilles de PP sans colorant ayant été en contact avec l'huile d'olive 40°C.....	51
Figure VII.2 : Spectre infrarouge de la pastille de PP sans colorant.....	53
Figure VII.3 : Spectres infrarouges des pastilles de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C pendant différents temps en jours (J).....	54
Figure VII.4 : Evolution des rapports d'absorbances (A1) dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40° et 20°C.....	55
Figure VII.5 : Evolution des rapports d'absorbances (A2) dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40° et 20°C.....	55
Figure VII.6 : Evolution des rapports d'absorbances (A1) dans le cas des pastilles ayant été en contact de l'huile de tournesol à 40° et 20°C.....	56
Figure VII.7 : Evolution des rapports d'absorbances (A2) dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40° et 20°C.....	56
Figure VII.8 : Chromatogramme de l'extrait de xylène correspondant au témoin sans colorants.....	57

Liste des Schémas

Schéma II.1 : structure chimique du polypropylène.....	13
Schéma II.2 : réaction de polymérisation du propylène.....	15
Schéma II.3 : principe de fabrication de la margarine.....	22

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les emballages plastiques constituent une bonne part des emballages utilisés dans le domaine agroalimentaire. L'aspect pratique de l'emballage en plastique joue un rôle très important pour le consommateur des produits de grande consommation. Grâce à leur légèreté, à leur capacité de valorisation, que se soit par recyclage ou par valorisation énergétique, les emballages après usages répondent aux exigences environnementales [1].

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés ; s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit plus ou moins inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact [2].

Aujourd'hui, 70% des aliments transformés sont en contact avec des emballages en matières plastiques. Parce que ces matériaux contiennent des additifs (antioxydants, plastifiants, colorants...) ou des auxiliaires technologiques (catalyseurs, charges, agents antistatiques, lubrifiants...) et parce que ces substances ne sont pas liées de manière covalente aux chaînes du polymère, ils peuvent présenter un risque de contamination des aliments. Le risque est actuellement, d'autant plus grand, que la majorité des aliments que nous consommons sont en contact avec ces matériaux [3].

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage et le produit emballé. L'inertie d'un emballage est rarement totale, ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés du produit emballé. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés thermomécaniques de l'emballage [4,5].

Il est toutefois indispensable de connaître avec précision la composition de l'emballage et de son contenu pour déterminer et maîtriser les interactions possibles entre eux. L'une des principales difficultés dans l'étude de ce système réside dans le manque d'information concernant la formulation et les constituants du matériau ; les producteurs gardant leur composition confidentielle.

Au niveau national, la protection du consommateur est prise en considération par la loi n°89-02 du 7 février 1989 qui a été abrogée par la loi n° 09-03 du 25 février 2009, ce qui nous mène à dire que l'état fait des progrès afin de protéger le consommateur, mais cela reste insuffisant par rapport aux directives européennes qui traitent de façon détaillée les substances interdites dans la fabrication des emballages alimentaires (liste positive), la migration globale et la migration spécifique. C'est pour cela qu'on s'intéressera aux directives européennes qui font appel à des normes (ISO ou CEN).

Au niveau européen, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine évalue les risques d'une nouvelle substance chimique entrant dans la composition d'un emballage. Les propositions de ce comité sont généralement intégrées dans des directives après leur passage par le parlement européen [4].

Introduction générale

Parmi les polymères utilisés dans l'emballage alimentaire, on trouve le polypropylène. Ce dernier est utilisé dans l'emballage des produits gras, le conditionnement des produits laitiers ...etc.

Ses propriétés essentielles sont sa bonne résistance à la chaleur et à la plupart des agents chimiques, ce qui fait de lui un polymère intéressant [6].

Manger est une nécessité car notre organisme est formé d'un ensemble de 60 000 milliards de cellules dont les besoins en nourriture sont permanents. Parmi la nourriture essentielle le corps humain figure la matière grasse. Cette dernière constitue une source d'énergie importante. De ce fait, l'industrie agro-alimentaire fait des efforts afin d'améliorer la qualité des produits destinés à une large consommation [7].

L'objectif de ce mémoire consiste à étudier les différents types d'interactions susceptibles d'avoir lieu entre l'emballage alimentaire et l'aliment qui est dans notre cas un corps gras (margarine "Matina" fabriquée et commercialisée par la société CEVITAL) ainsi que la détermination des principaux migrants par différentes techniques d'analyses comme la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Ce mémoire est divisé en deux parties. La première est une revue bibliographique qui regroupe quatre chapitres. Le premier est consacré à quelques notions de base sur les polymères et leurs utilisations, le deuxième aborde quelques caractéristiques du polymère étudié qui est le polypropylène et les corps gras, en particulier, l'huile de tournesol et l'huile d'olive, le troisième est consacré aux interactions susceptibles d'avoir lieu entre l'emballage alimentaire et l'aliment et enfin le quatrième et dernier chapitre décrit les différentes techniques d'analyses.

La deuxième partie est relative à l'étude expérimentale. Elle est composée de trois chapitres. Le premier est consacré à la description de la méthodologie expérimentale ainsi qu'aux produits et matériels utilisés. Le deuxième chapitre aborde les résultats de variation de masse des éprouvettes de PP ainsi que la variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol et d'olive enfin, le dernier chapitre est consacré aux résultats des analyses effectués (SAA, FTIR) avec l'interprétation de ces derniers. On termine ce mémoire par une conclusion générale

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES POLYMERES

I.1 Introduction

Les matières plastiques sont constituées d'une résine appelée polymère additionné ou non de composants auxiliaires. Les polymères représentent des molécules géantes naturelles ou synthétisées à partir de petites molécules carbonées appelées monomères de poids moléculaire généralement inférieur à 100, la source principale de ces monomères est le pétrole. Ces polymères résultent le plus souvent des réactions de polymérisation.

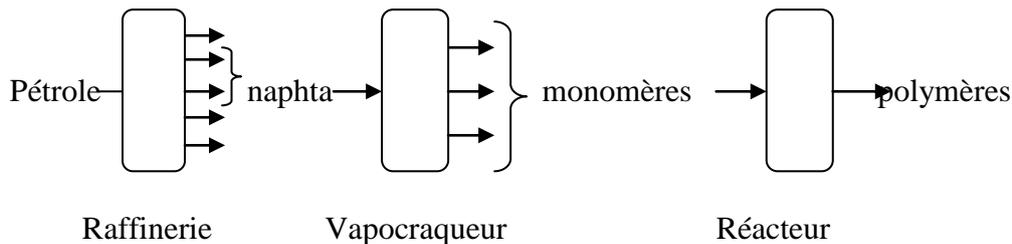


Figure I.1 : Les grandes étapes de fabrication des polymères [7].

Parmi les classifications possibles des polymères, on rencontre parfois une classification par origine de ceux-ci. On distingue alors [8] :

- Les polymères naturels : ces derniers sont issus des règnes animal et/ou végétal dont le processus de génération des motifs monomère est mal connu (cellulose, kératine, caoutchouc naturel ...) ;
- Les polymères artificiels : ces polymères résultent de la modification chimique des polymères naturels (esters et éthers cellulosiques...) ;
- Les polymères synthétiques : se sont des polymères provenant des réactions de polymérisation à partir des monomères.

On remarque que, quel que soit le type de polymère, on trouve souvent les trois éléments de base –carbone, oxygène, hydrogène– les mêmes éléments que ceux qui composent la matière vivante, donc les polymères sont plus près de nous que les métaux ou le verre [7].

Les matériaux polymères sont très utilisés dans pratiquement tous les secteurs de la vie courante et cela pour leurs propriétés mécaniques et leur aptitude à être facilement mis en forme [9]. De plus, il existe d'autres facteurs qui ont permis de développer l'utilisation des polymères comme [7, 9]:

- la baisse des prix qui est un facteur économiquement parlant très important. Cela ne correspond pas au cout de la matière première, qui demeure encore élevé mais du fait des grandes cadences de fabrication permises et de la possibilité d'obtenir en une seule opération un produit fini compliqué ;
- densité faible ;
- Performance notable ;

- Facilité de mise en œuvre ;
- Résistance à l'humidité, aux moisissures, bactéries, champignons, produits chimiques ainsi qu'à la lumière solaire si l'on prévoit dans leur composition des agents ultraviolets.

Les principaux polymères utilisés dans les emballages plastiques sont regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux polymères utilisés dans les emballages [10].

Nom	Sigle	Synthèse	Monomères	Unité constitutive
polyéthylène	PE	polymérisation	éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
polypropylène	PP	polymérisation	propylène $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH} -$ $ $ CH_3
poly(chlorure de vinyle)	PVC	polymérisation	chlorure de vinyle $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH} -$ $ $ Cl
polystyrène	PS	polymérisation	styrène $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH} -$ $ $ C_6H_5
polyamide 6-6	PA6-6	polycondensation	acide adipique $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ hexaméthylène diamine $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	$-\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} -$ $\text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} -$
poly(téréphtalate d'éthylène)	PET	polycondensation	acide téréphtalique $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ éthylène glycol $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	$-\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$ $\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} -$

I.2 Historique

L'utilisation des polymères débute vers 1870 avec le celluloid, ce dernier est né lors d'un concours afin de remplacer l'ivoire naturel des boules de billard. Ceci est le résultat de sept ans de recherche des imprimeurs américains, les frères Hyatt, qui mirent au point cette matière, issue de produit végétaux [7].

Après cette découverte il fallut attendre près d'un demi siècle pour que la matière de synthèse soit trouvée par le belge Baekeland qui la dénommée "bakélite" ; cette dernière est issue de la condensation du formol et de dérivés de phénoliques. A partir de ce moment, les matières plastiques nouvelles se succèdent à un rythme rapide [7].

En 1922, la notion de macromolécule est introduite par le chimiste allemand STAUDINGER [11].

Entre 1920 et 1940, un grand nombre de nouveaux produits firent leur apparition. Parmi ces produits, on cite [11]:

- L'acétate de cellulose, utilisé dans le moulage des résines et dans les fibres ;
- Le chlorure de polyvinyle (PVC), bon isolateur électrique, utilisé dans la fabrication de tuyaux, les revêtements vinyliques et l'isolation des fils électriques ;
- Les résines urées – formol, utilisées dans la vaisselle et les installations électriques ;
- Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui possède d'excellentes propriétés optiques, employé dans les lunettes, les lentilles photographiques, les éclairages publicitaires ;
- Les résines de polystyrène, commercialisées vers 1937, caractérisées par une grande résistance aux agressions chimiques et mécaniques à basse température, utilisées dans les équipements de réfrigération et les avions volant à haute altitude ;
- Le polytétrafluoroéthylène (PTFE), apparu en 1938, offre une grande résistance à la corrosion et à la chaleur ;
- Le nylon, synthétisé dans les années 1930, fut le premier plastique à haute performance.

En 1953, le chimiste ZIEGLER réussit la synthèse du polyéthylène, et un an plus tard, le chimiste NATTA mit au point le polypropylène.

I.3 Classification des matières plastiques

La classification des matières plastiques est fondée sur la distinction entre thermoplastique et thermodurcissable, qui correspond bien aux réalités industrielles puisque les méthodes de mise en œuvre sont différentes. A ces deux familles, s'ajoute celle particulière des élastomères [12].

I.3.1 Thermoplastiques

Un polymère thermoplastique est un polymère à chaîne linéaire ou avec ramification obtenue par la réunion de monomères qui sont en général peu réactives.

Sous l'effet de la chaleur, le polymère se ramollit et si on le refroidit il se fixe, cette caractéristique permet la recyclabilité du polymère [9,13].

Avantages [12] :

- Ils peuvent, en théorie, être refondus et remodelés un grand nombre de fois tout en conservant leurs propriétés ;
- Insensibles à l'humidité, aux parasites, aux moisissures (sauf polyamides) ;
- ils peuvent être fabriqués dans une gamme de couleurs très étendue.

Inconvénients [12] :

- combustibles ;
- sensibles aux ultraviolets ;
- électrostatiques, ils "attirent les poussières".

Parmi les polymères thermoplastiques on trouve :

- les polyamides : PA (Nylon)
- les polyoléfinés : PE, PP
- les vinyliques : PVC
- les styréniques : PS, PSE

I.3.2 Thermodurcissables

Un polymère thermodurcissable est un polymère qui contient des nœuds entre les chaînes macromoléculaires ou un polymère en réseau. Leur valorisation se limite à l'incinération [9].

Avantages [12] :

- une bonne tenue aux températures élevées ($> 200\text{ °C}$), aux attaques chimiques ;
- une meilleure résistance au fluage que les thermoplastiques ;
- une bonne rigidité pour un prix de matière première peu élevé et faible retrait au moulage.

Inconvénients [12] :

- mise en œuvre moins pratique et plus lente que les thermoplastiques.

Parmi les polymères thermodurcissables on trouve :

- les phénoplastes (Bakelite)
- les silicones

I.3.3 Les élastomères

Les élastomères sont obtenus à partir de polymères linéaires caractérisés par des liaisons extrêmement faibles. Ils sont en général des liquides visqueux [9].

Parmi les élastomères on trouve [9] :

- le polyisoprène : NR (caoutchouc naturel)
- le polyisoprène de synthèse : IR

I.4 Polymérisation

Il existe deux types de réactions de polymérisation [14,15].

I.4.1 Polymérisation par étape ou polycondensation

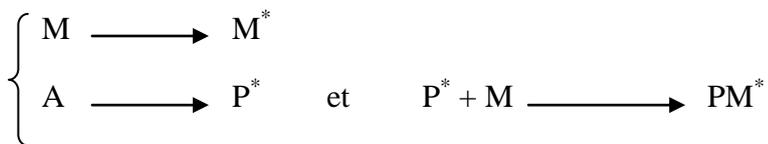
Dans ce cas de polymérisation, la réaction se fait entre les fonctions réactives portées par les molécules monomères ou polymères. Si la molécule comporte deux fonctions susceptibles de réagir, il se forme une macromolécule linéaire et s'il y a trois groupes fonctionnels la molécule obtenue sera tridimensionnelle [15].

I.4.2 Polymérisation en chaîne ou polyaddition

Dans ce type de réaction un centre actif initial unique porté par la chaîne en croissance agit sur les molécules monomères et permet la formation du polymère. Cette réaction de polymérisation qui est une réaction en chaîne comporte trois étapes [15,16] :

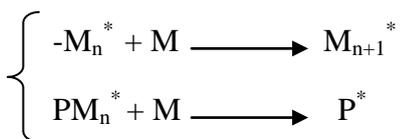
➤ Amorçage

Dans cette étape viens un activateur qui va se lié avec le monomère. De cette association, un centre actif se crée et ainsi démarre la polymérisation. L'activateur peut être issu par apport d'énergie au monomère (M) ou générée par un amorceur (A).



➤ Propagation

Au cours de cette phase, l'activité du monomère activé se propage jusqu'au dernier monomère capté en bout de chaîne.



➤ Terminaison

Dans cette dernière étape, la molécule polymère rencontre une espèce chimique qui désactive le monomère en bout de chaîne [16].

I.5 Utilisation des polymères

De nos jours, les polymères ou les plastiques sont utilisés dans des domaines variés tels que l'alimentation, l'agriculture, le médicale et paramédical...etc.

I.5.1 L'alimentation

Dans l'alimentation, on utilise les polymères dans la fabrication des emballages qui servent à la protection du produit contenu en l'isolent du monde extérieur. De ce fait l'emballage va diminuer l'impact de l'eau, des rayonnements ou des chocs qui peuvent altérer le produit [17].

I.5.2 Applications médicales et paramédicales

Dans ce domaine l'application la plus intéressante d'un matériau polymère est l'habillage des simulateurs cardiaques par un revêtement silicone. On utilise aussi le polypropylène et le polystyrène pour fabriquer les seringues médicales réutilisables ou jetables [17].

I.5.3 L'agriculture

Les plastiques trouvent aussi leur place dans l'agriculture, ils sont utilisés pour protéger les cultures du vent, comme en Guadeloupe par exemple on utilise des gaines plastiques pour protéger les régimes de bananes contre le vent et les insectes. On les utilise aussi pour augmenter le taux d'humidité autour des plantes [17].

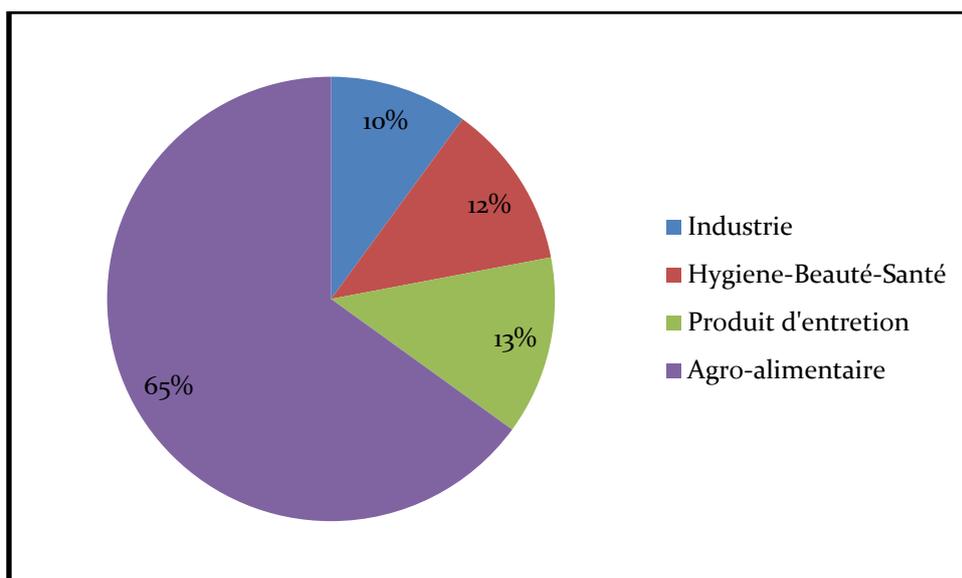


Figure I.2 : Les grands secteurs utilisateurs d'emballages plastiques [17].

I.6 Adjuvants et additifs

Les adjuvants sont des substances organiques ou organométalliques utilisées en faibles doses, par contre les additifs sont des substances minérales utilisées en grande quantités afin de modifier les caractéristiques physiques des polymères. Ces derniers peuvent causer des problèmes vis-à-vis de l'environnement et de la santé et cela dépend de leur propension à quitter le polymère lors de son usage [18,7].

- **Charges**

Les charges sont des substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques. Leur proportion par rapport à la résine peut aller de 1 % à 30 % selon l'effet voulu. Elles sont ajoutés aux polymères afin d'augmenter leur rigidité mais cela diminue leur résistance mécanique. Elles servent souvent à abaisser leur prix de revient. Parmi ces charges, on trouve des charges granulaires comme la farine de bois, les fibres de cellulose, les poudres de carbonate, de calcium, de kaolin, d'argile et de mica [9,18,19].

Ces dernières n'établissent pas de liaison chimique avec le polymère. Elles sont incorporés après polymérisation [19].

A cause de leur aspect poudreux, les charges présentent un danger vis-à-vis de la santé par le biais de leur pénétration dans les voies respiratoires [19].

- **Renforts**

Les renforts sont dans la plupart des cas des fibres (fibres de verre ou d'origine végétale (chanvre, jute, coton) ou minérale (carbone)), utilisés pour augmenter la rigidité des plastiques et leur résistance à la rupture [19].

