

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique  
Département du génie de l'environnement

# Projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

Réalisé par :  
AIT SAADA Ameer

Intitulé

## **Etude d'interactions contenu/ contenant, cas d'emballages de corps gras**

Soutenu devant le jury :

Promoteurs : Pr N.BELHANECHÉ (ENP)  
Mr H.BALOUL (Université Boumerdes)  
Président de jury : Mr A. CHERGUI (MCA à l'ENP)  
Examineur : Mr Y.KERCHICHE (doctorant à l'ENP )

**Promotion 2013**

## ملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة الأنواع المختلفة من التفاعلات التي يمكن أن تحدث بين القناني المصنوعة من البولي إيثيلين تيريفثاليت (PET)، والسدادات من البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) وزيت عباد الشمس وكذلك العبوات من البولي بروبيلين (PP).

سوف نحدد تأثير درجة الحرارة وطبيعة البوليمر على هذه التفاعلات. لهذا أجريت اختبارات الهجرة في 20° و 40° درجة مئوية، في وسط محاكاة: هيبتان.

تعتمد ظاهرة الهجرة على دراسة معدل التغير في كتلة عينات من PET، HDPE و PP. هذا بالإضافة إلى الأساليب التحليلية التي يتم باستعمال تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والمجهر الضوئي.

كلمات مفتاحية: PET، HDPE، PP، الهجرة، الامتصاص، مغلفات غذائية.

## Résumé :

Ce travail a pour objectif d'étudier les différents types d'interactions qui peuvent avoir lieu entre les bouteilles fabriquées à base de polyéthylène téréphtalate (PET), les bouchons de polyéthylène haute densité (PEHD) et l'huile de tournesol ainsi que les barquettes en polypropylène (PP)

Nous déterminerons l'effet de la température et celui de la nature du polymère sur ces phénomènes d'interactions. Pour cela, des tests de migration ont été réalisés à 40 et 20 °C dans milieu simulateur : l'heptane.

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une étude du taux de variation de masse des échantillons de PET, PEHD et PP. Cela, en plus des méthodes analytiques à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la microscopie optique.

Mots clés : PET, PEHD, PP, migration, absorption, emballages alimentaire.

## Abstract :

This work aims to study the different types of interactions that can occur between the bottles made out of polyethylene terephthalate (PET), the plugs of high density polyethylene (HDPE) and sunflower oil as well as containers in polypropylene (PP).

We will determine the effect of temperature and the nature of the polymer on these interaction phenomena. In order to do this, migration tests were conducted at 40 and 20 °C in a simulator environment that is heptane.

The phenomenon of migration is discussed based upon a study of the rate of change of the mass of the samples of PET, HDPE and PP. This in addition to analytical methods that are namely infrared Fourier transform spectroscopy and optical microscopy.

Keywords: PET, HDPE, PP, migration, absorption, food packaging.

## *Dédicaces*

Je remercie DIEU tout puissant, auquel je m'accroche pour tout travail  
et chaque jour de ma vie qui passe

A mes chers parents et grands-parents, qui sans eux je ne serais jamais  
arrivé au point où j'en suis et qui m'ont toujours soutenu.

A mes sœurs adorées, mes cousins et cousines

A mes amis, qui sont pour moi des membres de la famille et qui m'ont  
beaucoup aidé

A toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à ce travail

## *Remerciements*

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique

Avant tout je tiens à remercier le bon DIEU de m'avoir aidé durant toutes ma vie et dans chaque chose que j'entreprends

Je remercie plus particulièrement Mme BELHANECHÉ et Mr BALOUL pour leurs aides précieuses et leurs conseils au cours de mon projet de fin d'études

Je remercie Mr A.CHERGUI, maître de conférence A à l'ENP d'avoir fait l'honneur de présider mon jury, ainsi que Mr KERCHICHE qui m'a fait l'honneur de faire partie de mon jury

Je tiens aussi à remercier Mlle IRINI SLIMANE doctorante au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement qui m'a été d'une aide et m'a accueillie au laboratoire.

Et enfin j'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille et tous mes amis qui m'ont été d'une grande d'aide durant les 5 années passées à l'école

## Liste des tableaux

Tableau I.1.1 : applications des polymères

Tableau I.2.1 : Les simulateurs d'aliment utilisés

Tableau I.2.2 : durée de test de migration en fonction des conditions réelles de conditionnement

Tableau I.2.3 : température de test de migration en fonction des conditions réelles de contact

Tableau I.2.4 : milieux simulateurs de substitution et conditions d'utilisation

Tableau I.3.1 : propriétés mécaniques du PET

Tableau I.3.2 : avantages et inconvénients du PEHD

Tableau I.3.3 : systèmes catalytiques pour la polymérisation du PP

Tableau I.3.4: avantages et inconvénients du PP

Tableau II.2.1 : propriétés du PET utilisé

Tableau II.2.2 : propriétés du PEHD utilisé

Tableau II.2.3 : propriétés du PP utilisé

Tableau III.1.1 : valeurs du taux de migration globale

Tableau III.2.1 : composants du PET analysés par IFTR

Tableau III.4.1 : variation de l'absorbance par SSA des métaux en fonction du temps (cas du PET)

Tableau III.4.2 : variation de l'absorbance par SSA des métaux en fonction du temps (cas du PP)

## Liste des figures :

- Figure I.1.1 : Polymères utilisés dans le domaine des emballages alimentaires
- Figure I.2.1 : illustration des phénomènes d'interactions emballages/ aliments
- Figure I.3.1 : structure du PET
- Figure I.3.2 : Schéma de la synthèse du PET par estérification
- Figure I.3.3 : Schéma de la synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol
- Figure I.3.4 : Schéma du procédé de mise en bouteilles du PET
- Figure I.3.5 : Schéma de la structure du polypropylène
- Figure II.1.1 : Composants essentiels de l'FTIR
- Figure II.1.2 : interféromètre de Michelson
- Figure II.1.3 : principe de l'absorption et du rayonnement par l'atome
- Figure II.1.4 : les composantes d'un spectromètre d'absorption atomique
- Figure II.1.5 : représentation schématique entre le faisceau d'un électron et un échantillon
- Figure II.1.6 : principe de fonctionnement du microscope
- Figure II.1.7 : barquette de margarine (MATINA)
- Figure II.1.8 : installation expérimentale des essais de migration
- Figure II.1.9: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier
- Figure II.1.10 : *Microscope optique de type OPTIKA. (ENP, laboratoire de métallurgie).*
- Figure II.2.1 : effet de la nature du polymère sur le taux de variation de masse à 20°C

Figure II.2.2 : effet de la nature du polymère sur le taux de variation de masse à 40°C

Figure II.2.3 : courbe de la variation de masse du PET en fonction du temps

Figure II.2.4 : courbe de la variation de masse du PP en fonction du temps

Figure II.2.5: courbe de la variation de masse du PEHD en fonction du temps.