- **Plastifiants**

Les plastifiants sont des substances peu volatiles, destinées à assouplir le matériau de base et à augmenter sa flexibilité ou son extensibilité. Ces derniers doivent être de grosses molécules afin de pouvoir diminuer le nombre de liaisons faibles. Leur présence peut être permanente ou temporaire. Parmi ces plastifiants on trouve des plastifiants primaires comme les phtalates, les huiles époxydées et les phosphates et des plastifiants secondaires comme les esters d'acides gras et les dérivés organiques chlorés [19,20].

Certains plastifiants sont toxiques par ingestion et peuvent provoquer des allergies comme les huiles époxydées de lin ou de soja. Les phosphates alimentaires qui sont aussi très toxiques sont interdits pour les applications alimentaires et les jouets pouvant être mis en bouche et cela du fait que ces derniers peuvent migrer vers la surface du produit fini ou s'évaporer à l'air [19].

- **Pigments et colorants**

Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur, cet effet va permettre de donner une valeur à l'objet [9]. Il existe deux groupes de matières colorantes [19]:

- Les colorants solubles :

Solubles dans les solvants et les substrats et représentés sous forme de poudre. Ils sont de nature organique généralement mono ou diazoïques portant des groupements -OH ou -NH₂, ils se dissolvent dans la résine, lui conservant sa transparence.

- Pigments insolubles :

Ils sont ajoutés au polymère afin de colorer ou opacifier la matière plastique d'un pourcentage de 0,1 à 5% au maximum. Ils sont d'origine minérale (oxydes de sels métalliques de titane, plomb, chrome, manganèse, cobalt, cadmium, fer, etc.) ou organique (noirs d'aniline et de pétrole, azoïques et diazoïques copulés etc.) ou mixtes (sels colorés d'acide organique)

- **Ignifugeants**

Ces additifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu. Parmi les additifs ignifugeants on trouve les composés phosphorés, les composés halogénés, les hydrates d'aluminium ...etc. [9].

- **Les stabilisants**

Les stabilisants sont utilisés afin d'empêcher la dégradation thermique du polymère lors de sa mise en œuvre ainsi que pour préserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation. Ils sont utilisés à de faibles teneurs de 0,25 à 3% [9].

- **Les antioxydants**

Sous l'action de l'oxygène et des agents polluants de l'air on assiste à une rupture des liaisons des macromolécules. Pour éviter ces effets, on ajoute des antioxydants au polymère mais cela à très faibles teneurs généralement inférieures à 1% (sauf le noir de carbone) [21].

- **Les absorbeurs d'ultraviolet**

Ont pour rôle d'éviter les réactions de dégradation photochimique en particulier sous l'effet du rayonnement ultraviolet [19].

Le tableau I.2 résume les principaux additifs utilisés dans certains polymères.

Tableau I.2 : Utilisation des additifs dans les principaux Polymères [22].

	PE	PP	PS	PVC	PET
Antioxydants	X	X	X	X	
Stabilisants à la chaleur				X	
Stabilisants UV	X	X	X	X	
Charges	X	X	X	X	X
renforts	X	X	X	X	X
Lubrifiants, agent de démoulage	X	X	X	X	X
plastifiants			X	X	

I.7 Les polymères et l'environnement

Les matières plastiques issues de la pétrochimie sont souvent connotées négativement en ce qui concerne les impacts sur les écosystèmes et sur la santé. Ceci est renforcée par le fait que le développement de l'utilisation de ces matières est relativement récent et que pour certains ces derniers demeurent des produits de substitution moins chers donc moins nobles [17]. De même, il ne faut pas oublier que les matières plastiques jouent un rôle primordial dans la protection de l'environnement. Ils sont en compétition avec le bois dans certains domaines, de ce fait, la surexploitation des forêts est moindre [17].

I.7.1 Valorisation

La valorisation est toute opération qui conduit à la réintroduction d'un déchet dans un circuit de production d'énergie, d'une nouvelle matière ou d'un nouvel objet [23].

La valorisation énergétique représente aujourd'hui la voie de valorisation la plus importante en tonnage pour les déchets d'emballages plastiques et cela à cause du haut pouvoir calorifique des matières plastiques. Plusieurs techniques permettent une valorisation thermique. Les plus connues sont l'incinération, la pyrolyse ou la thermolyse [23].

Lors de l'incinération de ces déchets, l'énergie dégagée peut être récupérée sous forme d'électricité ou de vapeur d'eau. Par ailleurs, l'incinération des déchets d'emballages plastiques a plusieurs conséquences sur l'environnement et cela à cause des rejets nocifs tels que [9] :

- Emissions gazeuses :

Poussières, métaux lourds, gaz chlorhydrique, dioxines, ...

- Rejets solides :
Cendres volantes, mâchefers, résidus de neutralisation, ...
- Effluents liquides :
(En cas de neutralisation des fumées par voie humide).

I.7.2 Dégradation

La dégradation des polymères peut se faire par des réactions chimiques, photochimiques ou des réactions biochimiques.

A des températures élevées, environ 400°C, la chaîne du polymère se modifie jusqu'à la rupture ; cela dépend de la température et de la disponibilité en oxygène. Cette décomposition entraîne un dégagement de produits volatils, principalement des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, des composés oxygénés et parfois des composés particuliers comme le chlorure d'hydrogène dans le cas du polychlorure de vinyle ou des hydrocarbures fluorés pour les polyfluoroéthènes [24]. Pour les polyoléfines les produits issus leur de la dégradation sont résumés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : produits de dégradation des polyoléfines [24].

Matière plastique	Aux températures de mise en œuvre (150°C-300°C)	En cas de combustion
Polypropylène	<u>A partir de 200°C à 250°C</u> – Hydrocarbures aliphatiques principalement insaturés – Aldéhydes – Cétones – Acides gras volatils	– Monoxyde de carbone – Dioxyde de carbone – Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques
polyéthylène	<u>A partir de 200°C</u> – Hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés légers – Aldéhydes – Cétones – Acides gras volatils	– Monoxyde de carbone – Dioxyde de carbone – Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE ET LES HUILES VEGETALES

II.1 Introduction

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique semi-cristallin incolore et inodore, formé de chaînes linéaires qui fait partie de la famille des polyoléfines. Il possède une structure similaire à celle du polyéthylène, avec un groupement méthyle attaché sur chaque second atome de carbone du squelette constitué [25, 26, 27] :

- De motif qui est le propylène dans le cas d'un homopolymère.
- D'une alternance de motifs propylène et éthylène dans les copolymères.

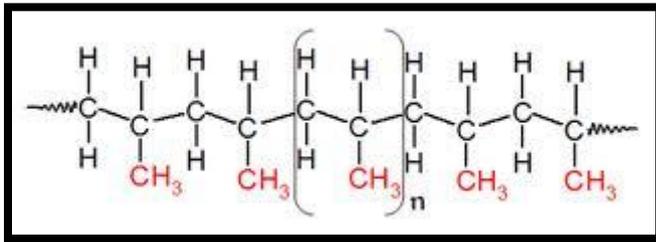


Schéma II.1 : structure chimique du polypropylène [28].

II.2 Polymérisation du propylène

La polymérisation se fait par addition polymérique du propylène $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ en présence de catalyseurs (oxydes métalliques ou catalyseur de type Ziegler-Natta).

Il existe trois types possibles de configuration spatiale du polypropylène et cela selon l'arrangement des groupements méthyles ($-\text{CH}_3$) de part et d'autre de la chaîne principale [2] :

- Atactique : le polymère est dit atactique si les groupes sont répartis de façon aléatoire le long de la chaîne ;
- Isotactique : le polymère est dit isotactique si les groupes sont toujours du même côté du plan de la chaîne ;
- Syndiotactique : le polymère est dit syndiotactique si les groupes sont répartis alternativement de part et d'autre de la chaîne.

La forme atactique est moins cristalline car moins régulière et a des propriétés peu intéressantes. Seul le polypropylène isotactique préserve de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

Le polypropylène est utilisé dans tous les domaines et précisément dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.

II.3 Catalyseurs utilisés lors de la polymérisation du propylène

L'enchaînement des motifs propylène ne se fait pas spontanément, mais nécessite la présence de catalyseurs et éventuellement de cocatalyseurs. Parmi les catalyseurs employés dans ce type de réaction on trouve les catalyseurs de Ziegler-Natta et les métallocènes [29].

Ces derniers doivent conduire à certains résultats comme [29] :

- Vitesse rapide de polymérisation ;
- Isotacticité élevée du produit ;
- Rendement élevé en polymère.

II.3.1 Catalyseur type Ziegler-Natta

Le polypropylène isotactique est principalement produit en présence des catalyseurs Ziegler-Natta. Ces catalyseurs forment un système hétérogène, ce qui rend leur étude complexe [30].

Ces systèmes catalytiques sont constitués d'un catalyseur choisi parmi les dérivés de métaux de transition (Ti, Zr, V, Co et Ni), et d'un cocatalyseur. Ce dernier est un hydrure ou un dérivé alkylé d'un élément électronégatif. Le tableau II.1 résume les systèmes catalytiques les plus utilisés lors de la polymérisation du polypropylène.

Tableau II.1 : Principaux systèmes catalytiques dans le cas du polypropylène [29].

monomère	catalyseur	cocatalyseur	polymère
propylène	TiCl ₃	AlEt ₂ Cl	Iso-propylène
	VCl ₄	AlEt ₂ Cl	Syndio-propylène
	TiCl ₃	GaEt ₃	Iso-propylène
	TiCl ₃	BeEt ₂	Iso-propylène

II.3.2 Métallocènes

Les métallocènes sont des composés organométalliques, ils permettent le contrôle de l'isotacticité qui peut atteindre 99%. Le rendement des catalyseurs métallocènes est environ 100 fois supérieur à celui des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. Le polymère est donc obtenu avec un degré de pureté très grand et il n'y a aucun rejet de catalyseurs avec les eaux usées [30].

Les catalyseurs de type Ziegler-Natta ou les métallocènes sont caractérisés par [29]:

- une grande sensibilité aux impuretés polaires (eau, alcools, composés soufrés ou carbonylés) qui agissent comme de véritables poisons ;

- la faculté d'imposer leur propre morphologie aux particules de polymère qui en dérivent.

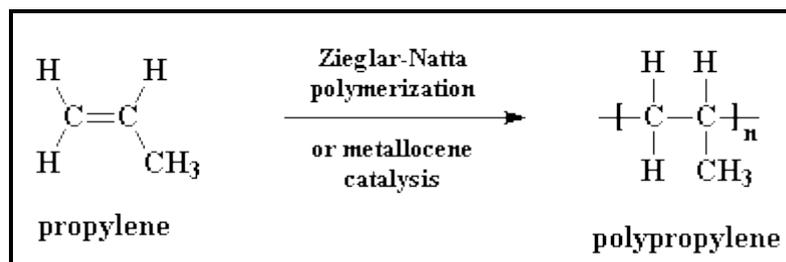


Schéma II.2 : réaction de polymérisation du propylène [31].

II.4 Monomère et pureté

Le propylène est un corps gazeux à la température ambiante, très soluble dans l'acide acétique et dans l'éther, très peu soluble dans l'eau, issu du craquage des produits pétroliers [26].

La polymérisation du propylène nécessite une grande pureté du monomère et une élimination presque totale de certains composés comme les diènes, les composés oxygénés et les chlorures [32,33].

Le tableau II.2 résume les teneurs limites de certains composés, exprimées en ppm (partie par million en masse).

Tableau II.2 : Teneurs limites de quelques composés [30].

Composé	Teneur limite (ppm)
Acétylène et alcynes	15
Oxygène	2
CO	0.5
CO ₂	5
H ₂ O	2
Soufre	1
Alcool	5-20

II.5 Procédés de polymérisation

Il existe trois sortes de procédés de polymérisation du propylène développés par l'industrie [26].

II.5.1 Polymérisation en masse

Dans ce procédé, l'amorceur est dissous directement dans le monomère et la réaction conduit à un polymère lui aussi soluble dans le monomère. Cependant, au fur et à mesure que la polymérisation avance, la viscosité augmente, ce qui rend de plus en plus difficile l'homogénéisation du milieu et l'élimination de la chaleur dégagée par la réaction. Dans le cas des polymérisations radicalaires, une augmentation de la concentration en radicaux est observée, ce qui engendre des risques d'explosion. Aussi, en pratique, les polymérisations sont stoppées avant que le taux de conversion maximal ne soit atteint [12].

II.5.2 Polymérisation en suspension

Dans cette approche, le monomère est insoluble dans le milieu dispersant. Les gouttelettes ainsi formées mesurent généralement quelques centaines de micromètres et sont partiellement stabilisées grâce aux actions combinées d'une agitation soutenue et d'un tensioactif. Dans le cas des polymérisations radicalaires classiques, l'amorceur est généralement dissous dans le monomère et sa décomposition est activée par une élévation de température [26].

II.5.3 Polymérisation en phase gazeuse

Dans ce type de polymérisation, le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide. Ce procédé de polymérisation est très utilisé dans le cas des oléfines légères [12].

II.6 Propriétés du polypropylène

II.6.1 Propriétés physiques

➤ Masse volumique

La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre. Le polypropylène a une masse volumique d'environ 904 Kg.m^{-3} , de ce fait il présente le polymère industriel le plus léger [32].

➤ Cristallinité

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin. Dans le cas des copolymères statistiques, la présence d'éthylène perturbe la cristallisation, ce qui entraîne pour ces derniers une transparence plus élevée et une brillance améliorée [25].

➤ Perméabilité

Le polypropylène est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité augmente avec la température. Elle est relativement forte aux solvants organiques mais très faible aux solutions aqueuses [25].

II.6.2 Propriétés mécaniques

➤ Rigidité

La rigidité des homopolymères est maximale tandis que celles des copolymères est inférieure, surtout dans le cas des copolymères statistiques [32].

➤ Résistance aux chocs

La résistance aux chocs des PP dépend de la masse moléculaire moyenne, de la copolymérisation, de l'orientation et de la présence de charges. Les copolymères ont une résistance au choc supérieure à celle des homopolymères [25].

II.6.3 Propriétés électriques

Le PP est un polymère non polaire. En conséquence, c'est un très bon isolant électrique quelles que soient sa cristallinité et sa masse molaire [32].

II.6.4 Propriétés chimiques

➤ Résistance chimique

Le PP peut être attaqué par des acides minéraux (acide nitrique, acide sulfurique) et cela à des températures supérieures à 60°C ou par des composés organiques (le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthylène, l'acétate de butyle) à température ambiante [32].

➤ Oxydation

Le PP est très sensible à l'oxydation. Pour cela il faut lui adjoindre des agents antioxydants. Et comme le cuivre est un catalyseur d'oxydation, il faut éviter la présence de ce dernier [32].

➤ Résistance aux ultraviolets

Le PP est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques des objets fabriqués. Pour cela, lors de la fabrication, des stabilisants anti-UV sont ajoutés [32].

Le tableau II.3 résume les principaux avantages et inconvénients du polypropylène

Tableau II.3 : Avantages et inconvénients du polypropylène [25].

avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ★ faible densité ★ rigidité élevé ★ excellente résistance chimique ★ très faible perméabilité à l'eau et à la vapeur d'eau ★ possibilité de stérilisation jusqu'à 135°C ★ bonne transparence et brillant de surface 	<ul style="list-style-type: none"> ★ collage très difficile ★ sensibilité aux UV ★ perméabilité aux gaz ★ soudage à haute fréquence impossible

II.7 Principaux migrants et produits de dégradation

La migration concerne tous les emballages et des milliers de substances. Le plus souvent les adjuvants sont la classe principale de migrants potentiels car ils ne sont pas liés à la maille du polymère [4]. Parmi les substances migrantes on trouve aussi les produits de dégradation. Le tableau II.4 résume les principaux aditifs et composés de dégradation dans le cas des polyoléfines.

Tableau II.4: Principaux additifs, monomères et produits de dégradation dans le cas des polyoléfines [4].

polymère	Additifs et monomères	Produits de dégradation
polyoléfines	<ul style="list-style-type: none"> -Alcanes, alcènes, aldéhydes, -2,4-di-tert-butylphénol, -Irganox1010, 1076, Irgafox, -érucamide, -glycérolmonostéarate 	<ul style="list-style-type: none"> -aldéhydes -cétones -alcools -acides

II.8 Huiles végétales

Les huiles et graisses végétales jouent un rôle important dans l'alimentation ; Elles sont consommées directement sous formes raffinée ou vierge, ou bien indirectement via de nombreux produit de l'industrie alimentaire [34]. Parmi ces huiles, on trouve l'huile d'olive et l'huile de tournesol.

II.8.1 Paramètres physico-chimiques des huiles

- Masse volumique

Représente la masse d'huile sur son volume à une température donnée [35].

- Indice d'acide

Représente la quantité d'acides gras libre. Ces acides sont responsables d'une plus grande facilité au rancissement [36].

- Indice d'iode

Il correspond au nombre de grammes d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100g de matière grasse [35]. Ce dernier permet de déterminer le degré d'insaturation d'un acide gras.

- Indice de saponification

C'est la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras [37].

- 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. La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras montre son altération par oxydation. Cet indice est défini par le nombre de milliéquivalent d'oxygène par kilogramme de corps gras [35,38].

II.8.2 Oxydation des corps gras

L'oxydation des corps gras est un phénomène purement chimique très complexe, mettant en jeu des réactions radicalaires qui nécessitent la présence de l'oxygène atmosphérique. Les premiers produits formés par attaque de l'oxygène activée sur les doubles liaisons des chaînes d'acides gras sont des composés peroxydés instables, les hydroperoxydes, dont la structure va dépendre de la nature des acides gras attaqués [36,39].

Ce phénomène d'oxydation est influencé par plusieurs facteurs, parmi eux on cite [39] :

- la nature des lipides et en particulier des acides gras ;
- la température ;
- la présence de lumière, en particulier d'UV ;
- la teneur en éléments traces pro-oxydants (métaux) ;
- la présence de molécules dites « antioxydantes » (ou antioxygènes) ;
- la présence d'autres produits à effet ralentisseur (chélateurs de métaux, absorbeurs d'oxygène...) ou accélérateurs (pigments).

Le calcul des indices de peroxyde, d'acide et d'iode nous donne une idée sur l'état d'oxydation du corps gras.

II.8.3 Huile d'olive

II.8.3.1 Définition

D'après la législation européenne, on définit trois types d'huiles d'olive (vierge, raffinée, grignon) [40] :

- Huile d'olive vierge

L'huile d'olive vierge est de l'huile obtenue à partir du fruit de l'olivier par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques, dans des conditions thermiques notamment, n'entraînant pas l'altération de l'huile. Elle est propre à la consommation à l'état naturel.

- Huile d'olive raffinée

L'huile d'olive raffinée est une l'huile obtenue à partir d'huile d'olive vierge, que son acidité et/ou ses caractéristiques organoleptiques rendent impropre à la consommation à l'état naturel, par des techniques de raffinage n'entraînant aucune altération de la structure glycéridique initiale.

- Huile de grignon d'olive raffinée

L'huile de grignons d'olive raffinée est de l'huile obtenue à partir de "grignons d'olive" au moyen d'un procédé d'extraction par solvants et rendue comestible par des techniques de raffinage n'entraînant aucune altération de la structure glycéridique initiale.

II.8.3.2 Composition

L'huile d'olive est essentiellement constituée d'acide oléique monoinsaturé, un faible pourcentage d'acides gras saturés et un pourcentage acceptable d'acides gras polyinsaturés [41].

Les limites de variabilité de la teneur des principaux acides gras de l'huile d'olive exprimée en % des acides gras totaux sont les suivantes [41] :

- Acide palmitique : 7,5 - 20
- Acide palmitoléique : 0.3 - 3.5
- Acide stéarique : 0,5 - 5,0
- Acide oléique : 55 – 83
- Acide linoléique : 3,5- 21
- Acide linoléique : < 1

II.8.4 Huile de tournesol

L'huile de tournesol est une huile végétale fabriquée à partir des grains de tournesol, composée essentiellement de triglycérides dont la composition en acide gras de ces derniers est la suivante [42] :

- 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.

II.8.5 Margarine et composition

La margarine est un corps gras constituée par l'émulsion d'une phase aqueuse dans une phase grasse qui représente 82 % du produit final. Elle comprend, selon les cas, des huiles ou des graisses végétales et animales, l'eau potable et/ou le lait, les additifs et des auxiliaires de fabrication. Le type d'huile ou de graisse entrant dans la composition d'une margarine est très variable et les caractéristiques nutritionnelles du produit final en dépendent [43,44]

La composition moyenne des margarines est la suivante [43] :

- Matière grasse : 80 %
- Eau ou lait : 18 %
- Additifs et produits auxiliaires : 2 %

Les margarines d'origine exclusivement végétale sont composées d'un mélange d'huiles diverses hydrogénées en partie. Les margarines faites exclusivement avec de l'huile de tournesol ou de maïs sont de plus en plus présentes sur le marché. Elles ont les caractéristiques nutritionnelles des huiles avec lesquelles elles sont fabriquées. Leur teneur en acides gras polyinsaturés est cependant inférieure à celle des huiles du même nom du fait de l'hydrogénation qu'elles ont subie au cours de la fabrication [43,44].

La margarine passe par plusieurs étapes au cours de sa fabrication jusqu'à son conditionnement dans des emballages qui doivent respecter la réglementation relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires. Les plus grandes étapes de fabrication de la margarine se résument dans le schéma II.3

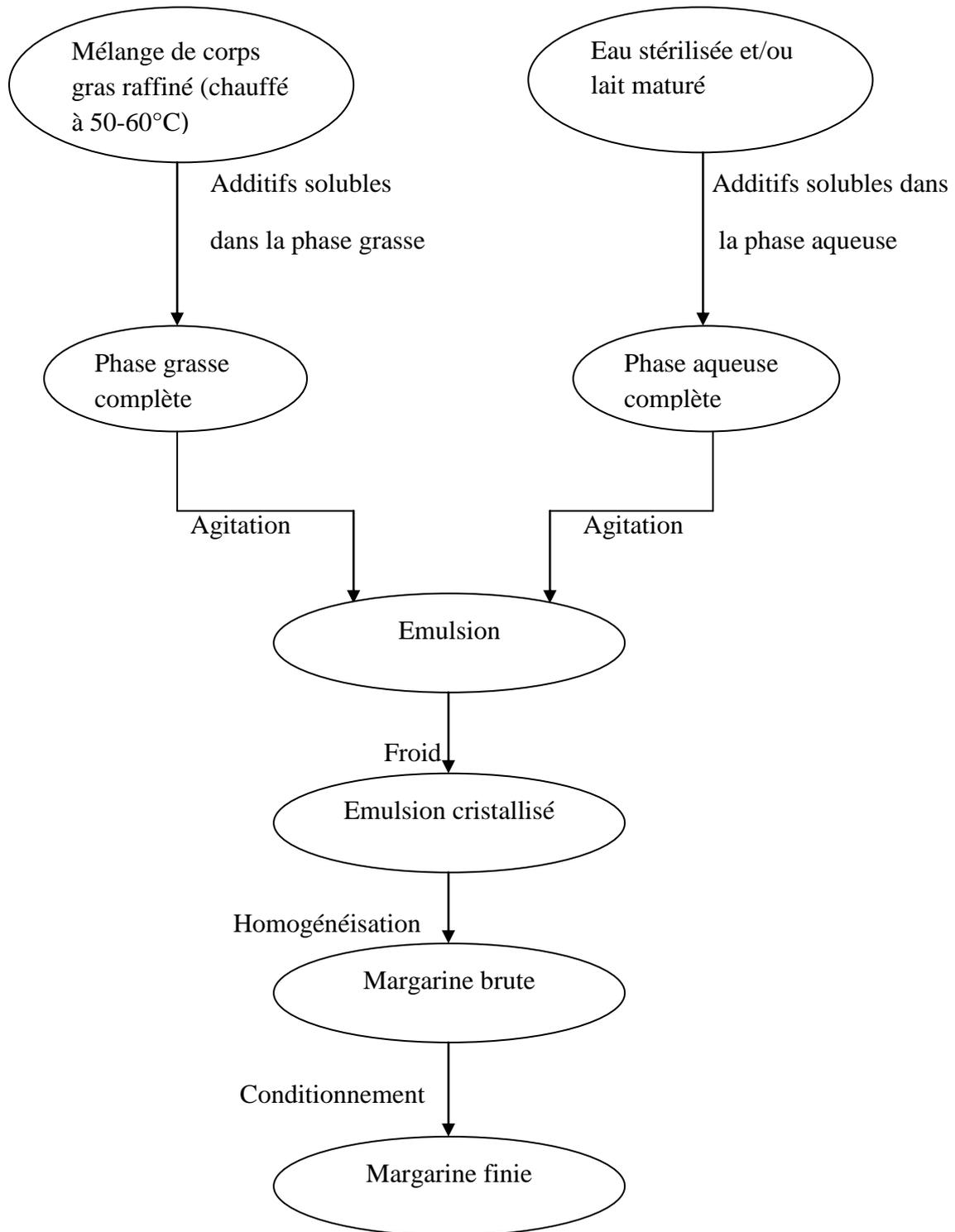


Schéma II.3 : principe de fabrication de la margarine [44].

CHAPITRE III

INTERACTIONS CONTENU/CONTENANT

III.1 Introduction

L'emballage thermoplastique épouse le quotidien, sa multiplicité lui permet d'être présent dans tous les secteurs de l'industrie. Au cours des dernières années, ces emballages ont pris un essor considérable. Ces matériaux thermoplastiques présentent l'avantage d'être peu coûteux, légers, résistants aux chocs et faciles à mettre en œuvre. Ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permet d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques [3].

Les plastiques ont acquis une place importante dans le secteur alimentaire: les produits laitiers, l'épicerie, les viandes et poissons, les boissons sont maintenant couramment conditionnés dans des emballages en plastique. La figure III.1 résume les principaux polymères utilisés dans l'emballage alimentaire [45].

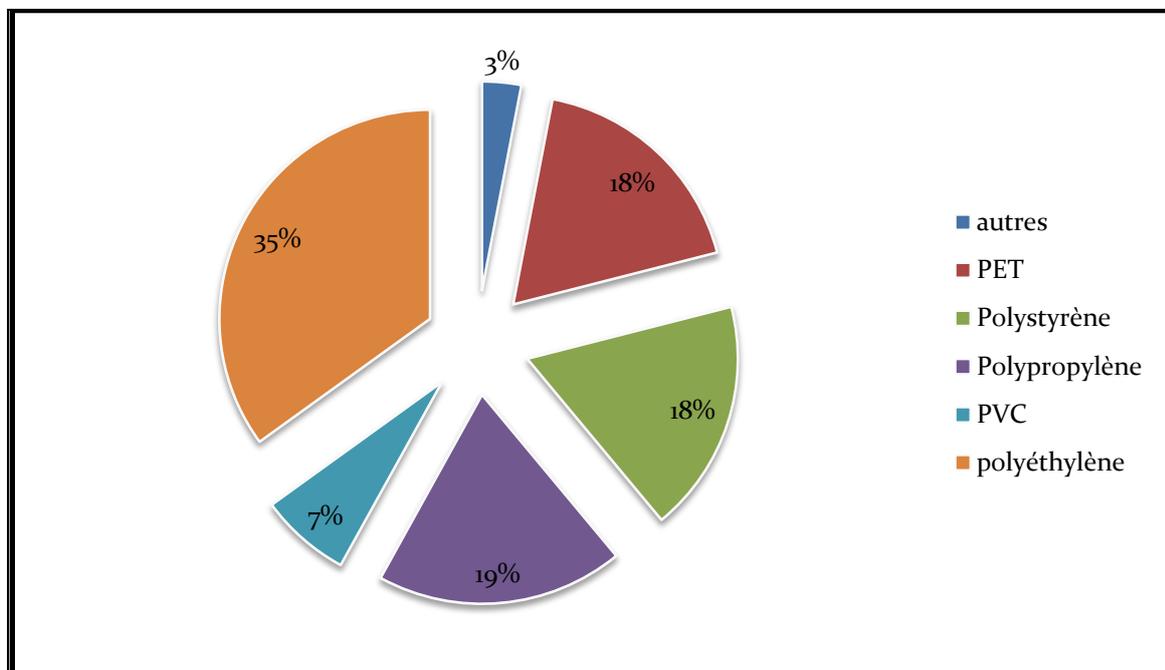


Figure III.1 : Principaux polymères utilisés dans les emballages alimentaires [7].

III.2 Critères d'utilisation des emballages

Pour qu'un plastique soit utilisé comme emballage alimentaire, il doit satisfaire certains critères. Parmi ces derniers on cite [46] :

- Conditionnement qui maintient le produit en bon état et cela résulte des propriétés physiques et chimiques du contenant ;
- Un poids et un volume optimisé pour faciliter la manutention et le stockage ;
- satisfaction des impératifs écologiques (recyclage, dégradation et valorisation).
- adéquation du prix de revient ;

- conservation des propriétés organoleptiques des produits ;
- protection des aliments des agressions extérieures ;
- résistance aux conditions de température extrêmes d'utilisation ;
- présentation d'une qualité hygiénique adaptée aux exigences de sécurité alimentaire.

III.3 Interactions contenu/contenant

Le matériau au contact de l'aliment doit assurer sa protection et sa conservation, sans modifier ses caractéristiques organoleptiques ou physico-chimiques et sans altérer des défauts de qualité sur le plan toxicologique: c'est le principe d'inertie qui dépend en particulier des interactions contenu/contenant. Ce dernier doit être vérifié par des essais de migration (globale et spécifique) [47].

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage et l'aliment qu'il contient. Lorsqu'un produit est mis au contact d'un matériau thermoplastique, des transferts de molécules se produisent [46]:

- Du matériau vers le produit : c'est le phénomène de **migration**.
- Du produit vers le matériau : c'est le phénomène de **sorption**.
- Du produit vers le milieu extérieur : c'est le phénomène de **perméation**.

III.3.1 Migration

La fabrication des emballages thermoplastiques nécessite la présence de certains additifs. Ces additifs ont tendance à diffuser hors de l'emballage (contenant) et à se retrouver dans l'aliment (contenu). Mais il n'y a pas que les additifs qui peuvent migrer on trouve aussi [5,47] :

- Les monomères résiduels.
- les oligomères qui proviennent d'une polymérisation incomplète.
- les adjuvants utilisés lors de la fabrication de l'emballage.
- Les produits issus de la dégradation du polymère ou de ses additifs sous l'action de la lumière, de l'oxydation ...etc.

De ce fait, la réglementation européenne a mis en évidence des directives qui limitent le taux de migration de certaines substances et interdisent l'utilisation d'autres substances qui sont toxiques.

La migration consiste en un transfert des produits constituant l'emballage thermoplastique vers le produit conditionné. Elle désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en mg/kg d'aliment ou en mg.dm⁻² de surface en contact avec l'emballage [48].

On envisage deux notions de migrations [48]:

- La 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. Sa limite de migration est fixée à 60 mg.kg⁻¹ d'aliment ou 10 mg.dm⁻² de matériau en contact avec l'aliment.

- 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 [48].

III.3.2 Sorption

Le phénomène de sorption décrit le processus de pénétration et de dispersion des diffusants dans la matrice polymériques [2].

La sorption de matière grasse sur le polymère permet de le gonfler donc modifier sa structure et de diminuer sa rigidité [49].

III.3.3 Perméabilité

La perméabilité consiste en la diffusion de certains composés de l'aliment ou du milieu extérieur (vapeur, gaz, composés organiques volatils) d'une zone où le composé est à une certaine concentration vers une zone où la concentration est plus faible. Ceci peut conduire à une détérioration physique ou chimique de l'aliment. Les propriétés de perméabilité dépendent des caractéristiques du polymère (résine) et de la substance migrante ainsi que de la température du milieu [2,49].

Ces différentes interactions sont schématisées dans la figure III.2.

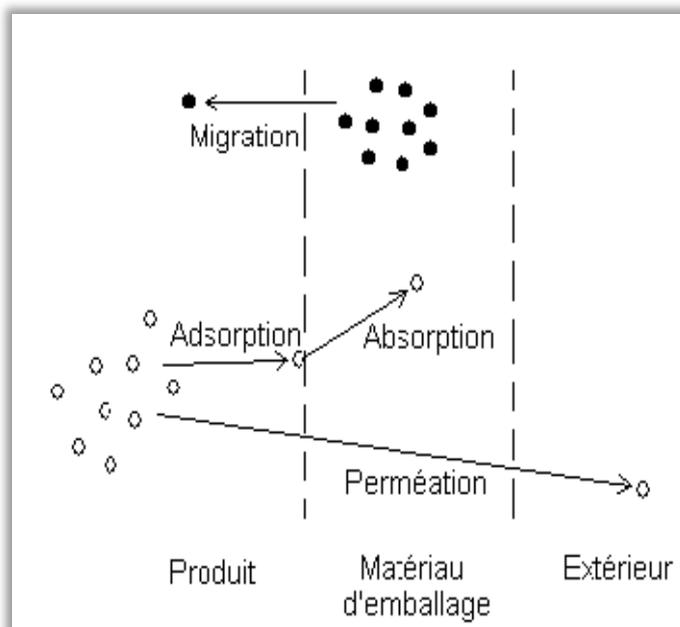


Figure III.2 : Principales interactions contenu/contenant [50].

III.4 Evaluation de la migration et réglementation

III.4.1 Les tests de migration

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 93/8/CEE et 97/48/CEE précise les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être effectués. Pour cela, des liquides simulant les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions de tests (temps de contact et températures) sont normalisées.

III.4.1.1 Milieu simulateur

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 qui sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE) [51].

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 modifiée par la directive 2007/19/CE	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 modifiée par la directive 2007/19/CE	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 modifiée par la directive 2007/19/CE	Huile d'olive raffinée ou autres d'aliments gras simulateurs	Simulateur D
Aliments secs		Néant	Néant

III.4.1.2 Conditions de contact

Les conditions de contact sont regroupées dans les tableaux III.2 et III.3 selon la température et la durée de contact.

Tableau III.2 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires [51].

Durée de contact	Durée de l'essai
$t \leq 0,5h$	0,5 h
$0,5 h < t \leq 1h$	1 h
$1 < t \leq 2h$	2 h
$2h < t \leq 4 h$	4 h
$4h < t \leq 24 h$	24 h
$t > 24h$	10 j

Tableau III.3 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires [51].

Température de contact	Température d'essai
$T < 5^{\circ}C$	$5^{\circ}C$
$5^{\circ}C < T \leq 20^{\circ}C$	$20^{\circ}C$
$20^{\circ}C < T \leq 40^{\circ}C$	$40^{\circ}C$
$40^{\circ}C < T \leq 70^{\circ}C$	$70^{\circ}C$
$70^{\circ}C < T \leq 100^{\circ}C$	$100^{\circ}C$
$100^{\circ}C < T \leq 121^{\circ}C$	$121^{\circ}C$
$121 < T \leq 130^{\circ}C$	$130^{\circ}C$
$130^{\circ}C < T \leq 150^{\circ}C$	$150^{\circ}C$
$T > 150^{\circ}C$	$175^{\circ}C$

III.5 Facteurs influençant les transferts

Le transfert de particules de part et d'autre de l'emballage est influencé par plusieurs facteurs, tels que les conditions de contact, les paramètres structuraux de la molécule diffusante et sa concentration ainsi que la morphologie du polymère.

III.5.1 Conditions de contact :

La migration augmente avec la durée de contact, la température de stockage et l'agitation [5].

III.5.1 Influence de la forme et de la structure du diffusant

La forme de la molécule diffusante influence fortement sa diffusion dans le polymère. Ainsi, pour un même volume moléculaire, les molécules linéaires diffusent plus vite que celles qui présentent des ramifications, elles-mêmes diffusent plus rapidement que celles de forme sphérique [52].

III.5.2 Influence de la morphologie du polymère

Les zones cristallines sont beaucoup plus denses que les zones amorphes. Elles sont donc pratiquement imperméables. Ainsi, la diffusion se produit principalement dans les régions amorphes du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques. Ces mouvements microbrowniens peuvent avoir comme conséquence la formation de trous pendant que les chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres. Ces espaces deviennent des sites actifs pour les molécules diffusantes, qui viennent s'y loger [2,53].

III.6 Conséquence des phénomènes de migration

L'étude de ces phénomènes a montré plusieurs conséquences sur le système matériau/produit, parmi lesquelles [2,53] :

- ✓ un changement de la cristallinité et un jaunissement du polymère ;
- ✓ une perte de résistance mécanique de l'emballage observée par une augmentation du « Stress Cracking » ;
- ✓ un gonflement de l'emballage ;
- ✓ Une diminution de l'intensité de composants aromatiques et de l'odorat ;

Une augmentation de la perméabilité aux gaz due à une plastification Cette plastification peut entraîner un changement de la cristallinité et modifier la transparence du polymère.

CHAPITRE IV

TECHNIQUES D'ANALYSES

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des techniques d'analyses physiques utilisées afin de déterminer les principaux migrants.

IV.2 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Cette méthode permet le dosage d'une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de trace (quelques mg.L^{-1}) [54].

IV.2.1 Principe

Un atome à son état fondamental (E_0) peut passer à son état excité (E_1) en lui fournissant un quantum d'énergie au moyen d'un photon, l'énergie de ce photon doit être égale à la différence d'énergie de l'atome entre son état fondamental et son état excité [55].

- $|E_1 - E_0| = h\nu$

h : constante de Planck ($6,626\ 0755\ 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$)

ν : fréquence de l'onde lumineuse en s^{-1}

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur ce principe mais à condition que l'échantillon soit à l'état gazeux. (et donc les éléments sont séparés entre eux) et que l'absorbance obéisse à une loi similaire à celle de Beer-Lambert et cela pour un rayonnement monochromatique [55].

IV.2.2 Appareillage

Un spectromètre est essentiellement constitué de [55]:

➤ **Source de lumière**

Elle sert à produire une radiation lumineuse à une longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser. On utilise généralement comme source de radiation, une lampe à cathode creuse. La différence de potentiel (de 100 à 400V) appliquée entre l'anode et la cathode provoquera une décharge entre ces dernières, cette décharge va être concentrée sur la cathode et elle va émettre des électrons hautement énergétiques qui vont ioniser les atomes du gaz. Ces ions vont bombarder la cathode en arrachant à celle-ci des atomes. De ce fait, ces atomes sont excités et on aura émission atomique de l'élément constituant la cathode [55].

➤ **Atomiseur**

Il représente la cellule d'absorption. Son rôle est de produire des atomes qui doivent se trouver à l'état fondamental. Il existe deux types d'atomiseurs [54].

- Flamme : permet de nébuliser la solution à analyser grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution, entrainé dans la flamme par les gaz qui l'alimentent [54].
- Four graphite : c'est un four électrothermique qui permet l'atomisation complète de l'échantillon.