Figure II.2.6: spectre IR du PET témoin

Figure II.2.7 : zoom sur les parties intéressantes du spectre

Figure II.2.8 : comparaison de spectres IR à 20 °C

Figure II.2.9 : comparaison des spectres IR à 20 °C

Figure II.2.10 : Evolution du rapport d'absorbance 3639/1409 (OH)

Figure II.2.11 : rapport d'absorbance en fonction du temps 3054/1409 (CH aromatique)

Figure II.2.12 : rapport d'absorbance en fonction du temps 2791/1409 (OH)

Figure II.2.13 : rapport d'absorbance en fonction du temps 1725/1409 (C=O)

Figure II.2.14: Rapport d'absorbance en fonction du temps 1475/1409 (CH<sub>2</sub>)

Figure II.2.15 : spectre IR du PP témoin

Figure II.2.16 : rapport d'absorbance A 1600/1374 (C=O)

Figure II.2.17 : rapport d'absorbance A 1166/1374 (C-O)

Figure II.2.18 : comparaison des éprouvettes de PP avant et après contact avec le simulateur

Figure II.2.19: comparaison des éprouvettes de PEHD avant et après contact avec le milieu simulateur

## Liste des abréviations

**PET** : polyéthylène téréphtalate

**PP** : Polypropylène

**PEHD** : Polyéthylène Haute Densité

**IFTR** : Infrarouge à Transformée de FOURIER

**SAA** : spectroscopie à absorption atomique

**MEB** : microscope à balayage électronique

**CEE** : Commission des communautés européennes

**LMS** : Limite de Migration spécifique

**LMG** : Limite de Migration Globale

**IP** : indice de peroxyde

**IA** : indice d'acide

**IS** : indice de saponification

**II** : indice d'iode

Table des matières :

Introduction générale .....	5
Introduction .....	7
I.1. Généralités sur les corps gras et les plastiques .....	7
I.1.1. Corps gras .....	7
I.1.2. Huile de tournesol .....	7
I.1.2.1. Composition .....	7
I.1.2.2. Caractéristiques de l'huile de tournesol .....	8
I.1.2.2.1. Caractéristiques physiques .....	8
I.1.2.2.2. Caractéristiques chimiques .....	8
I.1.3. La margarine .....	9
I.1.4. Conditionnement de l'huile et de la margarine .....	9
I.1.5. Matières plastiques .....	10
I.1.5.1. Définition d'une matière plastique .....	10
I.1.5.2. Domaines d'applications .....	11
I.2. Les interactions contenu-contenant .....	12
I.2.1. Définition .....	12
La migration .....	13
La sorption .....	14
La perméabilité .....	14
I.2.2. Facteurs influençant la migration .....	14
I.2.2.1. Condition de contact et de conservation .....	14
I.2.2.2. Nature de l'aliment (contenant) .....	15
I.2.2.3. Nature de l'emballage (contenu) .....	15
I.2.3. Règlementation concernant les emballages alimentaires .....	15
I.2.3.1. Limites de migrations .....	16
I.2.3.2. Evaluation de la migration .....	17
I.2.3.2.1. Test de migration .....	17
I.3. Les polymères étudiés .....	21

Introduction .....	21
I.3.1. Polyéthylène téréphtalate (PET) .....	21
I.3.1.2.1. Estérification .....	22
I.3.1.2.2. La synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol.....	23
I.3.1.2.3 Polycondensation à l'état solide .....	24
I.3.1.3. Propriétés du PET .....	25
I.3.1.3.1. Propriétés thermiques .....	25
I.3.1.3.2. Propriétés mécaniques .....	25
I.3.1.3.3. Propriétés physico-chimiques.....	26
I.3.1.4. Dégradation et vieillissement du PET.....	26
I.3.1.4.1 Le vieillissement chimique.....	26
I.3.1.4.2. Le vieillissement physique .....	26
I.3.1.5. Transformation et mise en bouteilles du PET .....	26
I.3.1.6. Applications du PET .....	27
I.3.2 Le polyéthylène haute densité.....	28
I.3.2.1 Synthèse du PEHD .....	28
I.3.2.2. Quelques propriétés.....	28
I.3.2.2.1. Propriétés mécaniques .....	28
I.3.2.2.2. Propriétés thermiques .....	29
I.3.2.2.3. Propriétés chimique.....	29
I.3.2.3. Applications du PEHD.....	29
Domaine alimentaire :.....	29
Domaine textile :.....	29
Industrie automobile : .....	29
I.3.3. Le polypropylène .....	30
I.3.3.1. Polymérisation du PP .....	30
I.3.3.1.1. Catalyseurs type Ziegler-Natta.....	31
I.3.3.1.2. Métallocènes.....	31
I.3.3.2. Les adjuvants utilisés dans le PP.....	31

I.3.3.3. Propriétés du PP .....	31
I.3.3.4. Application du Polypropylène PP : .....	32
II. Techniques expérimentales .....	33
Introduction .....	33
II.1.1. Infra rouge a transformé de Fourier(FTIR) .....	33
II.1.1.1. Principe de fonctionnement.....	33
II.1.2. Microscope à balayage électronique (MEB) .....	35
II.1.3. Microscope optique .....	36
II.1.3.1. Principe de fonctionnement.....	36
II.2. Produits utilisés .....	37
II.2.1. Eprouvettes de PET .....	37
II.2.2. Eprouvettes de PEHD.....	38
II.2.3. Eprouvettes de PP.....	38
II.2.4. Milieu de contact (heptane).....	39
II.3. Mode opératoire des essais de migration .....	39
II.4. Mesure et méthode d'analyse de la migration.....	40
II.4.1. Mesure de la variation de masse.....	40
II.4.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IFTR.....	41
II.4.2.1. Matériel utilisé.....	41
II.4.2.2. Mode opératoire.....	41
II.4.3. Microscope optique .....	42
II.5. Conclusion.....	42
III. Résultats et discussions .....	43
Introduction .....	43
III.1. Evolution du taux de variation de masse .....	43
III.1.1. Effet de la nature des polymères .....	43
III.1.2. Effet de la température .....	45
III.1.2. Conclusion .....	48
III.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier .....	48
III.2.1.2. Analyse après contact.....	50

III.2.2. Cas du PP .....	54
III.3. Résultats du microscope optique.....	57
III.4. Spectroscopie à absorption atomique.....	58
III.4.1. Cas du PET : .....	58
III.4.2. Cas du PP :.....	59
Conclusion générale .....	61

# Introduction

## **Introduction générale**

Depuis les années 50 et la découverte des plastiques, le monde de l'industrie des polymères n'a cessé de prendre de l'ampleur vu que les plastiques ont pris une place importante dans notre quotidien et ont quasiment remplacé presque toutes les matières premières qui étaient chères et difficiles à exploiter. Ses domaines d'utilisations sont très variés, mais le secteur de l'emballage reste néanmoins le plus dominant avec plus de 35 % du marché mondial et spécialement dans l'agro-alimentaire [1], vu leur coût peu élevé, leur légèreté et le fait qu'ils sont résistants au choc et faciles à mettre en œuvre.

Dans le secteur agro-alimentaire, la production de corps gras tel que l'huile détient aussi une place importante et la préoccupation majeure des industriels est de répondre aux exigences des consommateurs et d'améliorer constamment la qualité du produit. Pour cela les chercheurs sont régulièrement entrain de trouver des améliorations que ce soit sur le produit ou sur les méthodes de conditionnement [2]

Comme nous l'avons dit, les plastiques occupent une part importante dans le conditionnement des corps gras vu les propriétés que ces derniers présentent et les avantages qu'ils offrent comme une diminution du poids qui permet un meilleur transport, une bonne résistance au choc, une isolation thermique remarquable et surtout une grande possibilité de déformation et de couleur qui fait de lui un emballage de choix. Leur rôle le plus important reste est de protéger le contenu en question en formant une barrière contre l'environnement extérieur. [3]

Actuellement, les plastiques utilisés pour le conditionnement sont généralement fabriqués à partir de polyéthylène téréphtalate (PET) pour les bouteilles d'huiles de tournesol, de polyéthylène haute densité (PEHD) pour les bouchons de bouteilles et de polypropylène pour les barquettes de margarine

Mais les plastiques et comme tout autres produits, ont aussi plusieurs inconvénients plus ou moins importants dont les plus importants sont :

- Leurs impacts sur l'environnement, en effet les plastiques sont connus pour être très peu biodégradables et comme presque tous les emballages sont jetables, donc la quantité rejetée étant énorme et de plus en

plus grandissante, ceci impliquera une grande pollution des sols ainsi qu'une nuisance esthétique. De nos jours l'idée de remplacer ces derniers par des matériaux composites devient indispensable.

- L'autre problème consiste en un phénomène d'interaction entre l'emballage et l'aliment en contact, c'est d'ailleurs la problématique de notre mémoire.

Ces interactions sont inévitables et ont de multiples causes telles que la migration d'additifs de plastiques vers l'aliment et peuvent avoir plusieurs répercussions sur la qualité du produit et sur la santé humaine. Par exemple dans les années 70, les chercheurs européens étaient confrontés à un problème toxicologique qui était due à l'utilisation de thermoplastique dans le domaine alimentaire qui a causé plusieurs cas de cancer [4].

Il apparut donc nécessaire d'obtenir des informations plus fiables et précises en ce qui concerne la composition chimique des corps gras à l'issue de la migration des emballages alimentaires, afin de conclure une évaluation des risques sur la santé humaine. La réalisation d'une étude de ces phénomènes fait donc l'objet de notre travail.

Et pour mener à bien notre travail on a divisé notre mémoire en trois grandes parties, une partie bibliographique en premier lieu qu'on a divisée sur trois principaux axes dans lesquels on définit d'abord les corps gras et leurs caractéristiques puis on introduit la notion d'interactions contenu contenant où on explique bien le phénomène et illustre les causes et enfin on donne des informations plus approfondies sur les polymères étudiés.

La deuxième partie est divisée en deux chapitres et on la consacre uniquement à la partie expérimentale. Le premier chapitre est réservé à différentes techniques d'analyse utilisées qui sont : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR) et le microscope optique et une description du matériel ainsi que le dispositif expérimentale.

En ce qui concerne le deuxième chapitre, il comporte une partie réservée à l'ensemble des résultats obtenus par étude du taux de variation de masse et toutes les analyses effectuées par IFTR et microscopie optique et par SAA.

Le mémoire se termine par une conclusion qui synthétise l'ensemble du travail réalisé.

Chapitre I :  
synthèse  
bibliographique

## **Introduction**

Dans cette partie, nous allons introduire quelques notions de bases qui vont nous servir plus tard à mieux comprendre les phénomènes étudiés. On parlera d'abord des corps gras et spécialement de l'huile de tournesol et de la margarine, puis on définira les matières plastiques et leurs applications principales.

### **I.1. Généralités sur les corps gras et les plastiques**

#### **I.1.1. Corps gras**

Plusieurs définitions sont données pour les corps gras parmi elles on cite : « Un corps gras est une substance composée de molécules ayant des propriétés hydrophobes, ils sont majoritairement composés de triglycérides. » Selon le Comité français d'accréditation (COFRAC) : « Un corps gras est une substance naturelle ou élaborée, d'origine animale ou végétale, contenant principalement des triglycérides ». On les trouve dans beaucoup d'aliments comme le beurre, le lait...etc. Ils sont très importants pour la santé humaine vue les vitamines qu'ils nous offrent.[5]

#### **I.1.2. Huile de tournesol**

##### **I.1.2.1. Composition**

L'huile de tournesol est quasiment l'huile la plus consommée en Algérie, comme toutes les huiles végétales elle est essentiellement composée de triglycérides et de composés nommés « mineurs » car ils sont présents à un faible pourcentage dans l'huile (moins de 1%).

Ainsi, la composition de cette dernière est comme suit :

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

Elle est ainsi classée dans les huiles hautement poly-insaturées.

### **I.1.2.2. Caractéristiques de l'huile de tournesol**

#### **I.1.2.2.1. Caractéristiques physiques**

##### ***La densité***

La densité d'un liquide est définie comme étant le rapport entre la masse volumique de fluide sur la masse volumique de l'eau à des conditions de température et de pression de référence, de ce fait elle caractérise le comportement d'un fluide dans l'eau. [7]

##### ***La couleur***

En ce qui concerne la mesure de couleur de l'huile de tournesol, elle se fait par l'utilisation d'un « calorimètre de Lovibond » qui est composé de deux séries de verres de couleur jaune et rouge

##### ***L'indice de réfraction***

L'indice de réfraction est défini comme suit : c'est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la même lumière dans la solution [8]

#### **I.1.2.2.2. Caractéristiques chimiques**

##### ***Indice de peroxyde***

L'indice de peroxyde nous permet de prévoir le comportement de l'huile, puisqu'il mesure la quantité de composés intermédiaire de la réaction d'oxydation. Donc il nous informe sur la capacité à s'oxyder par altération [9]

On définit l'indice de peroxyde comme étant le nombre de milliéquivalent d'oxygène par kilogramme de corps gras [10]

##### ***Indice de saponification***

Il est défini comme étant la quantité de potasse exprimée en milligrammes, nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les acides gras combinés présents dans 1 gramme de corps gras [11]

Cet indice est une mesure indirecte de la masse molaire d'un acide gras

***Indice d'iode***

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 grammes de corps gras [10]

***Indice d'acide***

L'acidité d'un corps gras est le pourcentage de potasse en milligrammes qu'il faut pour neutraliser l'acidité contenu dans 1 gramme de ce dernier. Pour l'huile de tournesol, elle est exprimée en % d'acide oléique et il nous indique sur la quantité d'acides gras libres présents dans l'huile.

**I.1.3. La margarine**

La margarine est un corps gras issu de l'émulsion d'une phase aqueuse dans une phase grasse qui représente 82 % du produit finale. Elle comprend, selon les cas, des huiles ou des graisses, l'eau et/ou le lait, les additifs et les auxiliaires de fabrication. Le type d'huiles ou de graisse qui compose la margarine est variable et ces caractéristiques nutritionnelles en dépendent. [12]

La margarine est en générale composée de :

- 80 % de matière grasse
- 18 % d'eau ou lait
- 2 % d'additifs et produits auxiliaires [12]

Les margarines faites exclusivement avec de l'huile de tournesol sont de plus en plus présentes sur le marché. Elles ont les mêmes caractéristiques nutritionnelles des huiles avec lesquelles elles sont fabriquées. Leurs teneurs en acides gras polyinsaturés est inférieur à celle des huiles du même nom du fait de l'hydrogénation qu'elles ont subie au cours de la fabrication.

**I.1.4. Conditionnement de l'huile et de la margarine**

Les huiles sont le plus souvent conditionnées dans des emballages plastiques dont les principaux sont les polymères semi cristallins tel que le PET. Le polyéthylène téréphtalate (PET), polymère de la famille des polyesters a,

contrairement au PVC, une très faible perméabilité au CO<sub>2</sub>. Il est donc employé dans la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses. Il est largement utilisé pour les bouteilles d'eau minérale. Son utilisation pour les huiles est intéressante étant donné sa faible perméabilité à l'oxygène [2].