➤ **Monochromateur**

Il permet d'éliminer toute sorte de lumière ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille [55].

➤ **Détecteur**

Il est situé à la sortie de l'appareil, permet de mesurer l'intensité lumineuse nécessaire au calcul des absorbances [55].

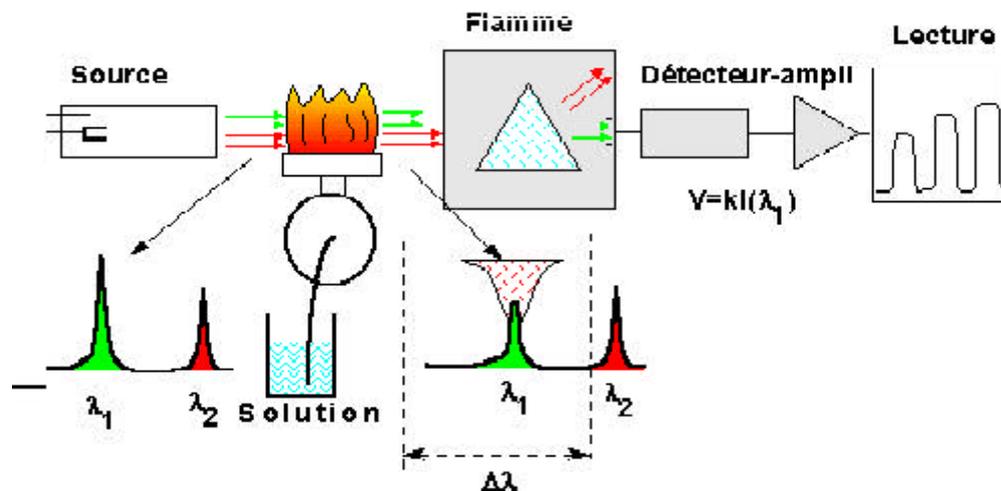


Figure IV.1: Schéma de principe du spectromètre d'absorption atomique [56].

IV.3 Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle permet l'analyse en phase gazeuse, liquide ou solide. via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. On peut effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, ceci nous donne des informations plus détaillées sur la structure chimique des macromolécules y compris les polymères ainsi que les interactions [57,58].

IV.3.1 Principe

Lorsque la longueur d'onde apportée par un faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité de lumière réfléchi ou transmise diminuera [59]. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}

correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Or il existe deux types de vibrations [59]:

- Vibration d'élongation : correspond à l'étirement de la liaison A-B
- Vibration de déformation (flexion): correspond à la variation d'un angle de valence

IV.3.2 Appareillage

➤ Source de rayonnement infrarouge :

Constituée d'un filament de Nernst (composé d'oxyde de zirconium essentiellement) ou d'un Globar (bâtonnet de carbure de silicium)

➤ Détecteur :

les plus utilisés sont les détecteurs thermiques.

➤ Interféromètre :

Cet instrument permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de Michelson utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe. Ces deux faisceaux se recombinent sur la séparatrice et sont réfléchis sur le détecteur. 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. [57,58,60]

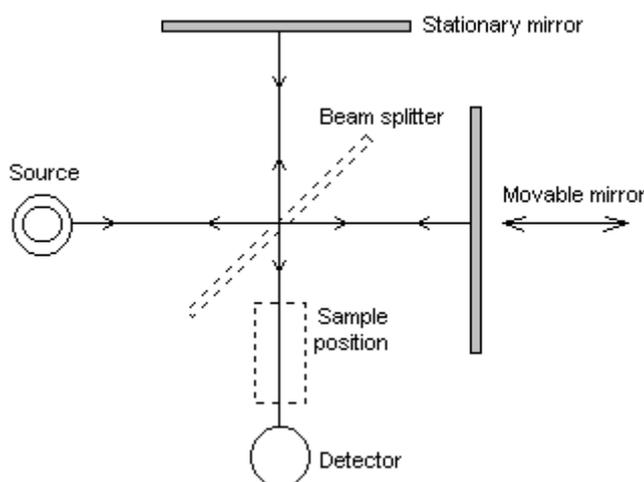


Figure IV.2 : Interféromètre de Michelson [61].

IV.4 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie est une technique de séparation des constituants d'un mélange dans le but d'identifier ou de doser certains constituants du mélange [62].

IV.4.1 Principe

En chromatographie en phase gazeuse, l'échantillon est vaporisé et injecté au sommet de la colonne. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. [63] Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont détectés par un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics [63].

IV.4.2 Appareillage

Un appareil de chromatographie en phase gazeuse est composé de [62]:

➤ **Une chambre d'injection** :

La chambre d'injection est un compartiment placé entre la bonbonne du gaz vecteur et le four principal contenant la colonne. Elle est munie d'éléments pouvant chauffer le compartiment à des températures très élevées.

L'injection des échantillons se fait à l'aide d'une seringue graduée en microlitres qui est introduite dans la chambre à travers une rondelle en caoutchouc. À cause de la température élevée dans le compartiment, les composés passent instantanément à l'état vapeur et sont poussés par le gaz vecteur vers la colonne chromatographique.

➤ **Un four** :

Le four est un compartiment, placé entre la chambre d'injection et le détecteur, qui contient la colonne chromatographique. Il est muni d'éléments chauffants pouvant contrôler la température du four avec une très grande précision.

➤ **Une colonne** :

Les colonnes sont des tubes de 4 à 6 mm de diamètre, en acier inoxydable, en cuivre ou en verre. Leur longueur varie habituellement de 1 à 4 mètres. Elles sont repliées en U ou en hélice pour en diminuer l'encombrement dans le four. Le remplissage de la colonne est fait d'un matériau solide pour la chromatographie par adsorption ou d'un liquide fixé sur un support solide pour la chromatographie par partition.

➤ Un détecteur :

Le détecteur du chromatographe à gaz est situé dans un compartiment immédiatement à la sortie de la colonne. Son rôle est de détecter les composés à la sortie de la colonne et de transmettre l'information sous forme d'un signal électrique à l'enregistreur.

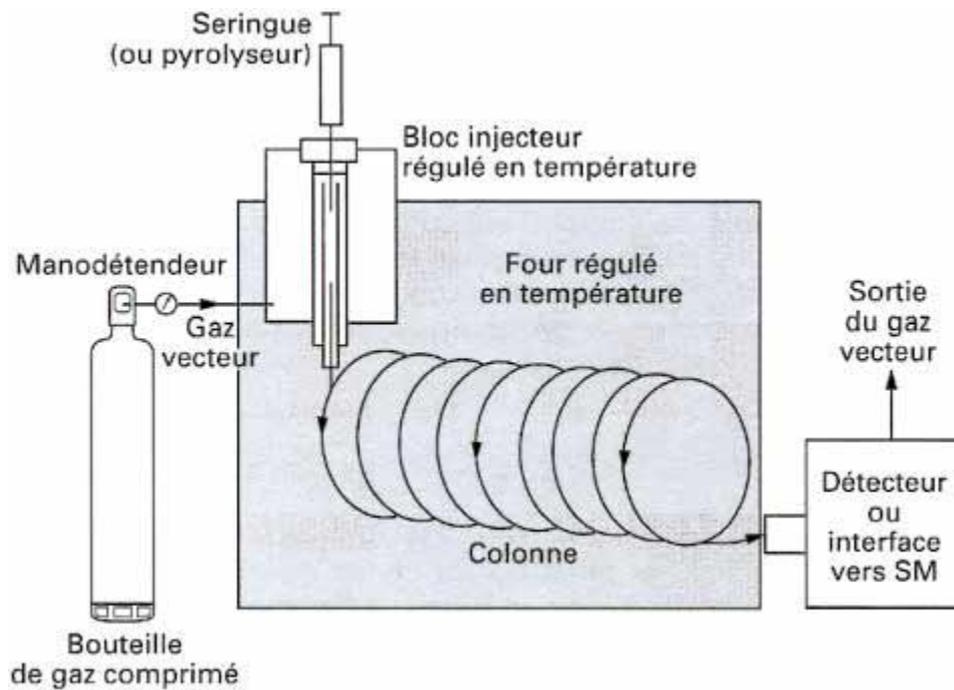


Figure VI.4 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse [63].

CHAPITRE V

PRODUITS UTILISES ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

V.I Produits utilisés

- Barquette du produit Matina

Les barquettes de Matina fabriquées en Polypropylène PPC 11712 au niveau de complexe CEVITAL.



Figure V.1 : Barquette de margarine (MATINA)

Le tableau V.1 résume les différentes caractéristiques du polypropylène.

Tableau V.1 : caractéristiques du polypropylène [64].

Caractéristique	Unité	Valeur
Point de fusion	°C	165
Indice de fluidité	$\text{g} \cdot 10^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$	55
Resistance à la traction	MPa	25
Module de traction	MPa	1400
Module de flexion	MPa	1300
densité	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0,905

- Composition de la margarine (Matina)

Beurre concentré, huiles végétales (huile de tournesol, de soja et de palme), eau, babeurre, sel, arôme de beurre, sorbate de potassium (E220), acide sorbique (E200), acide lactique (E270), émulsifiant (E471), antioxydant (E307), beta carotène (E160 a 'ii'), vitamines A, D, E [65].

- Caractéristiques de l'huile de tournesol et de l'huile d'olive

Le tableau V.2 résume les principales caractéristiques de l'huile d'olive et de l'huile de tournesol.

Tableau V.2 : Caractéristiques physico-chimique de l'huile d'olive et de l'huile de tournesol.

Propriétés physico-chimiques	Huile d'olive	Huile de tournesol
Indice de peroxyde	3,4	1,6
Indice d'acide	0,7	0,4
Indice d'iode	82	125
Indice de saponification	192	190
Densité	0,91	0,92

V.2 Mode opératoire des essais de migration

Les essais de migration sont effectués à partir des éprouvettes en PP (avec colorant et sans colorant) découpé à l'aide d'un moule en acier. Les pastilles ainsi découpé ont un diamètre de 22mm.

Les essais de migration ont porté sur une durée de 12 jours avec agitation à une température de 20°C et de 40°C afin de pouvoir étudier l'effet de la température sur le phénomène de migration.

La cellule de migration en verre contient 12 pastilles insérées dans une tige en acier inoxydable séparées par des bagues en verre, ces derniers sont immergés dans 120ml de milieu simulateur à savoir :

- huile de tournesol
- huile d'olive

Un prélèvement d'une pastille et de 10ml du milieu simulateur est effectué chaque jour. Après chaque prélèvement, les pastilles sont essuyées puis pesées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0,0001 mg ; Ce qui va nous permettre de suivre la variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur. Le schéma du dispositif expérimental est illustré dans la figure V.1 :

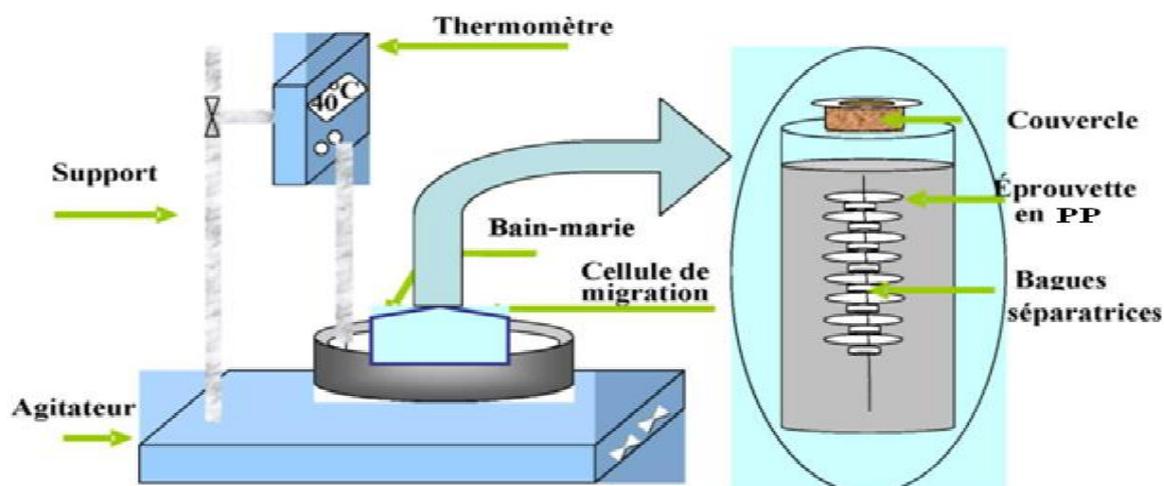


Figure V.2 : Installation expérimentale des essais de migration

➤ Variation de masse

La nature de phénomène susceptible d'avoir lieu entre les pastilles de PP et les milieux simulateurs peut être identifiée à partir des résultats de variation de masse. Pour cela, le taux de variation de masse des pastilles est suivi en fonction de temps.

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

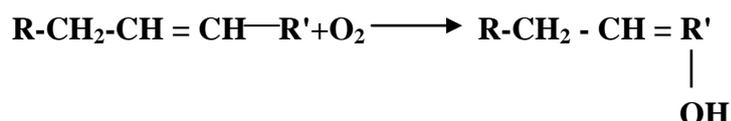
m_t : la masse de la pastille prélevé au temps t après essuyage (on continue la pesée jusqu'à la stabilisation de la masse).

m_0 : la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur.

V.3 Détermination des caractéristiques chimiques des huiles

➤ Indice de peroxyde

L'oxydation des acides gras insaturés par l'oxygène conduit à la formation de peroxyde selon la réaction suivant :



Les peroxydes ainsi formés, en présence d'iodure de potassium et en milieu acide libèrent l'iodure qui est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium. La détermination de l'indice de peroxyde selon la norme ISO 3960 [66] est décrite dans l'annexe 1.1.

➤ Indice d'iode

La détermination de l'indice d'acide correspond à une réaction d'addition des halogènes (dans ce cas l'halogène correspond à l'iode) sur les doubles liaisons des acides gras présents dans le corps gras. La méthode selon la norme ISO-3961[67] est décrite dans l'annexe 1.3.

➤ Indice d'acide/acidité

L'indice d'acide représente la masse de potasse (KOH) exprimée en milligramme, nécessaire pour neutraliser l'acidité libre contenue dans 1 gramme de matière grasse. La méthode expérimentale pour la détermination de l'acidité selon la norme ISO 660 [68] est décrite dans l'annexe 1.2.

➤ Indice de saponification

Correspond à la transformation en savon des acides gras et des triglycérides du corps gras et cela par réaction avec le potasse (KOH). La détermination de l'indice de saponification, selon la norme ISO-3961 [69] est décrite dans l'annexe 1.4.

V.4 Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration

V.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La technique FTIR est utilisée afin d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

Matériel utilisé

L'appareil utilisé pour les analyses FTIR est de marque Perkin Elmer.

Les conditions opératoires dont nos analyses ont été effectuées sont :

- Résolution : 2cm^{-1}
- Domaine : $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Mode opératoire

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée directement sur les pastilles de polypropylène selon le mode ATR.

V.4.2 Spectrométrie d'absorption atomique

La SAA a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons de PP témoins et ceux prélevés lors des essais de migration.

➤ Matériel utilisé

Le spectromètre utilisé pour l'analyse des métaux Ca, Mg, et Zn est de marque Perkin Elmer en mode flamme.

➤ Mode opératoire

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

- Peser 0,08g de la pastille dans un creuset en porcelaine ;
- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900°C pendant 2heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches ;
- Ajouter 1ml d'acide nitrique supra pur ;
- Dissoudre le résidu avec l'eau distillée et compléter avec le même solvant jusqu'à 5ml.

Un étalonnage de l'appareil s'effectue à l'aide d'une série de solutions obtenues à partir de la dilution de la solution mère.

V.4.6 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée pour analyser les types de composés présents dans notre emballage que se soit des produits de dégradation ou des additifs.

➤ Matériel utilisé

Le chromatographe utilisé est de marque GC-A 17.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Type de colonne : capillaire de marque BENTONE 34/DNP SCOT

Longueur de la colonne : 15,24 m de diamètre intérieur 0,02 m

Débit : 1ml.mn⁻¹

Température de la colonne : 90°C

Température de l'injecteur et du détecteur : 220°C

➤ Mode opératoire

Afin de pouvoir effectuer la CPG une extraction par SOXHLET a été effectuée sur les pastilles de PP en utilisant le xylène comme solvant.

Le choix du solvant est basé sur le travail effectué par Farajzadeh et al [70] qui l'ont utilisé afin d'extraire certains additifs comme l'Irganox 1010 et 1076.

• Extraction par SOXHLET

L'extracteur SOXHLET est constitué principalement de :

- Une cartouche remplie de solide ;
- Ballon qui contient le solvant (le volume du solvant est généralement $\frac{3}{4}$ du volume du ballon) ;
- Réfrigérant à eau,
- Extracteur.

Le solide (0,08g d'éprouvette) est placé dans la cartouche d'extraction. Le solvant (xylène) est introduit dans le ballon puis porté à ébullition. Ce dernier va se condenser dans le réservoir à siphon. Lorsque le solvant atteint un certain niveau, il est à nouveau renvoyé dans le ballon et évaporé une seconde fois (pour réaliser une extraction correcte d'une substance, on réalise plusieurs cycles).

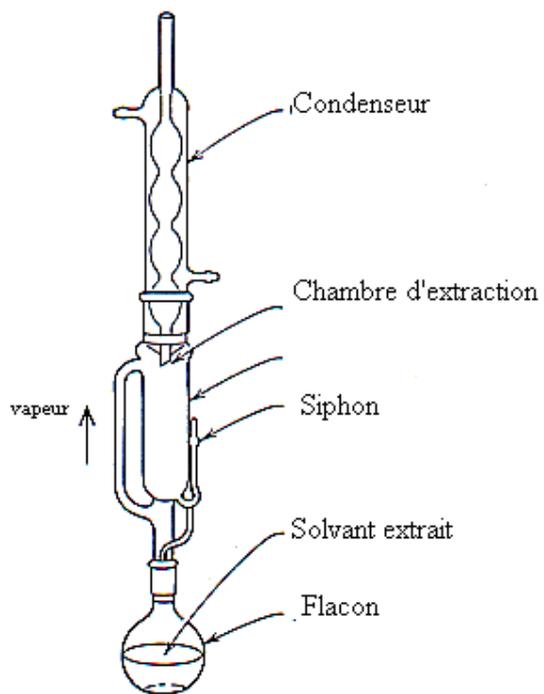


Figure V.2 : principaux éléments du SOXHLET [71].

CHAPITRE VI

ÉTUDE PRELIMINAIRE DES INTERACTIONS EMBALLAGE/MILIEU SIMULATEUR

VI.1 Introduction

Lors des essais de migration, un prélèvement de pastille est effectué chaque jour dans le cas des deux milieux simulateur (huile d'olive et huile de tournesol) pour l'emballage avec colorant et sans colorant. Après chaque prélèvement les pastilles sont essuyées puis pesées afin de pouvoir calculer le taux de variation de masse en fonction du temps de contact. Ces résultats donnent des informations sur la nature du phénomène qui se produit entre les pastilles et le milieu simulateur.

Des études préliminaires ont montré l'existence de deux phénomènes qui peuvent avoir lieu dans le cas d'interaction contenu/contenant qui sont :

- Le phénomène de sorption
- Le phénomène de migration

En effet, s'il y'a augmentation du taux de variation de masse, cela indique une pénétration du milieu simulateur dans la pastille de PP, c'est le phénomène de sorption. Par contre, s'il y a une diminution du taux de variation de masse, cela indique une perte de masse, donc migration des additifs du PP vers le milieu simulateur.