En plus de la bouteille, il y a aussi le bouchon qui est très important, ce dernier est fabriqué à base de PEHD vu ces bonnes propriétés mécaniques et sa résistance, le seul problème qu'il peut poser est sa perméabilité vis-à-vis de l'O<sub>2</sub> qui est relativement élevée comparée aux PET.

Mais cependant, une nouvelle technologie de bouchons de PEHD est mise au point dont le but est de renforcer ce dernier par un joint multicouches pour améliorer la barrière à l'oxygène.

En ce qui concerne la margarine, dans la plupart des cas elle est conditionnée dans des contenants de PP vu ces qualités qui en font un emballage de choix.

### **I.1.5. Matières plastiques**

#### **I.1.5.1. Définition d'une matière plastique**

Les plastiques, dérivés d'hydrocarbures sont définis comme étant l'ensemble de composés chimiques que l'on nomme polymère, on peut les trouver sous plusieurs formes et sont souvent appelés résines. On distingue trois types de polymères en général qui sont :

- Les thermoplastiques
- Les thermodurcissables
- Les élastomères

Dans le domaine alimentaire, 97% des emballages se partagent sur six types de résines seulement comme le montre la figure suivante :

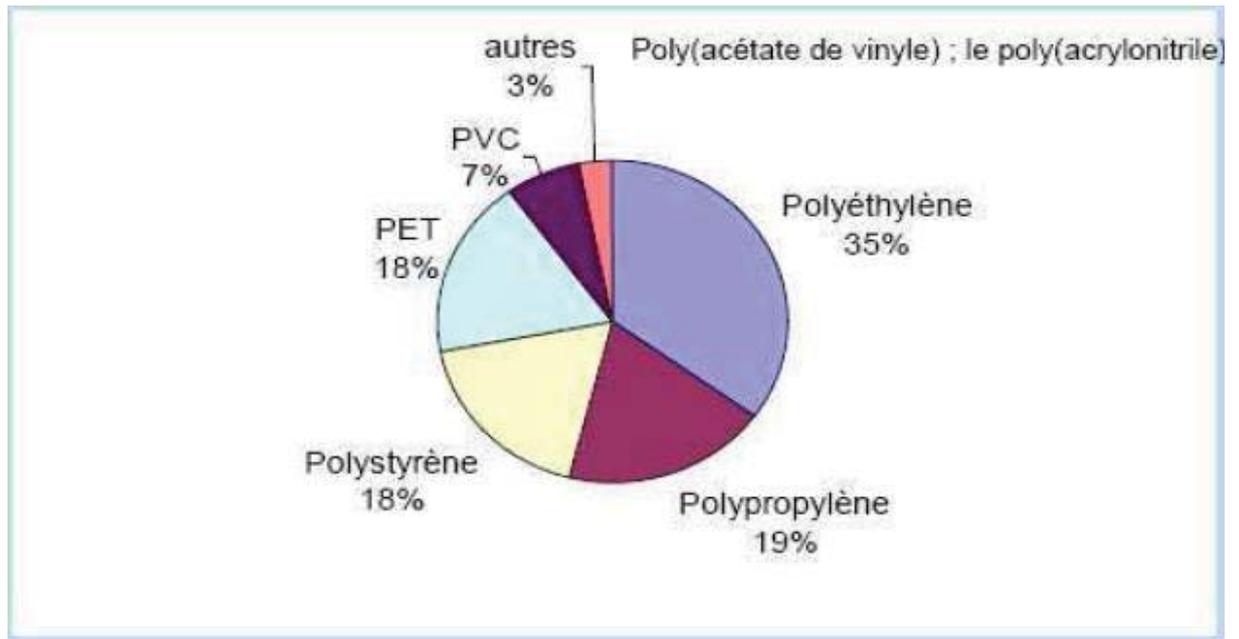


Figure I.1.1 : Polymères utilisés dans le domaine des emballages alimentaires

[13]

### I.1.5.2. Domaines d'applications

Le choix du polymère dans son utilisation industriel dépend de plusieurs paramètres dont les plus importants sont cités ci-dessous :

- Le coût et l'efficacité par rapport à la fonction choisie
- La résistance mécanique
- Le taux de perméabilité à l'humidité
- Et enfin le point le plus important, la conformité vis-à-vis de la législation.

Le tableau ci-dessous résume quelques applications des polymères les plus importants :

Tableau I.1.1 : applications des polymères [14]

Polymères	Applications
Polyéthylène (PE)	Bouteilles, flacons, barquettes, bouchons vissés, fûts et conteneurs
Polypropylène (PP)	Barquettes, caisses et casiers réutilisables, films et sachets transparents,

	tubes, flacons, emballages réutilisables.
Poly chlorure de vinyle (PVC)	Films pour le médical, bouteilles, flacons, blister, feuilles pour thermoformages.
Polystyrène (PS)	Pots pour produits laitiers, gobelets pour distributeurs automatiques, bouchons, boîtiers cosmétiques, boîtes à œufs, barquettes associées à film étirable.
Polyamides (PA)	Film alimentaire, bouchages intérieurs, composants pour tubes souples et flacons multicouches.

## I.2. Les interactions contenu-contenant

### I.2.1. Définition

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques [15]. Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment :

- la perméation
- la sorption
- la migration

Ces dernières sont illustrées dans le schéma ci-dessous :

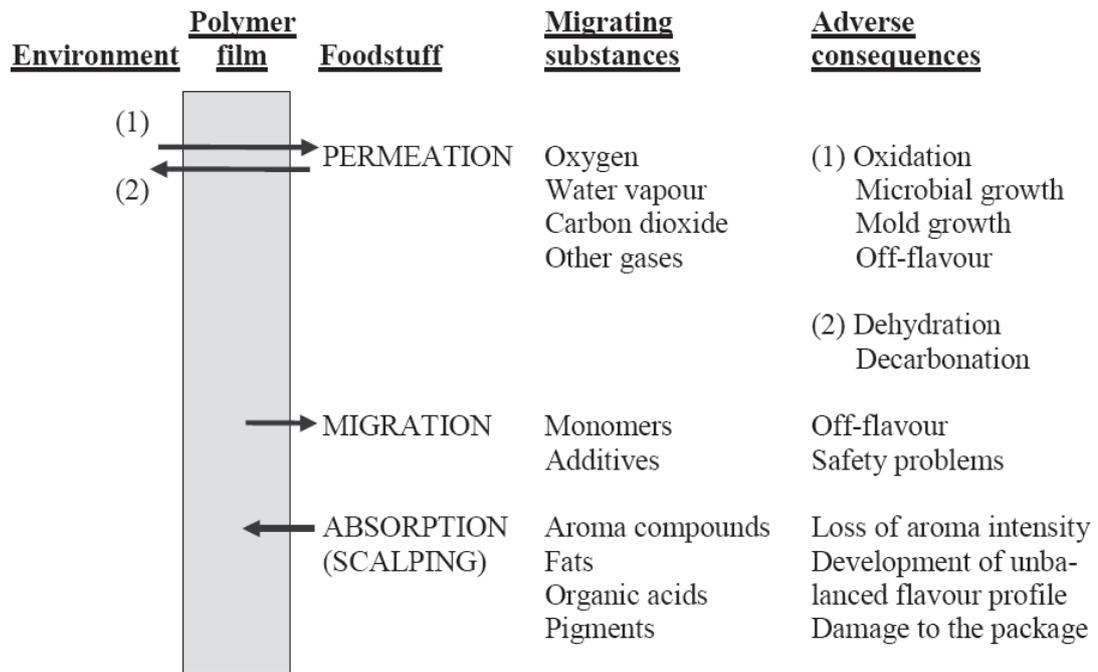


Figure I.2.1 : illustration des phénomènes d'interactions emballages/ aliments [16]

Tous ces phénomènes ont la même origine, une différence de concentration entre deux milieux en un composé. Ce gradient induit un mouvement de matière des régions les plus concentrées vers celles qui le sont moins (phénomène de diffusion)

### **La migration**

Elle survient lorsque les constituants qui sont incorporés dans l'emballage tel que les monomères, les adjuvants ou les stabilisants se transfèrent vers l'aliment. Ils peuvent ainsi changer le goût ou l'odeur de ce dernier, mais aussi le rendre toxique.