VI.2 Evolution du taux de variation de masse

Les figures VI.1 et VI.2 montrent l'évolution du taux de variation de masse dans le cas des deux milieux simulateurs, huile d'olive et huile de tournesol, respectivement, à différentes températures (20°C et 40°C) et cela pour les pastilles avec et sans colorants.

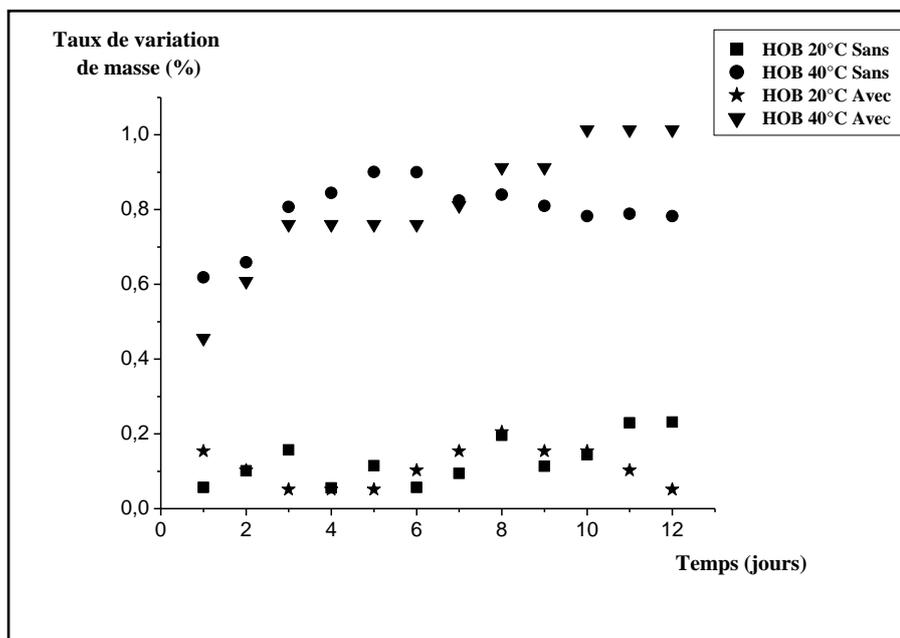


Figure VI.1 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes dans l'huile d'olive brute (HOB) avec et sans colorants en fonction du temps

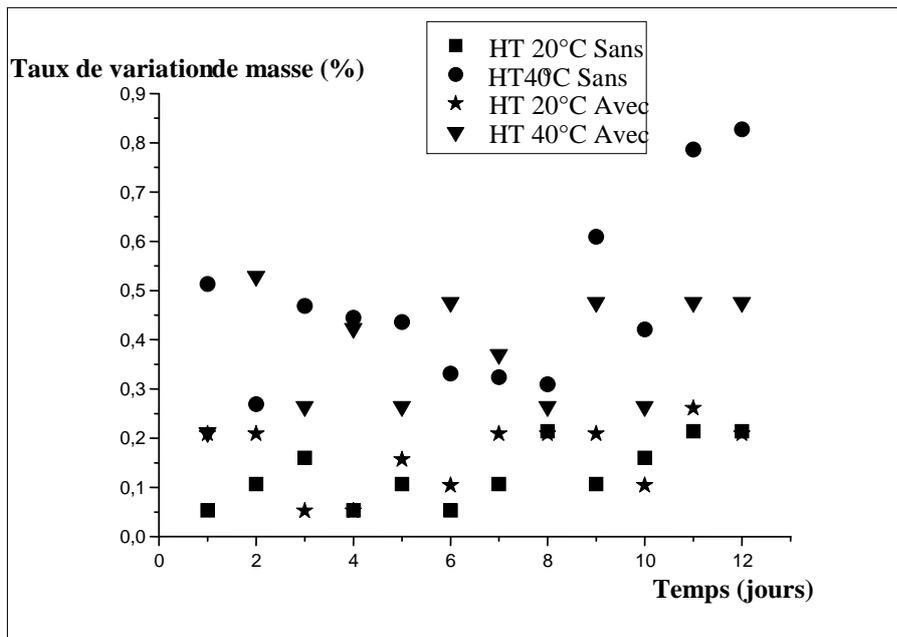


Figure VI.2 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes dans l'huile de tournesol avec et sans colorants en fonction du temps

Globalement, d'après l'allure des courbes, on remarque une augmentation de la masse des pastilles (pour le premier jour), cela indique une pénétration du milieu simulateur dans les pastilles.

- Pour les pastilles de PP sans colorant dans l'huile d'olive à 20°C

Le taux de variation de masse augmente dans les trois premiers jours ce qui signifie une pénétration du milieu simulateur (huile d'olive) dans les pastilles (sorption) ce qui provoquera un gonflement de ces dernières. Pour les jours qui suivent (du 4^{ème} jour au 9^{ème} jour) une augmentation et une diminution se produisent et donc les deux phénomènes de sorption et de migration se produisent. Après le 9^{ème} jour, une augmentation du taux de variation de masse se produit jusqu'au dernier jour et donc une sorption de certains composants du milieu simulateur vers les pastilles a eu lieu.

- Pour les pastilles de PP avec colorant dans l'huile d'olive à 20°C :

Une diminution du taux de variation de masse est produite lors des quatre premiers jours, donc une migration de certains additifs du PP vers le milieu simulateur. Après le quatrième jour, le taux de variation de masse diminue (migration) puis il augmente (sorption).

- Pour les pastilles de PP avec et sans colorant dans l'huile d'olive à 40°C :

Dans ce cas on remarque une prédominance du phénomène de sorption durant les 10 premiers jours car on a une augmentation du taux de variation de masse, puis à partir du

Chapitre VI Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

dixième jour nous observons une stabilisation du taux de variation de masse ce qui indique qu'un équilibre s'établit entre le phénomène de sorption et celui de la migration.

- Pour les pastilles de PP avec et sans colorant dans l'huile de tournesol à 20°C et 40°C :

Dans le cas de l'huile de tournesol, le taux de variation de masse augmente et diminue au cours des 12 jours, ces fluctuations indiquent la présence des deux phénomènes de sorption et de migration.

VI.3 Effet de la température sur le taux de variation de masse

Les figures VI.3 et VI.4 montrent l'effet de la température sur l'évolution du taux de variation de masse des pastilles de PP sans colorants en fonction du temps pour les deux milieux simulateurs (huile d'olive et huile de tournesol).

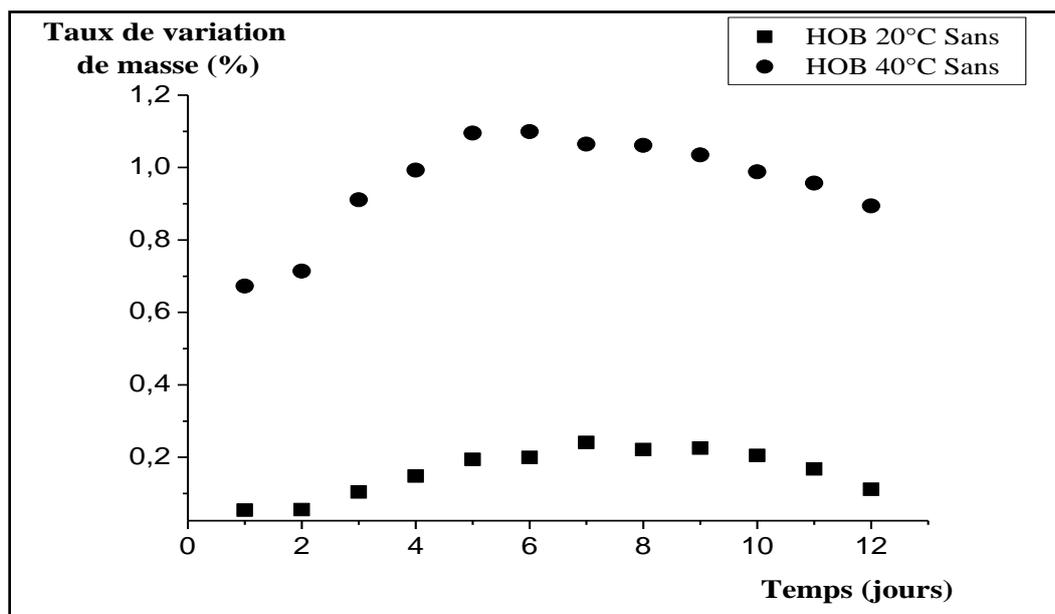


Figure VI.3 : Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants dans l'huile d'olive.

Chapitre VI Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

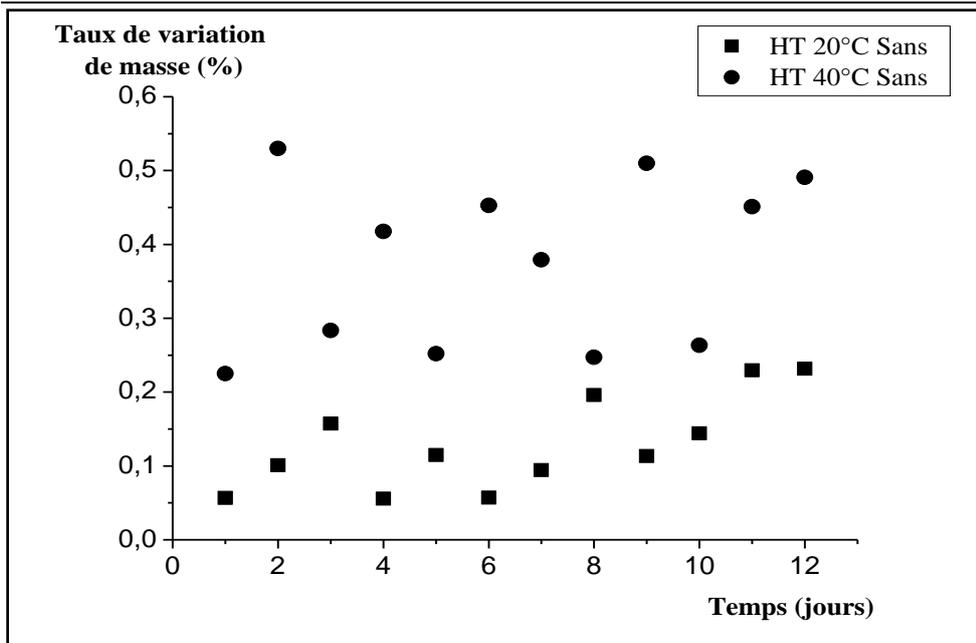


Figure VI.4 : Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants dans le cas de l'huile de tournesol.

- Pour les deux milieux simulateurs on remarque que le taux de variation de masse est plus important à 40°C qu'à 20°C et cela à cause de la température qui favorise la mobilité des molécules.

VI.4 Effet du milieu simulateur

La figure VI.5 montre l'influence du milieu simulateur sur le taux de variation de masse.

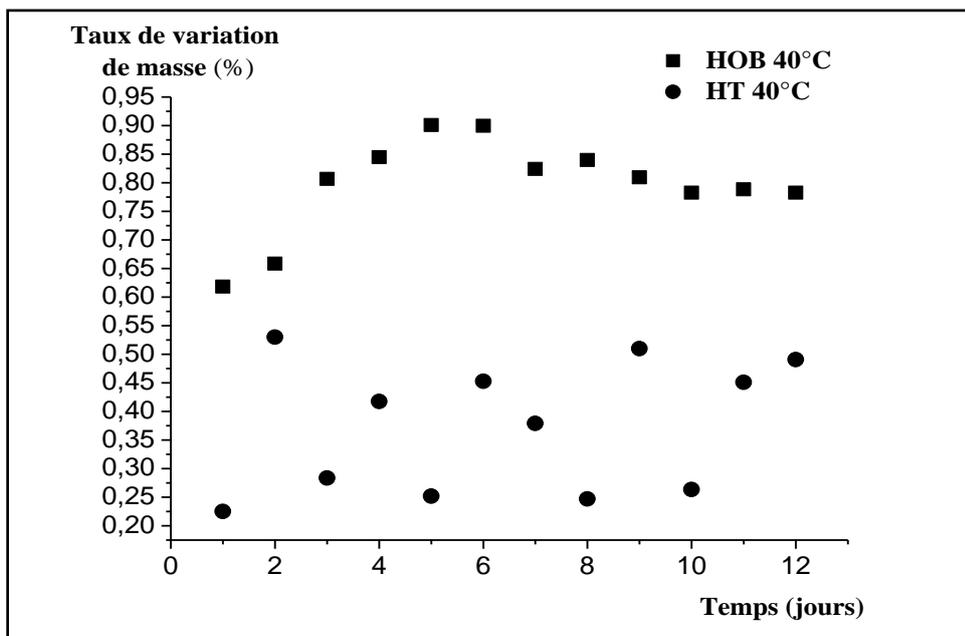


Figure VI.5 : Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de masse des éprouvettes sans colorants (40°C)

D'après l'allure des courbes représentées dans la figure VI.5, on remarque que le taux de variation de masse est plus important dans le cas de l'huile d'olive, ce qui nous mène à dire que le PP a plus d'affinité pour l'huile d'olive que pour l'huile de tournesol.

VI.5 Evolution de l'indice de peroxyde

Les matières grasses s'altèrent essentiellement par oxydation or il existe plusieurs types d'oxydation qui mettent en œuvre des mécanismes réactionnels très différents, aboutissant au rancissement. Ces mécanismes sont influencés par certains facteurs comme la chaleur, le rayonnement UV ... etc.

Afin de pouvoir suivre l'évolution de l'état d'oxydation du milieu simulateur, un suivi de l'indice de peroxyde a été fait sur les deux milieux simulateurs à différentes températures (20°C et 40°C).

La figure VI.6 montre l'évolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive en contact avec les pastilles de PP sans et avec colorant.

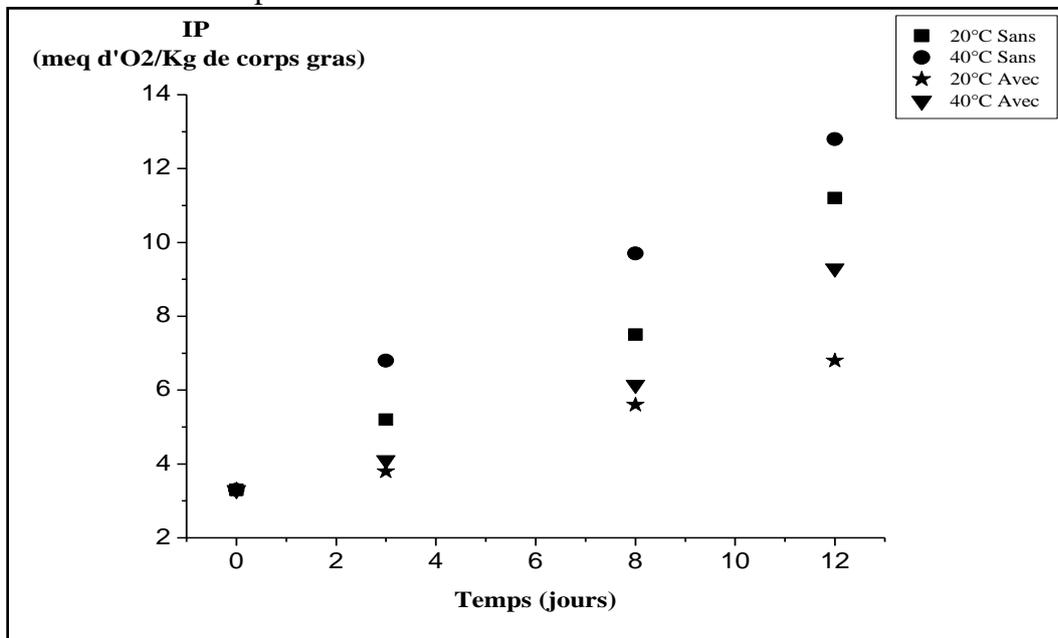


Figure VI.6 : Variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive en fonction du temps.

- D'après la figure VI.6 on remarque une augmentation de l'indice de peroxyde, cela nous ramène à faire deux suppositions :
 - ✓ Comme les peroxydes sont utilisés lors de la réaction de polymérisation, une quantité intégrée dans l'emballage peut migrer et être présente dans notre milieu simulateur.
 - ✓ La formation de peroxydes à partir des acides gras insaturés présents dans le milieu simulateur (ces acides gras insaturés font soit partie de la composition de l'huile, soit se sont des produits de migration de certains additifs de l'emballage).

Chapitre VI Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

Comme les réactions d'oxydation sont des réactions radicalaires, une fois la réaction est déclenchée une augmentation de la quantité de peroxydes formés est remarquée. C'est pour cela qu'une augmentation de l'indice de peroxyde s'est produite.

VI.5.1 Effet de la température

Les figures VI.7, VI.8 et VI.9 montrent l'influence de la température sur l'évolution de l'indice de peroxyde. Comme la température accélère l'oxydation des acides gras insaturés présents dans l'huile, les valeurs trouvées pour les essais à 40°C sont supérieures à celles obtenues à 20°C.

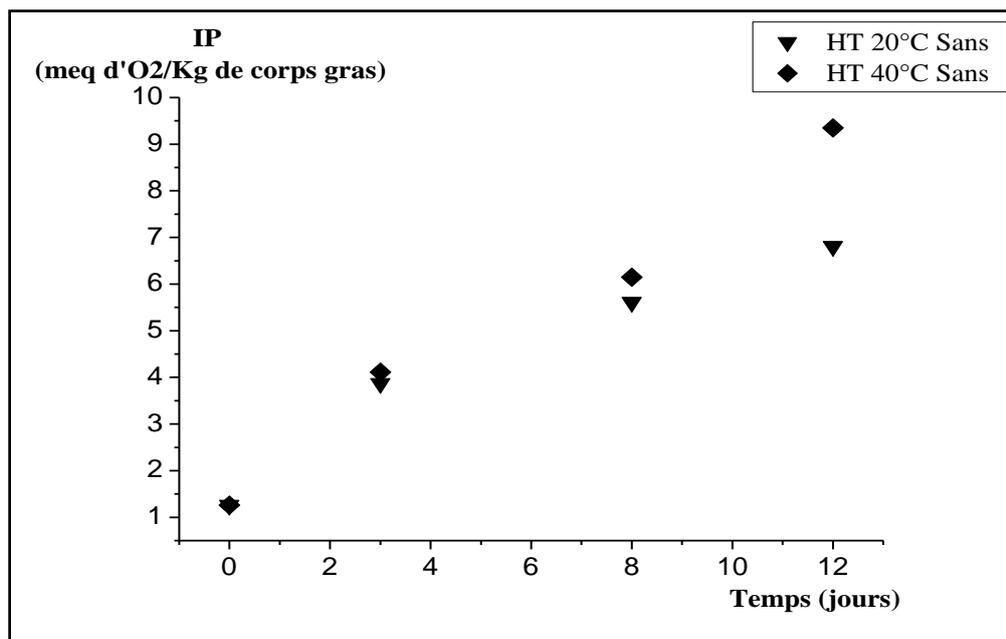


Figure VI.7 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile de tournesol au contact des pastilles de PP sans colorant.

Chapitre VI Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

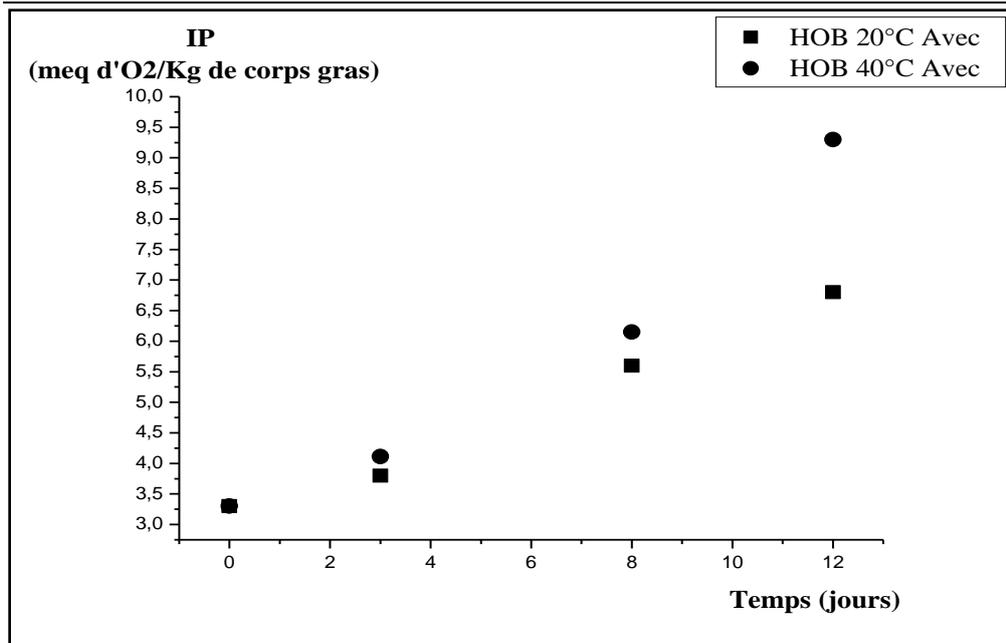


Figure VI.8 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive au contact des pastilles de PP avec colorant.

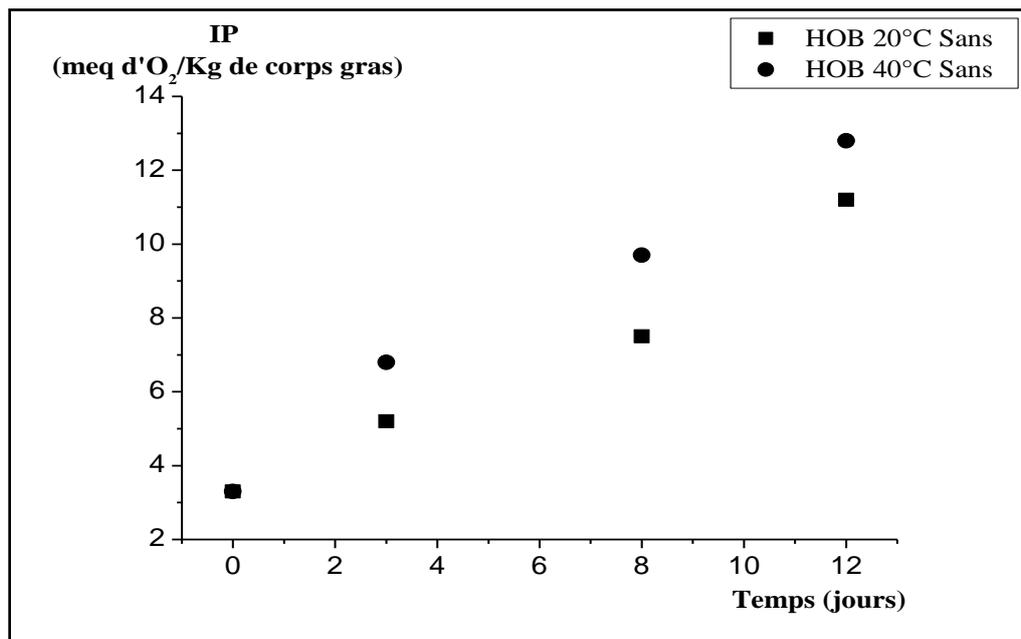


Figure VI.9 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive au contact des pastilles de PP sans colorant.

Chapitre VI Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

VI.5.2 Effet du milieu simulateur

La composition en acides gras insaturés diffère d'une huile à l'autre. Dans le cas de l'huile de tournesol et l'huile d'olive, on remarque que l'huile d'olive est plus riche en acides gras insaturés que l'huile de tournesol. La figure VI.10 montre cette différence d'insaturation et cela à partir de l'indice de peroxyde calculé.

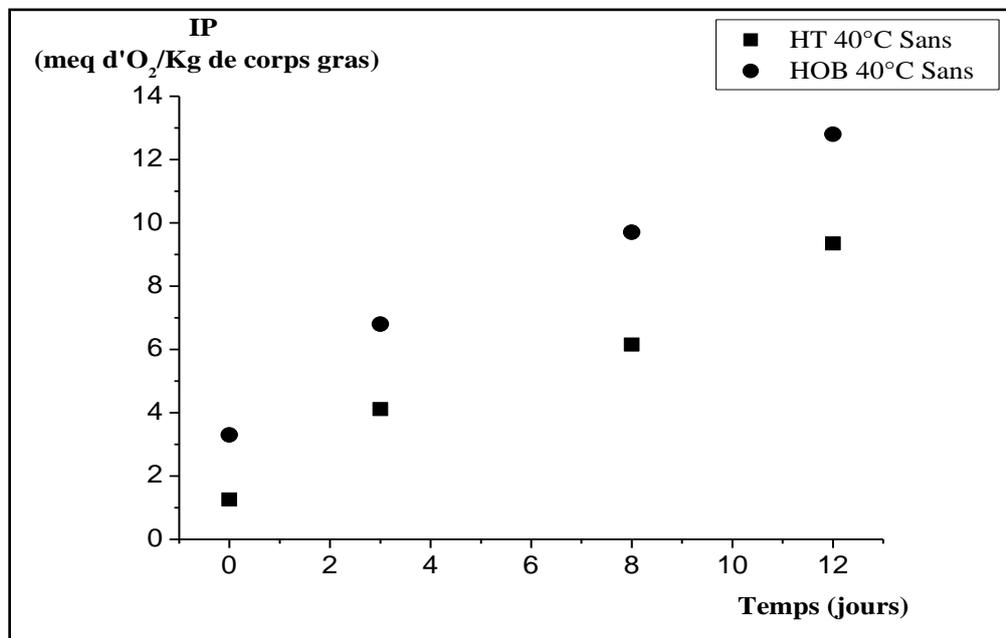


Figure VI.10 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive et de l'huile de tournesol au contact des pastilles de PP sans colorant.

Nous remarquons aussi que pour les deux types d'huiles, les valeurs maximales atteintes à une température de 40 °C et au bout de 12 jours d'essais de l'indice de peroxyde sont respectivement de 12,8 meq d'O₂/kg de corps gras dans le cas de l'HOB et 9,3 meq d'O₂/kg de corps gras dans le cas de l'HT, valeurs qui restent inférieures aux limites fixées par la réglementation européenne des huiles végétales (CODEX-STAN 210-1999) qui sont respectivement de 10 meq d'O₂/kg pour huiles raffinées (huile de tournesol) et de 15 meq d'O₂/kg pour les huiles brutes (huile d'olive).

VI.6 Conclusion

Le suivi de l'évolution du taux de masse nous a permis de mettre en évidence la présence des deux phénomènes d'interactions entre les pastilles de PP et les deux milieux simulateurs (huile d'olive et huile de tournesol) à savoir la sorption et la migration. Ces deux phénomènes sont clairement influencés par la nature du milieu simulateur ainsi que la température, ce qui explique un taux de variation de masse élevé pour les essais à 40°C. Par contre, l'effet de la présence du colorant n'est pas clairement mis en évidence, à part pour le taux de migration globale où on a remarqué des taux élevés. Pour cela, d'autres études doivent se faire afin de pouvoir distinguer l'effet du colorant sur le milieu simulateur.

La variation de l'indice de peroxyde a montré l'importance de la présence des acides gras insaturés dans le milieu simulateur ainsi que celle de la température sur le phénomène de rancissement.

CHAPITRE VII

ÉTUDE D'INTERACTIONS BASEES SUR LES RESULTATS D'ANALYSES

VII.1. Introduction

A partir des résultats des taux de variation de masse, on a confirmé la présence des deux phénomènes d'interaction, le phénomène de migration ainsi que de sorption. Afin de pouvoir déterminer les substances diffusantes, des méthodes physiques d'analyses ont été utilisées à savoir la spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge, la spectrométrie d'absorption atomique et la chromatographie en phase gazeuse. Ce chapitre va être consacré à l'interprétation des résultats ainsi obtenus.

VII.2. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

Cette étude est effectuée afin de déterminer les teneurs en métaux dans les pastilles ayant subi les essais de migration.

Les éléments dosés sont : le calcium (Ca), le magnésium (Mg) et le zinc (Zn).

- Cas de l'huile d'olive :

Le tableau VII.1 regroupe les concentrations des métaux présents dans le polypropylène en contact avec l'huile d'olive.

Tableau VII.1 : Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive.

	Température (°C)	Temps (jours)	Ca (mg.g⁻¹)	Mg (mg.g⁻¹)	Zn (mg.g⁻¹)
Sans colorant	40°C	0	0,86	0,13	>2
		2	0,58	0,10	0,68
		4	0,85	0,11	>2
		6	0,51	0,11	>2
		8	0,33	0,16	0,80
		10	0,37	0,14	0,85
		12	1,34	0,09	0,92
	20°C	6	0,23	0,10	>2
		12	0,57	0,2	0,92
	Avec colorant	40°C	0	5,75	0,18
6			4,62	0,17	>2
12			4,87	0,26	>2

La figure VII.1 illustre la variation des teneurs résiduelles en Ca et en Mg en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive à 40°C.

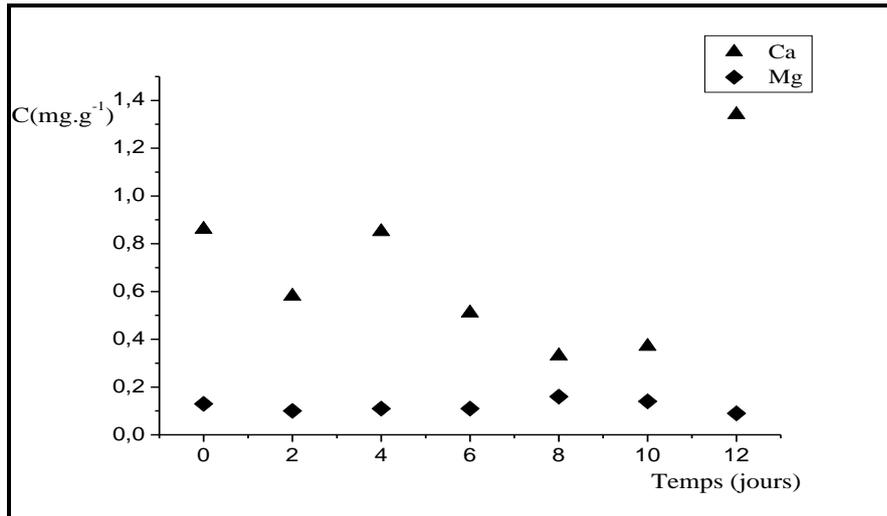


Figure VII.1 : Variation de la concentration résiduelle des métaux (Ca et Mg) dans le cas des pastilles de PP sans colorant ayant été en contact avec l'huile d'olive 40°C.

- Pour les pastilles sans colorant immergées dans l'huile d'olive à 40°C, on remarque que les teneurs en calcium ont tendance à diminuer et donc on assiste à un phénomène de migration des additifs contenant le calcium vers le milieu simulateur mise à part le dernier jour où on a remarqué une augmentation et donc une sorption du calcium vers l'emballage. Par contre, pour le magnésium on remarque une légère variation de la concentration de cet élément et donc sa migration n'est pas très importante. Enfin, pour certains échantillons ou on a pu déterminer la teneur en zinc. On remarque que la concentration de ce dernier dans les pastilles a fluctué ce qui signifie la présence simultanée des phénomènes de migration ainsi que de sorption.
- Pour les pastilles sans colorant immergées dans l'huile d'olive à 20°C, on remarque une diminution remarquable de la concentration en calcium, une légère variation pour le magnésium et une diminution de la concentration en zinc.
- Pour les pastilles avec colorant immergées dans l'huile d'olive, on remarque que ces dernières sont très chargées en calcium et en zinc par rapport à celles sans colorant. Les légères variations des teneurs en Ca et en Zn indiquent qu'une éventuelle migration s'est produite.

- Cas de l'huile de tournesol :

Le tableau VII.2 regroupe les concentrations résiduelles des métaux présents dans le polypropylène en contact avec l'huile de tournesol.

Tableau VII.2 : Teneurs résiduelles en métaux dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol.

	Température (°C)	Temps (jours)	Ca (mg.g ⁻¹)	Mg (mg.g ⁻¹)	Zn (mg.g ⁻¹)
Sans colorant		0	0,86	0,13	>2
	40°C	6	3,24	0,10	1,28
		12	1,63	0,17	1,07
	20°C	6	0,50	0,35	1,16
		12	1,05	0,17	0,25
	Avec colorant		0	5,75	0,18
40°C		6	2,60	1,35	>2
		12	2,2	0,23	>2

Dans le cas des pastilles immergées dans l'huile de tournesol, on assiste au même phénomène que celui observé dans l'huile d'olive, c'est-à-dire la présence de phénomène de migration et de sorption, mais c'est toujours le phénomène de migration qui l'emporte.

VII.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

Le but de cette analyse est d'effectuer une étude qualitative et semi quantitative portant sur le phénomène de diffusion en identifiant la nature des espèces migrantes.

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge représentera la somme de tous les constituants, et comme la formulation de l'emballage n'est pas connue, on se limitera à l'identification des groupements fonctionnels des additifs et de suivre leur évolution au cours du temps.

VII.3.1 Analyse du spectre infrarouge du témoin

Le spectre infrarouge de la pastille sans colorant témoin (qui n'a subi aucun essai de migration) est illustré dans le figure VII.2.

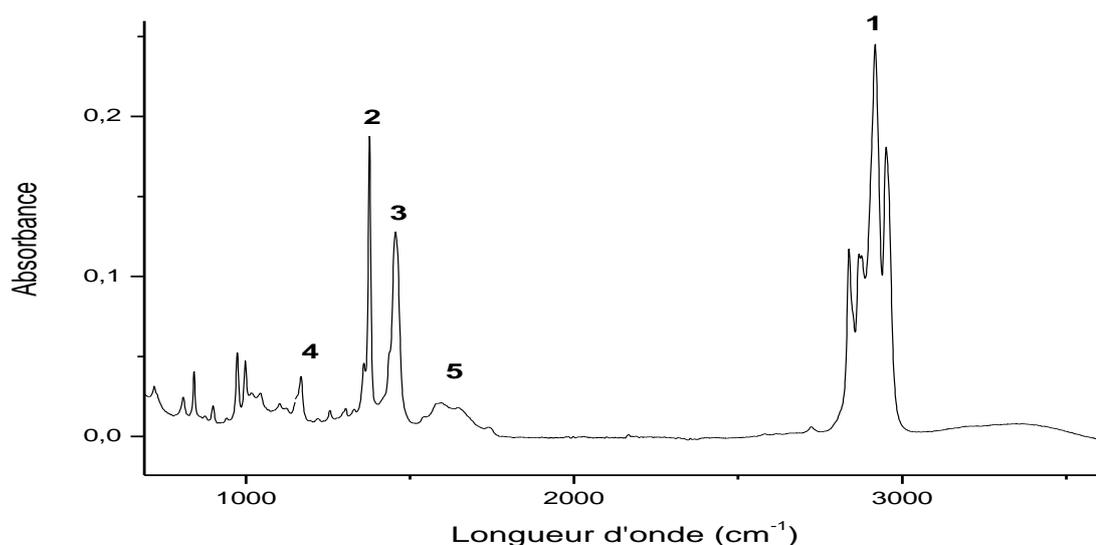


Figure VII.2 : Spectre infrarouge de la pastille de PP sans colorant.

Le tableau VII.3 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge de la pastille.

Tableau VII.3 : Principales bandes caractéristiques.

Numéro	nombre d'onde	Mode de vibration	Groupement
1	2918	Elongation	-CH (PP)
3	1374	Déformation	-CH ₃ (PP)
2	1450	Déformation	-CH, -CH ₂ (PP)
4	1166	Elongation	-C-O
5	1600	Elongation	-C=O

La présence des bandes correspondant à la vibration d'élongation (-C-O) et (-C=O) indique la présence de la fonction éther et d'une fonction carbonyle qui seraient présents dans certains constituants de l'emballage. Les autres bandes sont dues au PP.

VII.3.1. Analyse des spectres infrarouges des pastilles de polypropylène après contact avec l'huile d'olive

L'intensité des bandes correspondant aux groupements fonctionnels est liée aux phénomènes de diffusion. Si l'intensité de la bande diminue, cela signifie qu'une migration s'est produite. Si le phénomène inverse se produit donc une sorption a eu lieu et on aura une augmentation de l'intensité des bandes.

Les spectres infrarouges des pastilles de polypropylène après contact avec l'huile d'olive à 40°C à différents temps sont représentés dans la figure VII.3.

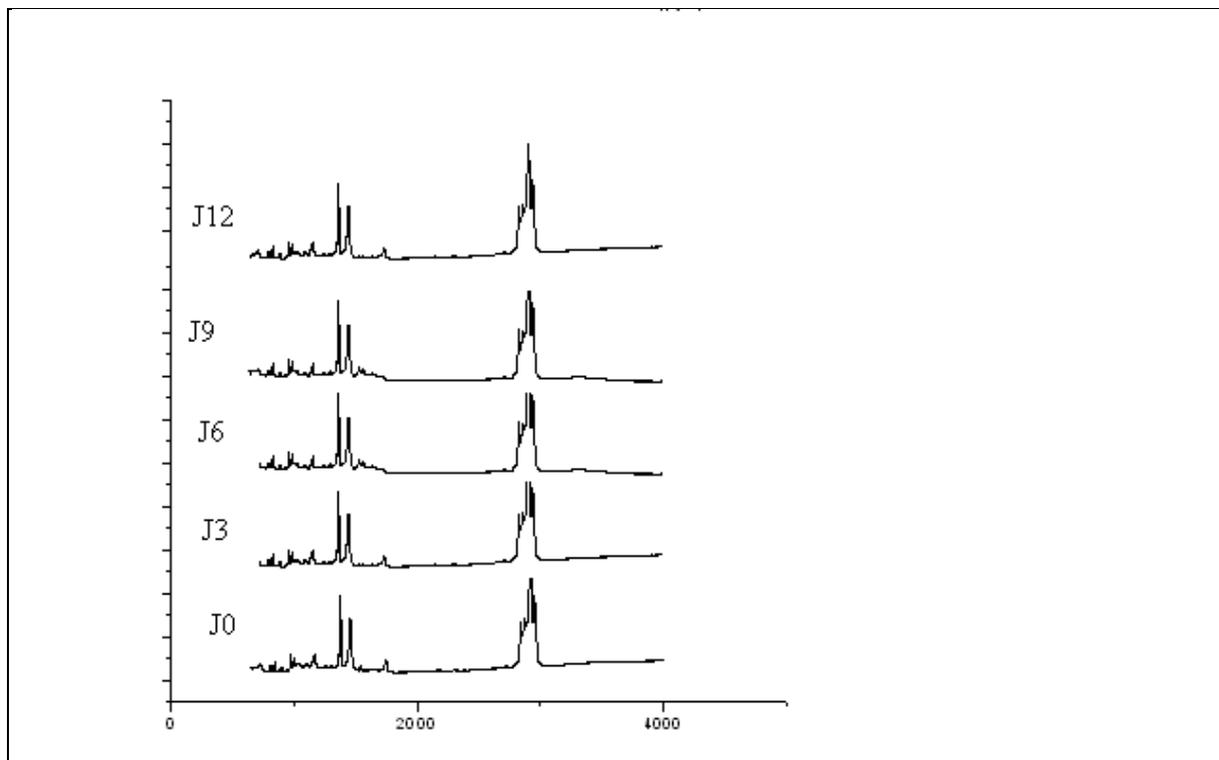


Figure VII.3 : Spectres infrarouges des pastilles de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C pendant différents temps en jours (J)

D'après les spectres obtenus, l'évolution des fonctions éther et carbonyle ne peut être observée car les additifs ou les produits de dégradation du polymère sont présent à des concentrations très faibles par rapport au polypropylène.