La migration de stabilisants vers l'aliment peut aussi causer une accélération de la dégradation de l'emballage. [17]

Il y a deux types de migrations :

- Migration globale : c'est l'ensemble des produits de migration, elle est exprimée en masse sans préciser la nature des éléments qui ont migrés

- Migration spécifique : contrairement à la migration globale, celle-ci exprime la masse d'un constituant spécial qu'il soit simple ou composé qui a subi la migration.

## **La sorption**

Généralement le terme de sorption est associé à la dissolution de molécules pénétrant dans la matrice du polymère, elle inclut l'absorption, l'adsorption, diffusion ou de dispersion du diffusant dans la matrice du polymère. [13]

En d'autres termes, c'est la migration de certains produits de l'aliment vers l'emballage, ils peuvent ainsi changer le polymère en question en le pénétrant ou en le gonflant.

Il est important de noter que dans une même membrane polymérique on peut avoir différentes manières de sorption, de plus cette distribution peut aussi changer avec température, la concentration sorbée, le temps...Etc.

C'est pour cela que l'on distingue cinq cas de sorption classique qui sont :

- La sorption d'après la loi d'HENRY
- La sorption selon LANGMUIR
- La sorption selon FLORY-HUGGINS
- La sorption selon BET (BRUNAUER-EMMET-TELLER)
- La sorption nommée dual mode

## **La perméabilité**

La perméabilité se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O<sub>2</sub> vers l'aliment, le CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [19]

### **I.2.2. Facteurs influençant la migration**

#### **I.2.2.1. Condition de contact et de conservation**

Certains aliment au contact de certains emballages peuvent montrer quelques affinités ce qui peut causer des interactions entre l'aliment et l'emballage

Comme il y a aussi des conditions de stockage pour lesquelles il y a augmentation de ces interactions

Par exemple, la migration augmente avec l'augmentation de la température ou la durée de conditionnement, elle est aussi fonction de l'épaisseur de l'emballage ou même de sa surface, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs

#### **I.2.2.2. Nature de l'aliment (contenant)**

Certains phénomènes de migration se produisent à cause d'une certaine affinité entre l'emballage et l'aliment. Une étude réalisée par Feigenbaum *et al.* (1993) montre bien ces interactions. En effet, le caractère lipophile ou hydrophile du migrant va déterminer sa capacité à diffuser vers l'aliment. Les monomères, stabilisants et adjuvants technologiques sont habituellement des molécules lipophiles. Ils migrent davantage dans les aliments gras.

En termes d'interaction, il existe une possibilité de pénétration du milieu de contact dans l'emballage polymérique en fonction de leurs affinités, par exemple les matières grasses dans les polyoléfiniques ou bien l'eau dans le PET. [19]

#### **I.2.2.3. Nature de l'emballage (contenu)**

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

Ces réactions dépendent de la nature du polymère et de son état de ce dernier. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfiniques et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA). Par contre, le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante [19], [20].

#### **I.2.3. Règlementation concernant les emballages alimentaires**

Vu les répercussions que peuvent entraîner certaines dégradations des emballages sur le plan de la qualité des produits ou bien sur la santé du consommateur (toxicologie), des normes et lois ont été instaurées par les différentes institutions internationales spécifiques qui définissent les limites à ne pas dépasser

des migrants potentiels tels que les additifs, ainsi que l'autorisation des substances à utiliser ou pas, et ils se basent pour ça sur des expériences et des tests de migration

Elles définissent par ailleurs les protocoles à utiliser pour tester la conformité des matériaux (type de contact, durée, température de l'essai, simulant de l'aliment). L'article 14 de la directive «plastiques » 2002/72/CE reconnaît en particulier la possibilité d'utiliser les approches prédictives pour évaluer la conformité des matériaux comprenant une couche en plastique en contact avec les aliments [21].

Etant données l'importance et la diversité des emballages et contenants plastiques dans le domaine alimentaire, une directive spécifique a été adoptée : 90/128/CEE [22]. Elle a été ensuite modifiée par les directives 92/39/CEE[23], 93/9/CEE[24], 95/3/CEE, 96/11/CEE, et 99/91/CEE, qui donnent, dans une liste dite « positive », les monomères et additifs autorisés au contact alimentaire, à l'exclusion des colorants, pigments et catalyseurs. Ces directives définissent également les limites de migration de toutes ces substances.

### **I.2.3.1 Limites de migrations**

Quartres limites sont définies dans la réglementation européenne :

**La limite de migration globale(LMG)** : elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau [25]. Elle est définie par la directive 90/128/CEE qui précise que cette limite est une mesure de l'inertie de l'emballage et permet un contrôle efficace

Elle est fixée à 60 mg de migrant par kilogramme d'aliment dans les cas suivants :

- Tout dispositif de fermeture tel que les bouchons, joints ou les capsules.
- Des emballages qu'on peut remplir mais dont la surface est impossible à calculer
- Des objets ou des récipients qui peuvent être remplis, d'une capacité allant de 500 ml jusqu'à 10 litres

**La limite de migration spécifique(LMS)** : cette limite de migration concerne les migrants de façon individuelle, et est basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg/Kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 Kg ingère quotidiennement 1 Kg d'aliment emballé contact avec un matériau de 6 dm<sup>2</sup> de surface, soit :

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{ mg/dm}^2$$

Une substance qui aurait une LMS supérieure à la limite de migration globale (60 mg/kg ne se voit pas attribuer de limite de migration spécifique (la condition migration globale <60 mg/kg étant alors plus sévère).

Cette limite est fixée dans les « listes positives » sous l'abréviation LMS. (Directive 90/128/CEE)

### ***Quantité maximale dans le matériau de l'emballage(QM)***

C'est la quantité maximale autorisée de substance (dose maximale d'emploi) dans le matériau pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques.[13]

### ***Quantité maximale par unité de surface(QMA)***

Cette restriction est la quantité maximale par unité d'aire d'emballage, employée lorsque la migration est inférieure à 0,05 mg/kg. C'est le cas des substances employées en très faibles quantités, dont la migration est faible et lorsque la migration totale reste acceptable.[13]

## **I.2.3.2. Evaluation de la migration**

### **I.2.3.2.1. Test de migration**

Dans le but de vérifier la migration des constituants et les doses fixées à ne pas dépasser, des essais de migrations doivent être réalisés sur les produits commercialisés et dans des conditions aussi proches que possible des conditions réelles et de stockage

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 85/572 puis 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.