Pour une estimation semi-quantitative des rapports d'absorbance ont été estimés. Le calcul de ces derniers est fait par rapport à une bande fixe, dans notre cas on a considéré la bande correspondant à la vibration de déformation du groupement $-CH_3$ (1374 cm^{-1}).

Afin de suivre l'évolution des groupements éther et carbonyle on calculera les rapports suivants :

- **A1** 1600/1374
- **A2** 1166/1374

L'évolution de ces rapports en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive est illustrée par les figures VII.4, VII.5, VII.6 et VII.7.

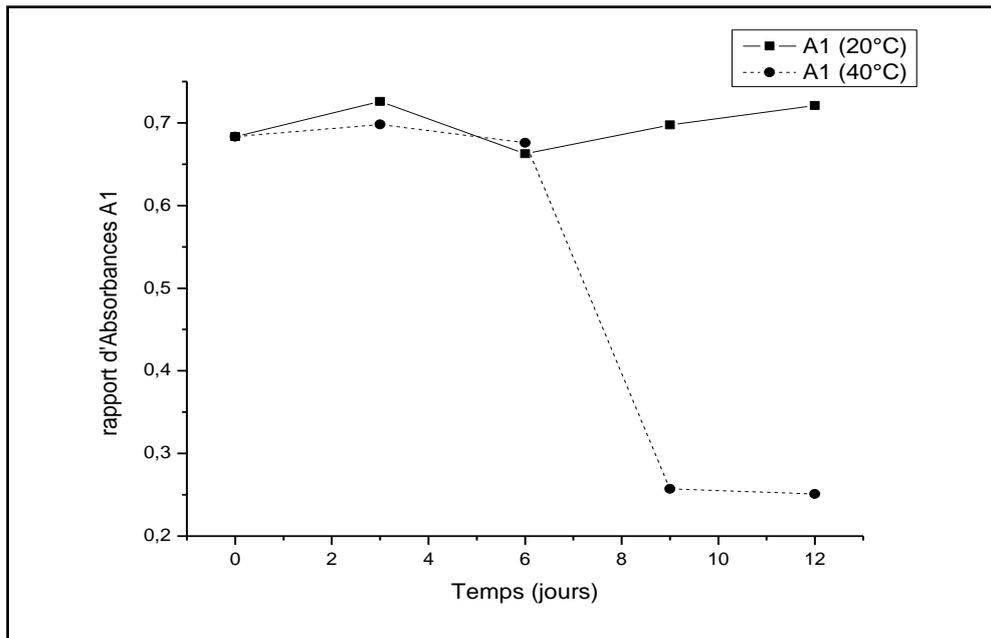


Figure VII.4 : Evolution des rapports d'absorbances (A1) dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40° et 20°C.

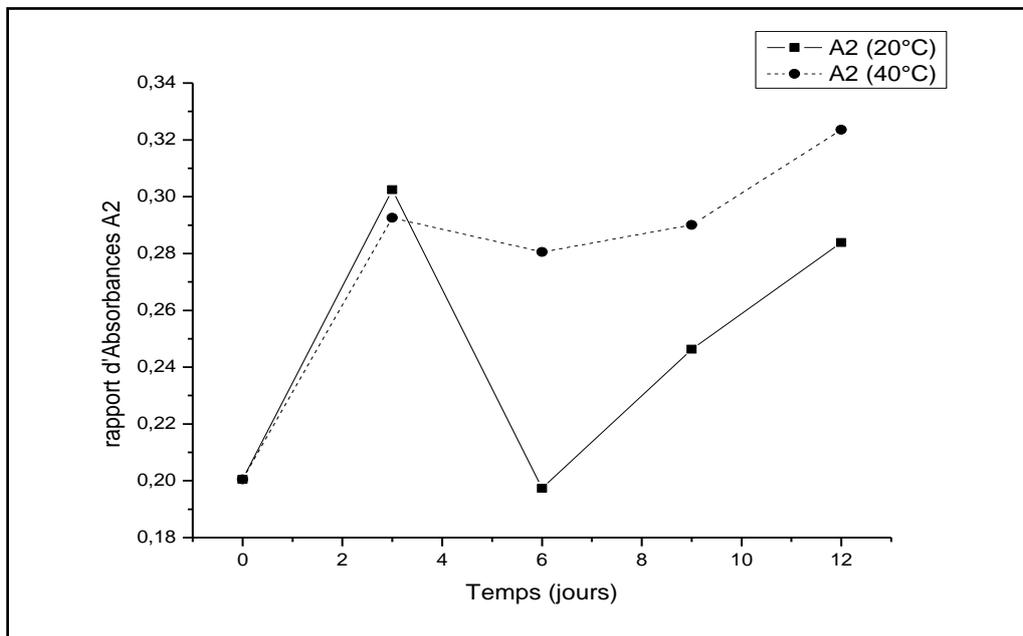


Figure VII.5 : Evolution des rapports d'absorbances (A2) dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40° et 20°C.

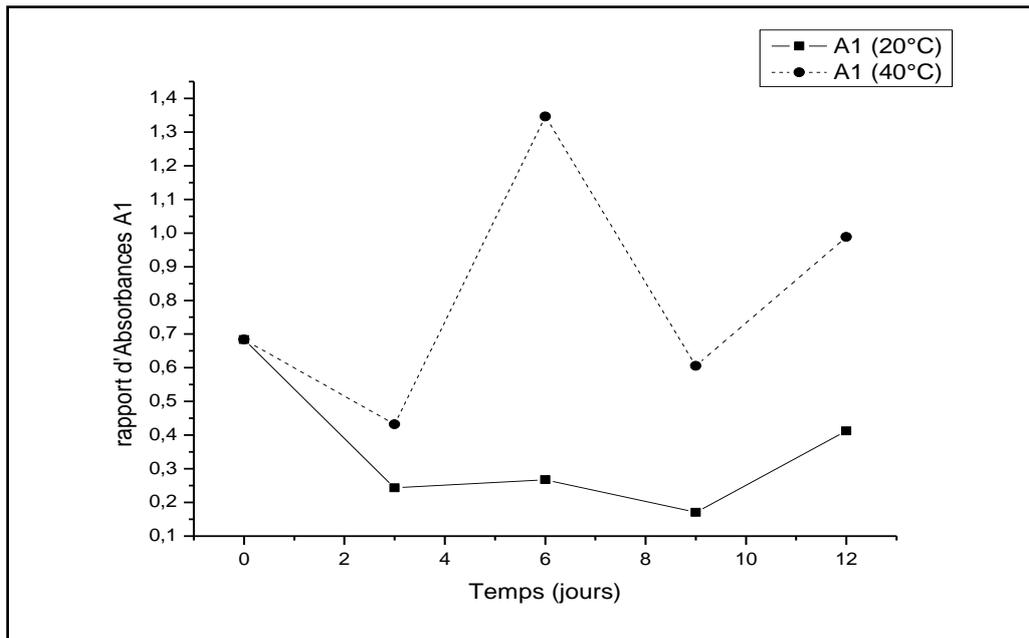


Figure VII.6 : Evolution des rapports d'absorbances (A1) dans le cas des pastilles ayant été en contact de l'huile de tournesol à 40° et 20°C.

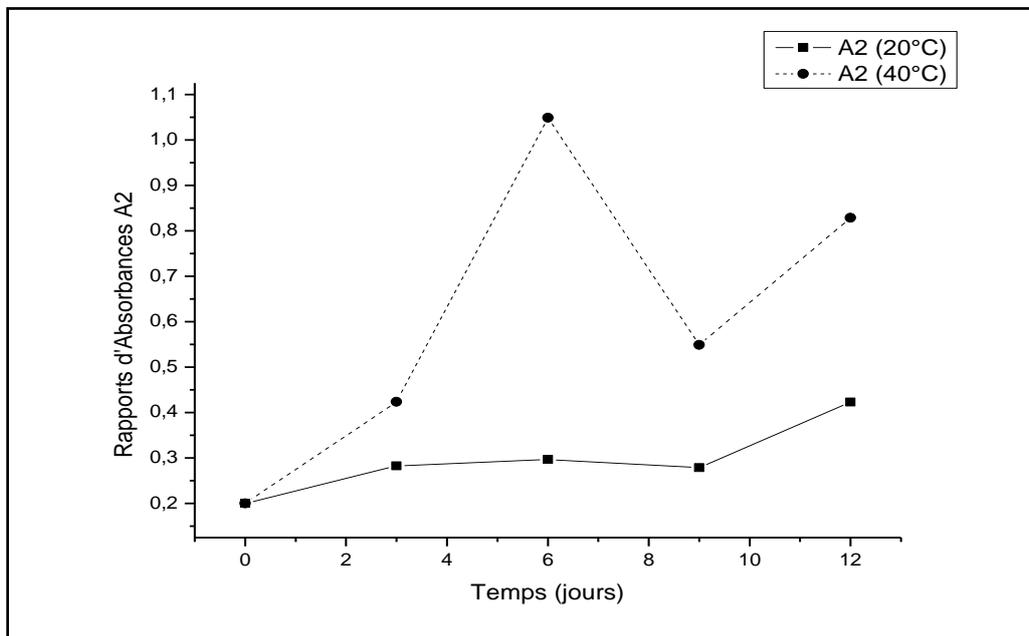


Figure VII.7 : Evolution des rapports d'absorbances (A2) dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40° et 20°C.

L'allure de ces courbes indique la présence des deux phénomènes de diffusion car dans certains cas le rapport d'absorbances augmente et, dans d'autres cas, il diminue, et donc la(s) substance(s) contenant les groupes éther et carbonyle se déplacent dans les deux sens (migration et sorption). Ceci confirme les résultats obtenus lors de l'estimation des taux de variation de masse ainsi que ceux obtenus lors des analyses par spectrométrie d'absorption atomique. On remarque aussi que les rapports d'absorbances sont plus élevés à 40°C qu'à 20°C mis à part le cas du groupement $-C=O$ dans l'huile d'olive (figure VII.4) où on a remarqué une éventuelle migration des substances comportant ce groupement.

VII.4. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Afin d'avoir le maximum d'information sur les additifs utilisés dans l'emballage alimentaire, une analyse est faite par CPG/FID sur l'extrait de xylène correspondant à l'échantillon de l'emballage qui n'a pas subi les essais de migration. Le chromatogramme obtenu est illustré sur la figure VII.8

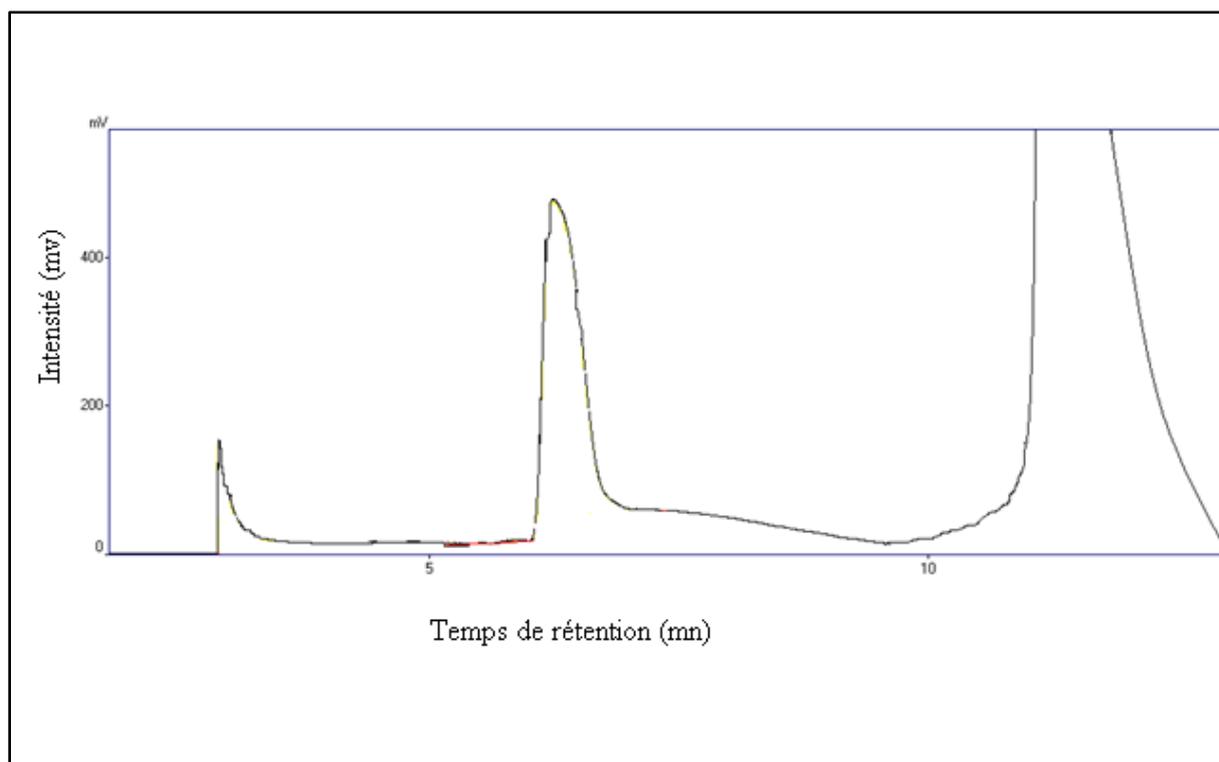


Figure VII.8 : Chromatogramme de l'extrait de xylène correspondant au témoin sans colorants.

D'après le chromatogramme obtenu, on remarque que l'échantillon analysé comporte deux substances, à part le xylène, ces substances font partis des additifs ou des produits de dégradation. Ce qu'on peut déduire c'est que ces deux derniers présentent un nombre de carbones inférieur à celui du xylène (huit carbones).

VII.5. Conclusion

Les analyses physiques faites sur les échantillons des essais de migration ont confirmé les résultats obtenus par les taux de variation de masse.

Ainsi, la SAA a permis de détecter et de suivre les concentrations résiduelles en Ca, Mg et Zn.

Les résultats obtenus par FTIR ont bien mis en évidence la présence de quelques groupements qui ne font pas partie du polypropylène. Le calcul des rapports d'absorbances a permis de suivre l'évolution de ces groupements lors des essais de migration.

Enfin, la CPG a mis en évidence, dans le cas du témoin, la présence de deux substances présentant un nombre de carbones inférieur à huit.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les caractéristiques des matières plastiques ont fait d'elles des matériaux intéressants d'un point de vue économique et écologique. Dans le domaine alimentaire, cela est insuffisant à cause des transferts de masse qui peuvent avoir lieu entre l'aliment et son emballage (migration, sorption, perméation). Ces transferts de masse peuvent altérer les caractéristiques organoleptiques de l'aliment ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'emballage.

Dans ce contexte, le présent travail s'est penché sur les différents phénomènes d'interactions contenu/contenant susceptibles d'avoir lieu entre l'emballage en polypropylène et la margarine MATINA fabriqués et commercialisés par CEVITAL. Les principales conclusions sont portées :

- Les résultats obtenus à partir des essais de variation de masse ont montré la présence de deux phénomènes d'interactions qui sont la migration et la sorption et ont montré que ces phénomènes sont d'autant plus importants que la température est élevée.
- Un suivi de l'indice de peroxyde du milieu simulateur (huile de tournesol et huile d'olive) a permis de voir l'influence de la température et du milieu simulateur sur ce dernier et d'avoir une idée sur l'effet de l'emballage sur la qualité des milieux simulateurs (altération du goût et d'odeur). A partir de là, on a constaté que plus la température est élevée plus l'indice de peroxyde est grand et que ce dernier est plus élevé dans l'huile d'olive que dans l'huile de tournesol.
- La détermination des teneurs résiduelles en calcium, magnésium et zinc a été effectuée par la SAA. Ces trois éléments sont présents en forte concentration dans l'emballage. Les résultats ainsi obtenus ont confirmé la présence du phénomène de migration et de sorption mais cela reste à confirmer en analysant les échantillons des milieux simulateurs.
- L'analyse infrarouge de nos pastilles a permis de prouver l'existence de certains additifs ou de composés de dégradation contenant le groupement carbonyle et/ou éther dans leur chaîne moléculaire. Le suivi des rapports d'absorbances a bien mis en évidence la migration et/ou la sorption des substances ayant ces groupements.
- La chromatographie en phase gazeuse a permis de déduire la présence de deux composés dans l'extrait du témoin sans colorant dont le nombre de carbones est inférieur à huit.

Ainsi, les phénomènes d'interactions ont bien eu lieu entre l'emballage et l'aliment auxquels on s'est intéressés dans le cadre de cette étude.

Enfin voici quelques recommandations afin d'enrichir ce travail :

- Faire les analyses par la SAA et la spectroscopie FTIR sur les échantillons des milieux simulateurs.
- Suivre l'évolution des pics obtenus par CPG en fonction du temps.
- Analyser la morphologie de l'emballage par le MEB.
- Suivre l'indice de peroxyde dans les mêmes conditions mais en absence des pastilles.

Conclusion générale

- Faire les essais à la température de conservation (4°C) de la margarine.
- Identifier la nature des substances chimiques présentes dans l'emballage par couplage GC/MS.

Bibliographie

- [1] J-L.MULTON, G.BUREAU, **L'emballage des denrées alimentaire de grande consommation**, Paris, France : Eds Lavoisier TEC & DOC, (1998), 1165p.
- [2] O. 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 en génie de procédés, université de Paris-Est, Paris, 2008, n°185.
- [3] A.MOUGHARBEL, **Etude des phénomènes de transfert aux interfaces emballage-aliment ; modification des propriétés de surface par traitement plasma**, Thèse de doctorat en chimie, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 2007, n°183.
- [4] I.Severina, A-M.Riquetb, M-C.Chagnona. **Évaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire**, Cahier de nutrition et diététique, (2011), 46, PP 59-66.
- [5] A-M.RIQUET, **Emballages alimentaires et sécurité du consommateur**, INRA, (1998).
- [6] C.SIRET, **Les composants chimiques des produits alimentaires**, Technique de l'ingénieur, (2002), F 1010, PP 1-19.
- [7] M.REYNE, **Plastiques : polymères, transformation et application**, Paris, France : Eds Hermès, (1991), 224 p.
- [8] M.FONTANILLE, Y.GNANOU, **Structure moléculaire des polymères**, Technique de l'ingénieur, (2008), AM 3037, PP 1-14.
- [9] Cercle nationale de recyclage. **Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation**. (1999) capturé par mémo web www.cercle-recyclage.asso.fr
- [10] J-M.HAUDIN, **Elaboration des polymères**, (2005), Capturé par mémo web www.mms2.ensmp.fr
- [11] société chimique et plastiques de Jarville. **Historique du plastique**. Capturé par mémo web www.scpj.fr
- [12] D.GRIDAINE, **Structure et propriétés des polymères**, Licence méthodes et conception avancées, (2009), PP 1-36
- [13] C.DUVA, **Matières plastiques et environnement : recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception**, Paris, France : Eds Dunod (2004), 320 p.
- [14] M.FONTANILLE, J-P.VAIRON. **Polymérisation**, Technique de l'ingénieur, (2009), AM 3040, PP 1-15.
- [15] J.GOSSOT, **Les matières plastiques : fabrication-technologie**. Lausanne, Suisse : Eds presses polytechniques et universitaires romandes, (1968), 316 p.
- [16] M.FONTANILLE, G.YVES, **Chimie et physico-chimie des polymères**, Paris, France : Eds Dunod, (2002), 586 p.

Bibliographie

- [17] M.CARREGA, **Matériaux polymères**, paris, France : Eds DUNOD, (2002), 145-180 p.
- [18] L.CARETTE, **Généralités sur les adjuvants**, Technique de l'ingénieur, (1993), A 3230, PP 1-3.
- [19] R.FARHI, C.MORE, G.CHERON, **Matières plastiques et adjuvants : Hygiène et sécurité**. INRS, (2006), 233p.
- [20] P.VERRIER, **Les plastifiants**, Technique de l'ingénieur, (1992), A 3231, PP 1-11.
- [21] P.COMBETTE, I.ERNOULT, **physique des polymères**, Québec, Canada : Eds Hermanne, (2005), 497p.
- [22] A-M.RIQUET, **Matériaux aux contacts des aliments**, INRA, (2007), UMR 1211, Massy, 52 p.
- [23] J-J.ROBIN, **Recyclage des thermoplastiques**, Technique de l'ingénieur, (2003), AM 3832, PP 1-16.
- [24] M.MAIRESSE & al, **produits de dégradation thermique des matières plastiques**, INRS, (1999), ND 2097-174-99, PP 45-57.
- [25] G.CHRETIEN, H.HATAT, **Initiation aux plastiques et aux composites**, Paris, France : Eds Lavoisier TEC & Doc, (1990), 174 p.
- [26] J-P.ARLIE, **Thermoplastiques de grand tonnage : caractéristiques techniques et économiques**. Paris, France : Eds Technip, (1987), 117 p.
- [27] P-B.AURELIE, **Interaction vin/emballage/environnement**, Thèse de doctorat en biochimie, chimie et technologie des aliments, Montpellier Sup Agro : Centre internationale d'études supérieures en sciences agronomiques, (2009), n°217.
- [28] M.MOSTO, M.BOUSMINA, **Les polymères dans l'emballage**, Cours de chimie de l'ingénieur, Université LAVAL, Québec, Canada, capturé par mémo web <http://www.membres.multimania.fr/pmarcju/polymeres/plastique>.
- [29] T.SNNINGER, **Catalyseur de polymérisation**, Technique de l'ingénieur, (1998), J 1260, PP 1-22.
- [30] V.VIRKUNNEN, **Polymerisation of propene with heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst-Active site and corresponding polypropylene structures**. Helsinki, (2005), A 129, PP 1-48.
- [31] **Polypropylène**, capturé par mémo web <http://pslc.ws/french/pp.htm>.
- [32] C.DUVAL, **Polypropylènes (PP)**, Technique de l'ingénieur, (2004), AM 3320, PP 1-16.
- [33] J-M.BECET, **Polypropylènes**, Technique de l'ingénieur, (1995), J 6545, PP 1-10.

Bibliographie

- [34] X.PAGES-XATART-PARES, **Technologies des corps gras : huiles et graisses végétales**, Technique de l'ingénieur, (2008), F 6070, PP 1-18.
- [35] B.DEBBOU, **extraction et caractérisation chimique de l'huile d'argan**, capturé par Mémo web www.memoireonline.com.
- [36] **Radicaux libres**, capturé par mémo web <http://www.sheabutter.com/FrShea/AGRadicauxLibres.htm>
- [37] M, OLLE. **Analyse des corps gras**. Technique de l'ingénieur, (2002), P 3325, PP 1-15.
- [38] **Contrôle qualité des huileries**, capturé par mémo web www.azaquar.com.
- [39] **L'autoxydation des corps gras et les phénomènes de rancissement**, Institut des corps gras ITERG, Capturé par mémo web www.iterg.com.
- [40] Norme codex pour les huiles d'olive vierges et raffinées et pour l'huile de grignons d'olive raffinée. CODEX STAN 33-1981, PP 1-6.
- [41] Document CEVITAL 2008
- [42] J.ROCH, **L'huile de tournesol : un partenaire de notre alimentation quotidienne**, capturé par mémo web <http://www.amsol.asso.fr/actualites/tournesolhuile.PDF>
- [43] S.KONE. **Fabrication artisanale de la margarine**. gtz, (2001), F027f, PP 1-6.
- [44] H-J-L.DUPIN, M-J.MALEWIAK, C.LEYNAUD-ROUAUD, A-M.BERTHIER, **Alimentation et Nutrition Humaines**, Editions ESF, 1992.
- [45] F.DE CHAMPS, **réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments**, Technique de l'ingénieur, (2004), F1300, PP 1-7.
- [46] M.REYNE, **Les plastiques dans l'emballage : polymères, technologie de mise en forme, Recycleg**. Paris, France : Eds Reims, (1991), 185 p.
- [47] : P-Y.PENNURUN, **Migration à partir des bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles**, Thèse de doctorat en chimie, université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, 2001, n°281.
- [48] F.DE CHAMPS, **Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé**. Technique de l'ingénieur, (1999), Am 3840, PP 1-4.
- [49] M-O.BOUSSOUM, **Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle**. Thèse de magister en génie de l'environnement, école nationale polytechnique, Alger, 2007, n°105.
- [50] G.STEVE, **Phénomène de migration**, capturé par mémo web www.perso.latribu.com/shagar/steve.

Bibliographie

- [51] Office des publications officielles des communautés européennes, CONSLEG: 1982L0711 — 01/09/1997, 11p.
- [52] SIDDARAMAIAH, P.MALLU, **Sorption and Diffusion of Aldehydes and Ketones Through Castor Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks of PU-PS**. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol. 67, PP 2047–2055.
- [53] D.FELDMAN, **Polymer barrier films**, *Journal of polymers and the environment*, (2002), vol2, No 2, PP 49-55.
- [54] **Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : spectrométrie d'absorption atomique**, Support de cours école des mines de saint Etienne.
- [55] J.VANDEGANS, A-M.KERSABIEC, M.HOENING, **Spectroscopie d'absorption atomique**, *Technique de l'ingénieur*, (1997), PE 2825, PP 1-48.
- [56] D.CLAUDINE, **Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation**, capturé par mémo Web à partir de <http://www.hiq.linde-gaz.fr>.
- [57] J-L.GARDETTE, **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique**. *Technique de l'ingénieur*, (1998), AM 3271, PP 1-17
- [58] **Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier** capturé par mémo web à partir de www.biophyresearch.com
- [59] T.FLEICH, **La spectroscopie à transformée de fourrier**. Support de cours de physique, université de Montréal, (2004).
- [60] A.EL HAJJI, S.ZAYDOUN, **Cours de spectroscopie infrarouge**, université de Mohammed V, Master sciences analytiques, Rabat, Maroc.
- [61] **INFRA-RED absorption spectroscopy**, capturé par mémo web à partir de <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/irspec3.htm>
- [62] R.SALGHI, **Analyses physicochimiques II chromatographie**. Cours de l'université de ENSA Agadir, Maroc, PP 20-45.
- [63] B.MORTAIGNE, **Analyse structurale des polymères par couplage CG/SM**, *Technique de l'ingénieur*, (1997), A 3273, PP 1-12.
- [64] Fiche technique de PP CEVITAL, (2009).
- [65] Emballage de la margarine MATINA
- [66] Norme internationale ISO 3960-1977, «**Détermination de l'indice de peroxyde des corps gras**».
- [67] Norme internationale ISO 3961-1979, «**Détermination de l'indice d'iode des corps gras**».

Bibliographie

[68] Norme internationale ISO 66-1999, «**Détermination de l'indice d'acide des corps gras**».

[69] Norme NFT 60-206, «**Détermination de l'indice de saponification des corps gras** », 1995.

[70] M-A.FARJZADEH, & al, **Saponification then GC for Determination of Irganox 1010 and Irganox 1076 in a Polymer Matrix**, CHROMATOGRAPHIA, (2007), 56, PP 223-227.

[71] Extraction par SOXHLET capturé par mémo web à partir de <http://www.technologylodging.com/biotechnology/electrophoresis>.

Annexes

Annexe 1 : caractéristiques physico chimique des l'huiles

Annexe 1.1 : Détermination de l'indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est déterminé selon la norme ISO 3960

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.

Mode opératoire :

1. Peser une prise d'essai de 2 g de corps gras dans un ballon à col rodé ;
2. Ajouter 10 ml de chloroforme. Dissoudre la prise d'essai en agitant ;
3. 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.
4. 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.
5. Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

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

$$IP = T * \frac{V-V_0}{P} \dots\dots\dots 1.1$$

IP : indice de peroxyde.

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

V0 : 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 1.2- Détermination de l'indice d'acide/Acidité

L'indice d'acide (IA) est déterminé selon la norme ISO-660.

a) Réactifs utilisés :

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

Annexes

Mode opératoire :

A une quantité de 5 à 10 g d'huile, on ajoute 75 ml d'éthanol préalablement neutralisé par la soude N/10 en présence de phénolphthaléine et porté au voisinage de l'ébullition. Le titrage se fait avec la solution d'hydroxyde de potassium 0,1N jusqu'au virage de la solution (la coloration rose de la phénolphthaléine persiste durant au moins 10 secondes).

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

$$I.A = \frac{V*56,1*N}{P} \dots\dots\dots 1.2$$

I A: indice d'acidité.

V: volume en ml de la solution

N: (mol/l) de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée.

P : prise d'essai en gramme.

L'acidité est donnée par la formule suivante :

$$A\% = \frac{V*C*M}{10*P} \dots\dots\dots 1.2'$$

V : volume de la solution d'hydroxyde de potassium

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

P : la masse de la prise d'essai en gramme.

M : la masse molaire de l'acide oléique en g /mole (282 g/mole).

Annexe 1.3- Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode (II) est déterminé selon la norme ISO-3961

a) 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.

b) Mode opératoire :

- 1- Peser une prise d'essai de 1,8g de corps gras ;
- 2- Ajouter 15 ml de CCl₄ pour dissoudre la matière grasse ;
- 3- Ajouter 25 ml de KI, boucher le ballon, agiter doucement et placer le flacon à l'abri de lumière durant une heure.
- 4- 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.
- 5- Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

Annexes

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

$$II = \frac{(V-V_0)*T*12,69}{P} \dots\dots\dots 1.3$$

II : 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 1.4- Détermination de l'indice de saponification

L'indice de saponification (IS) est déterminé selon la norme NFT 60-206.

a) Réactifs utilisés :

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

b) Mode opératoire :

Pour 2 g d'huile d'olive brute, ajouter 25 ml de solution éthanoïque 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 :

$$IS = \frac{(V-V_0)*T*56,1}{P} \dots\dots\dots 1.4$$

IS : indice de saponification

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

V0: 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.

Annexes

Annexe 2 : Taux de variation de masse

Tableau 2.1 : variation du taux de masse des pastilles immergées dans l'huile d'olive.

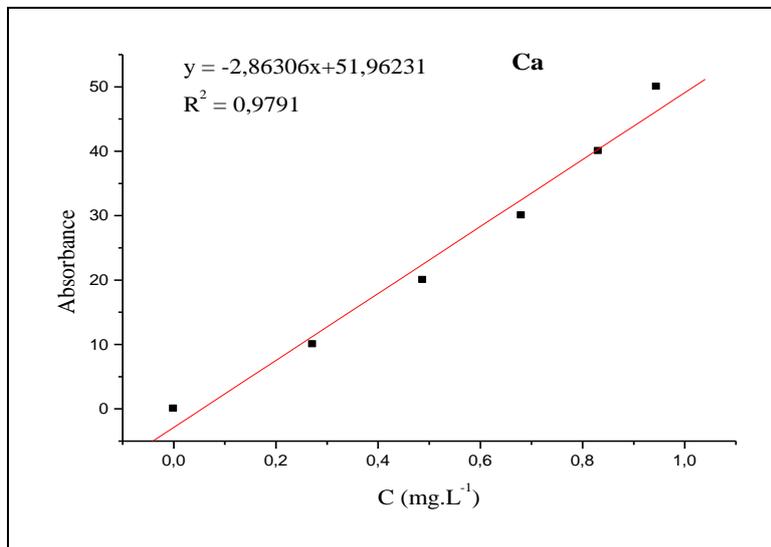
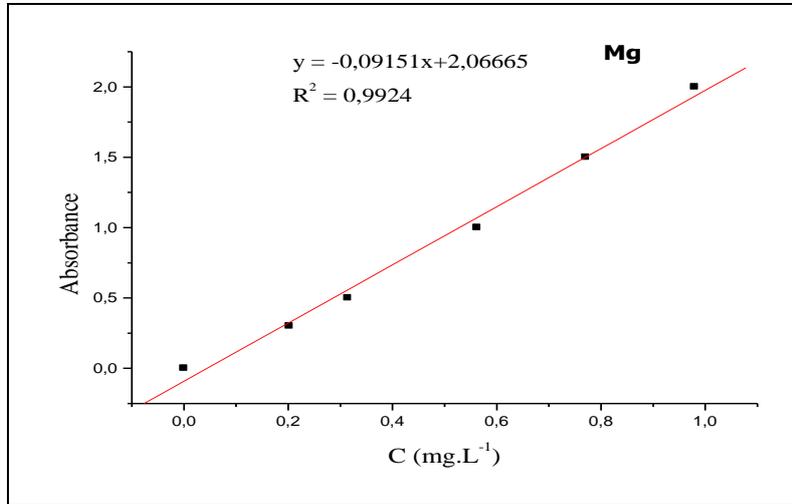
Temps (jours)	Sans colorant à 20°C (%)	Sans colorant à 40°C (%)	Avec colorant à 20°C (%)	Avec colorant à 40°C (%)
1	0,0542	0,6183	0,1531	0,4810
2	0,0556	0,6586	0,1023	0,5882
3	0,1039	0,8069	0,0541	0,7229
4	0,1481	0,8446	0,0522	0,7526
5	0,1944	0,9009	0,0501	0,7610
6	0,1996	0,8997	0,0960	0,7772
7	0,2407	0,8239	0,1537	0,8547
8	0,2214	0,8398	0,2060	0,9086
9	0,2254	0,8095	0,1504	0,9184
10	0,2051	0,7828	0,1466	0,9877
11	0,1681	0,7886	0,1014	0,9818
12	0,1114	0,7828	0,0556	1,0466

Tableau 2.2 : variation du taux de masse des pastilles immergées dans l'huile de tournesol.

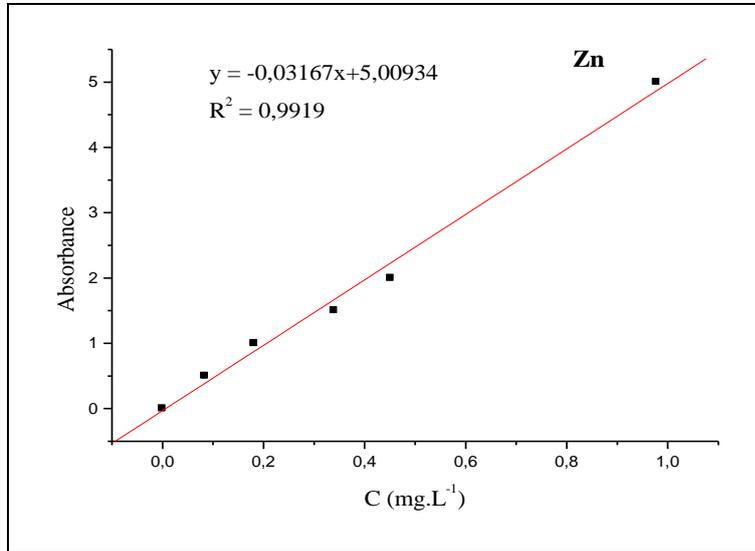
Temps (jours)	Sans colorant à 20°C (%)	Sans colorant à 40°C (%)	Avec colorant à 20°C (%)	Avec colorant à 40°C (%)
1	0,0568	0,2250	0,2042	0,5133
2	0,1008	0,5299	0,2159	0,2693
3	0,1572	0,2834	0,0509	0,4686
4	0,0555	0,4175	0,0493	0,4449
5	0,1146	0,2518	0,1619	0,4359
6	0,0570	0,4527	0,1013	0,3315
7	0,0942	0,3792	0,1940	0,3238
8	0,1959	0,2470	0,2187	0,3096
9	0,1132	0,5099	0,2142	0,6094
10	0,1442	0,2632	0,1094	0,4211
11	0,2295	0,4509	0,2765	0,7866
12	0,2317	0,4907	0,2043	0,8274

Annexes

Annexe 3 : Courbes d'étalonnage des métaux lourds analysés par SAA



Annexes



Résumé

Ce présent travail consiste à l'étude des interactions susceptibles d'avoir lieu entre l'emballage alimentaire en polypropylène et la margarine MATINA fabriquées et commercialisées par la société CEVITAL et de déterminer l'effet de la température et du milieu simulateur sur ces phénomènes d'interactions. Pour cela des essais de migration ont été faites à différentes températures (20°C et 40°C) tout en utilisant deux milieux simulateurs l'huile d'olive et l'huile de tournesol.

Les phénomènes d'interactions sont étudiés en se basant sur le taux de variation de masse des pastilles de PP, l'indice de peroxyde des milieux simulateurs, ainsi qu'à l'aide des techniques physico-chimiques à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique et la chromatographie en phase gazeuse.

Mots clés : migration, sorption, PP, emballages alimentaires, SAA, FTIR, CPG.

Abstract

This work consists on studying the interactions between food pack ground made of polypropylene and the aliment fabricated and commercialized by the CEVITAL Company and gives the effect of temperature and stimulant aliment. For this reason we have worked with two different temperatures (20°C and 40°C) and two stimulants such as olive oil and sunflower oil.

The interaction phenomena are based of studying on the rate of change of mass of PP pellets, the peroxide simulators liquid and by the help of physical analyses namely: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry and gas chromatography.

Keywords : migration, sorption, PP, feed packaging, SAA, FTIR, GC.

ملخص

يتضمن هذا العمل دراسة التداخلات الممكنة بين أغلفة الأغذية البلاستيكية المصنوعة PP و المارجرين ماتينا المصنوعة من طرف الشركة سيفيتال و ملاحظة تأثير درجة الحرارة و الوسط المغذي.

و لهذا تم تحليل ظاهرة النزوح بداية على أساس دراسة أولية معتمدة على دراسة تغيرات كتلة قريصات PP و تطور معامل فوق الأكسدة و كذلك إستعمال تقنيات التحليل الفيزيائية المتمثلة في تحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، التحليل الطيفي الذري، كروماتوجرافيا الغاز.

مفتاح الكلمات:

النزوح، البلاستيك، قريصات PP، في تحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، التحليل الطيفي الذري، كروماتوجرافيا الغاز.