### ***Milieu simulateur***

Comme il est parfois impossible d'utiliser des aliments pour

tester la migration, on a recours à des simulateurs d'aliment. Les liquides simulateurs d'aliments, définis par la réglementation Européenne ((97/48/CE) sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau I.2.1 : Les simulateurs d'aliment utilisés [20]

Type d'aliment	Type du simulateur	Classification conventionnelle	Nom du simulateur
Aliments aqueux pH>4.5	Eau distillée ou de qualité équivalente	prescrit par la directive 85/572/CEE du conseil	Simulateur A
Aliments acide de pH<4.5	Acide acétique à 3% (p/v) dans l'eau	prescrit par la directive 85/572/CEE	Simulateur B
Aliments alcoolisés	Ethanol à 10% (v/v) ou au titre réel si supérieur à 10%	prescrit par la directive 85/572/CEE modifiée par la directive 200719/CE	Simulateur C
Aliments gras	Huile d'olive si la méthode analytique le permet. Sinon elle peut être remplacée par un mélange de triglycérides synthétiques (HB307, Myglyol) ou de l'huile de tournesol ou de	prescrit par la directive 85/572/CEE	Simulateur D

	maïs		
Aliments secs	Poly(phénylèneoxide )	prescrit par la directive 85/572/CEE	Simulateur E

Des précisions supplémentaires sont apportées pour certains aliments :

- Les matériaux entrant en contact avec des aliments pouvant correspondre à plusieurs simulateurs doivent être testés avec tous les simulateurs correspondants.
- Les résultats des migrations obtenus avec le simulateur D pour certains aliments sont modifiés par un coefficient correctif (ou facteur de réduction) pour tenir compte de son pouvoir d'extraction plus important que celui de l'aliment réel (ex : le chocolat est simulé par l'huile d'olive et la migration est divisée par 5).

### *Conditions de contact*

On essaie toujours de simuler les conditions de contact selon l'utilisation et le conditionnement de l'emballage, les tableaux ci-dessous prennent en considération la température et le temps de contact :

Tableau I.2.2 : durée de test de migration en fonction des conditions réelles de conditionnement [20]

Temps de contact	Durée de l'essai
$t \leq 0.5h$	0.5h
$0,5 h < t \leq 1h$	1h
$1h < t \leq 2h$	2h
$2h < t \leq 24h$	24h
$t > 24 h$	10 jours

Tableau I.2.3 : température de test de migration en fonction des conditions réelles de contact[20]

Température réelle de contact	Température d'essai

$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	$5^{\circ}\text{C}$
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	$40^{\circ}\text{C}$
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	$70^{\circ}\text{C}$
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ}\text{C}$
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	$121^{\circ}\text{C}$
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	$130^{\circ}\text{C}$
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	$150^{\circ}\text{C}$
$T > 150^{\circ}\text{C}$	$175^{\circ}\text{C}$

Généralement, les essais se font souvent dans les conditions proches des normales comme la température ambiante, par exemple pour de l'huile de tournesol conservée à température ambiante on évalue les essais de migration à 20 et 40°C pendant 10 jours

#### *Les tests de substitution*

Lorsque pour des raisons techniques, les tests de migration avec les simulateurs classiques ne sont pas réalisables, des tests de substitution peuvent être utilisés. La directive 97/48/CEE modifie la directive 82/711/CEE en définissant les solvants de substitution, les conditions de température et de temps de contact pour ces tests de substitution. Quelques correspondances entre le simulateur D et les solvants de substitution (isooctane et éthanol 95%) sont répertoriés dans le Tableau suivant :

Tableau I.2.4 : milieux simulateurs de substitution et conditions d'utilisation [20]

Conditions de test de migration avec le simulateur D	Conditions de substitutions avec l'isooctane	Conditions de substitutions avec l'éthanol
10 jours à 5C°	0.5 jours à 50 C°	10 jours à 5C°
10 jours à 40 C°	2 jours à 20 C°	10 jours à 40 C°
2 heures à 70 C°	0.5 heure à 40 C°	2 heures à 60 C°
2 heures à 100 C°	1.5 heures à 60 C°	3.5 heures à 60C°
2 heures à 170 C°	4 heures à 60 C°	6 heures à 60 C°

Dans le cadre de notre travail nous allons travailler avec un milieu simulateur de substitution qui est l'heptane, la raison est que l'heptane a les mêmes caractéristiques que l'éthanol qui est utilisé comme simulateur de substitution et ce dans le but de mieux voir le phénomène de migration, en effet l'huile de tournesol dans sa composition contient des groupements alkyl et ester qui se trouvent dans les additifs des emballages et se trouve aussi dans l'huile.

Pour mieux voir ces phénomènes de migration et ne pas confondre avec la sorption on utilise l'heptane qui ne contient pas ce groupement.

### **I.3. Les polymères étudiés**

#### **Introduction**

Dans la partie précédente de notre travail, on a bien montré les facteurs influant sur les interactions contenu/contenant. Et comme c'est indiqué, la nature, l'état ainsi que la structure du polymère de l'emballage sont des paramètres très importants. De plus certains migrants potentiels sont générés par la dégradation du polymère pendant sa synthèse, sa mise en forme ou bien son usage.

La caractérisation physique et physico-chimique des polymères que l'on va étudier s'avère donc nécessaire pour mieux comprendre les phénomènes d'interactions entre l'emballage et l'aliment.

Nous commencerons par parler du polyéthylène téréphtalate puis le polyéthylène haute densité et enfin nous finirons par le polypropylène.

#### **I.3.1. Polyéthylène téréphtalate (PET)**

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester thermoplastique linéaire saturé, il est semi-cristallin, semi aromatique a enchainement para. Cette structure lui permet d'acquérir la réversibilité chimique, la thermo plasticité ainsi qu'une stabilité thermique et une grande rigidité. Le polyéthylène téréphtalate (PET) est représenté par la figure suivante :

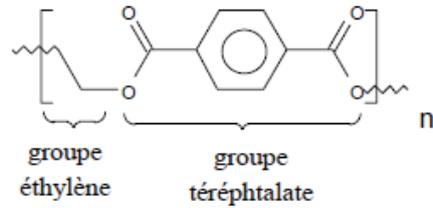


Figure I.3.1 : structure du PET [26]

### I.3.1.2. Synthèse du PET

Plusieurs procédés de fabrication du PET existent, on site [19] :

- La réaction d'estérification directe de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique.
- La réaction de transestérification du téréphtalate de diméthyle par l'éthylène glycol.
- La réaction de l'acide téréphtalique avec l'oxyde d'éthylène.

Seulement, les deux premières méthodes de synthèse sont les plus utilisées dans l'industrie pour des raisons économiques (cout moindre). Dans les deux cas, la première étape consiste en la formation du monomère bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET). Dans la première réaction l'eau est générée comme sous-produit de réaction ce qui est un avantage par rapport au procédé de transestérification où l'excès d'éthylène glycol génère du méthanol, et ce qui implique que la quantité de méthanol en excès doit être éliminée par distillation. Ensuite, la deuxième étape consiste en une polycondensation du produit intermédiaire BHET produisant un excès d'éthylène glycol qui est éliminé sous vide.

La réaction est accélérée par l'addition de catalyseurs organométalliques. Les catalyseurs à base d'antimoine (généralement des acétates et des oxydes) sont utilisés dans 90% de la production mondiale du PET. [27]

En gros, La synthèse du PET consiste donc, dans les deux cas, en une polycondensation du BHET, réaction réversible. L'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter la vitesse de la polycondensation mais peuvent entraîner par la suite des réactions de dégradation.

#### I.3.1.2.1. Estérification

Le schéma ci-dessous résume toute la synthèse

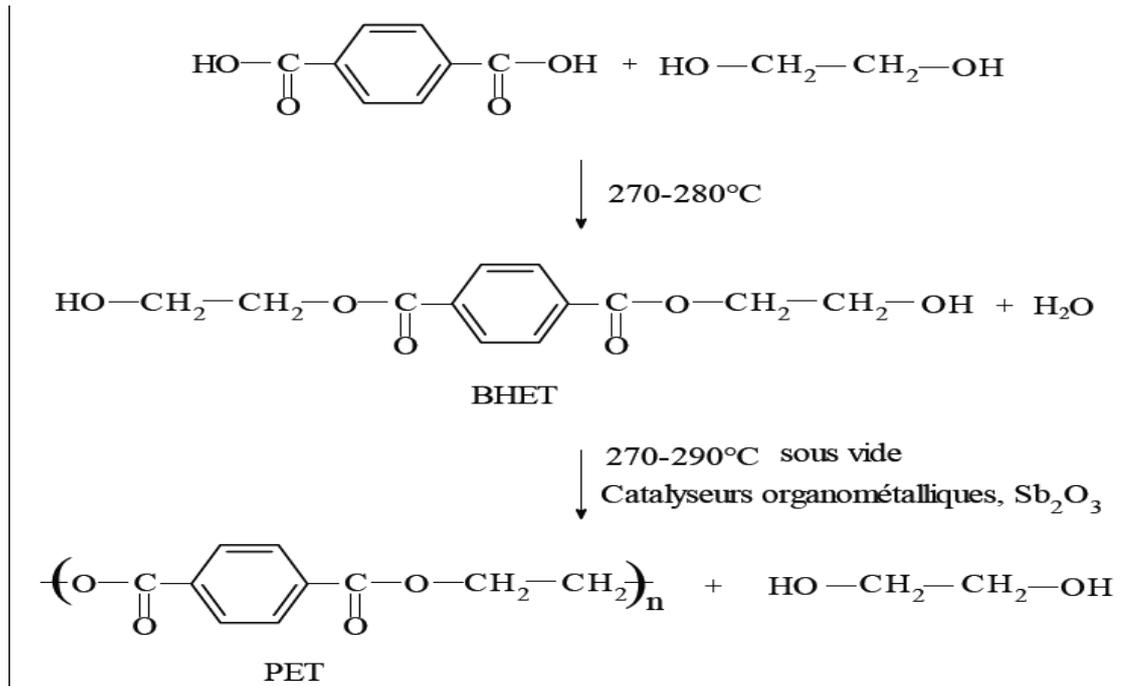


Figure I.3.2 : Schéma de la synthèse du PET par estérification [28]

### I.3.1.2.2. La synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol

Ce second procédé se décompose selon le schéma réactionnel suivant :

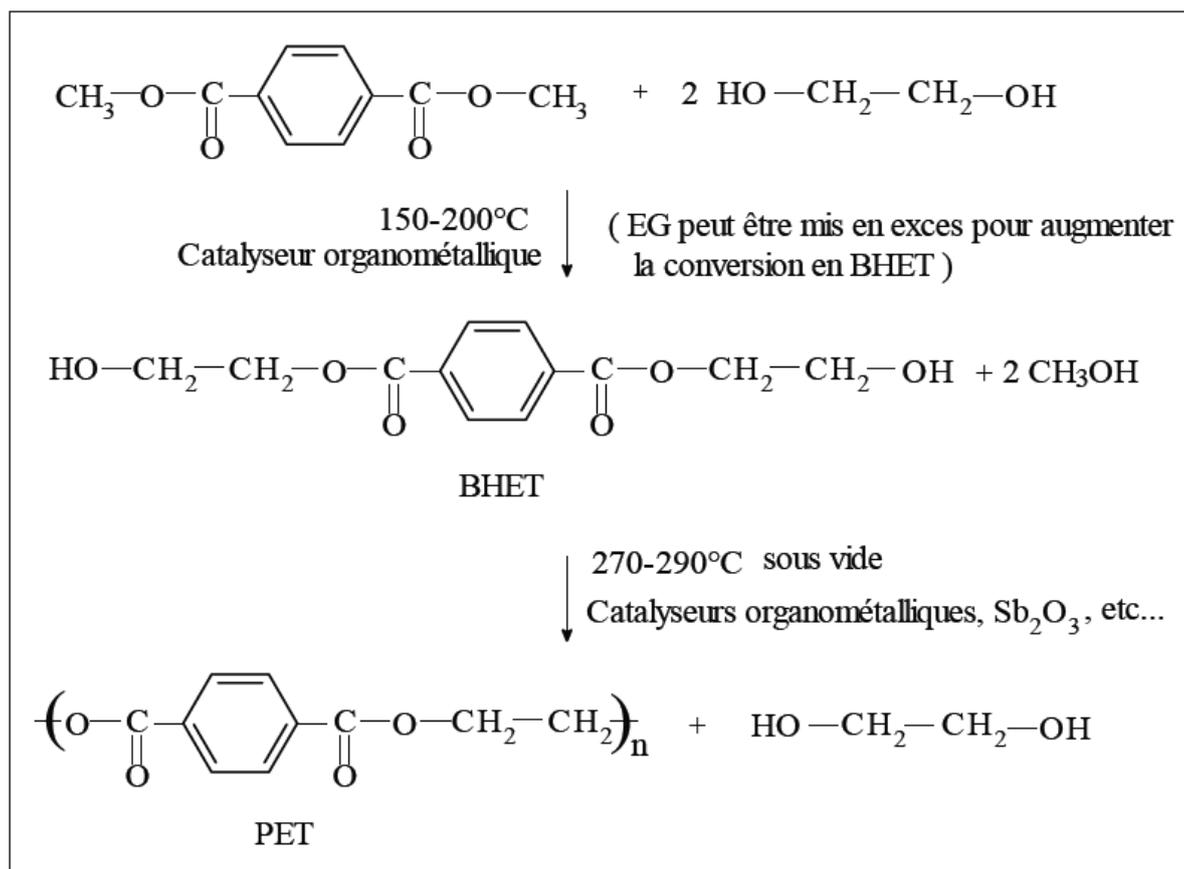


Figure I.3.3 : Schéma de la synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol [28]

### I.3.1.2.3 Polycondensation à l'état solide

La polycondensation à l'état solide permet d'augmenter la masse molaire – en d'autres termes la viscosité – du polymère sans qu'il ne soit soumis à de hautes températures, évitant ainsi les réactions parasites de dégradation des chaînes. Le polymère est porté à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, permettant ainsi la mobilité des chaînes et la diffusion de monomères encore présents dans le matériau. La polycondensation à l'état solide se fait en présence d'un catalyseur métallique, souvent de même nature que la polycondensation à l'état fondu [29].

Mis à part les réactions principales qui conduisent vers la formation de PET, il y a formation de produits secondaires durant la synthèse du PET qui donne lieu à des impuretés libres et indésirables, leurs formations dépendent essentiellement des conditions expérimentales.

Les différentes réactions secondaires ont été classé par J.M. BESNOIN et K.Y. CHOI et on site parmi ces dernières : formation de diéthylèneglycol et d'acétaldéhyde.

### I.3.1.3. Propriétés du PET

Chaque polymère a plusieurs propriétés qu'il acquière durant sa formation ou de sa nature d'origine, et pour connaître leurs propriétés les essais ont été réalisés sur le produit fini ou semi fini selon l'utilisation de ce produit dans l'industrie. Les propriétés les plus importantes du PET sont :

#### I.3.1.3.1. Propriétés thermiques

L'analyse thermique du PET par DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Analyse Thermique Différentielle) permet de montrer la présence de trois transitions principales :

- A  $T = 75\text{ C}^\circ$ , c'est dans le cas du PET sous forme amorphe, ce dernier devient moins rigide
- A  $T = 145\text{ C}^\circ$ , sa correspond a une recristallisation du PET partiel et spontanée
- Et enfin entre  $270\text{-}280\text{ C}^\circ$  on observe une fusion du PET qui est expliquée par la fusion des cristallites

C'est pour cela qu'on cristallise le PET (pour avoir une meilleure résistance thermique)

#### I.3.1.3.2. Propriétés mécaniques

Le tableau ci-dessous résume quelques propriétés mécaniques :

Tableau I.3.1 : propriétés mécaniques du PET

	Semi-cristallin	PET amorphe
Contrainte au seuil (rupture) (MPa)	60-75	56-80
Allongement au seuil (rupture) (%)	70-90	3-300
Module de traction (GPa)	2.5-3	2-2.2

### **I.3.1.3.3. Propriétés physico-chimiques**

Indice de viscosité : il est en général calculé en solution dans un mélange phénol/di chlorobenzène 50/50 en volume selon la norme ISO 1628/5.

Teneur en groupement COOH : cette teneur nous indique sur la dégradation thermique et aussi sur la sensibilité à l'hydrolyse. Sa valeur moyenne admise se situe entre 25 et 40 meq/kg.

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

### **I.3.1.4. Dégradation et vieillissement du PET**

On définit le vieillissement comme une modification de la structure et/ou la composition du matériau polymère causée par sa propre instabilité, par l'interaction avec l'environnement, par une contrainte mécanique ou bien par combinaison de plusieurs de ces causes [30]. On distingue deux principaux types de vieillissement :

#### **I.3.1.4.1 Le vieillissement chimique**

Il entraîne des modifications de la structure macromoléculaire et les propriétés mécaniques du polymère, il y a plusieurs types de vieillissement chimique qu'on cite ci-dessous :

- Dégradation hydrolytique
- Dégradation thermo-oxydative
- Dégradation physique

#### **I.3.1.4.2. Le vieillissement physique**

Il modifie la configuration spatiale du réseau macromoléculaire ou la composition du matériau polymère.

### **I.3.1.5. Transformation et mise en bouteilles du PET**

Dans toute transformation du PET, il est nécessaire d'étuver soigneusement les matières premières (granulés, chips) pour minimiser l'hydrolyse. La reprise d'humidité par adsorption superficielle est rapide (moins de 15 minutes) à température ambiante. En pratique, juste avant la transformation, le PET est séché dans un courant d'air ou d'azote sec et chaud (120 à 135 °C) pendant 2 à 6 heures (2 à 3 h pour la résine vierge, 3 à 4 h pour

la résine re-broyée recyclée et 4 à 6 heures pour la résine humide) dans des trémies séchantes. Le procédé s'effectue en deux étapes : le moulage (ou injection) et le soufflage :

- Injection du PET fondu dans un moule pour former une préforme très amorphe. Au cours de l'injection, on procède à une transformation par passage à l'état fondu où la température est donc supérieure à la température de fusion. Les réactions représentées dans la Figure 2 peuvent alors se produire.

- Soufflage de la pré-forme (bi-étirement radial et axial) à 110-125 °C. Il convient de distinguer deux types de cristallinité ne diffusant pas la lumière de la même façon :

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

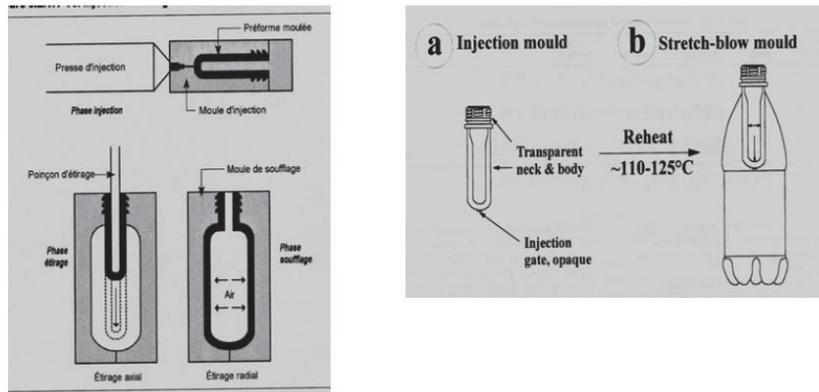


Figure I.3.4 : Schéma du procédé de mise en bouteilles du PET.

### I.3.1.6. Applications du PET

Le polyéthylène téréphtalate est utilisé pour fabriquer des bouteilles de boissons gazeuses, d'eau ou d'huiles comestibles ainsi que d'autres contenants de produits alimentaire ou non. Il sert aussi à fabriquer des rubans vidéo et audio, des composantes électroniques ainsi que des pièces de rechange automobiles, certains vêtements sont fabriqués de fibres de PET ils sont infroissables

La forme cristalline du PET est recommandée pour les aliments congelés ou réfrigérés tandis que la forme amorphe est recommandée pour les boites pliantes de pâtisserie etc.

### **I.3.2 Le polyéthylène haute densité**

Le polyéthylène haute densité est un thermoplastique semi-cristallin, il est obtenu par procédé de polymérisation de l'éthylène à basse pression, la densité du produit varie entre 0.95 et 0.97 g/cm<sup>3</sup>. Le PEHD représente 18% du marché de l'alimentaire. [31]

#### **I.3.2.1 Synthèse du PEHD**

Il y a plusieurs voies de production du PEHD, mais seulement deux d'entre ces méthodes sont très utilisées dans l'industrie, ces méthodes sont :

Le procédé Phillips : est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent (CrO<sub>3</sub>) sur un support de silice et/ou d'alumine. Le premier procédé Phillips consistait en une polymérisation en solution dans le cyclohexane. Il a été largement supplanté par le procédé particle-form beaucoup plus économique en énergie, dans lequel la réaction s'effectue en suspension dans un hydrocarbure liquide, généralement l'isobutane. La température du milieu, qui est de l'ordre de 100 °C, règle la masse molaire du polymère, la pression devant être suffisante (≈ 3 MPa) pour que le milieu reste liquide. [31]

Le procédé Ziegler est fondé sur l'emploi d'un catalyseur à base de tétrachlorure de titane associé à un composé organométallique : un chlorure d'alkylaluminium. Les premières unités de polymérisation en solution ont peu à peu laissé la place à d'autres fonctionnant en suspension dans un hydrocarbure du type hexane. Les températures de réaction sont généralement légèrement inférieures à 100 °C et la pression est de quelques méga pascals. Le degré de copolymérisation dépend des proportions relatives d'éthylène et de comonomère dans le milieu réactionnel. La masse molaire est contrôlée par un agent de transfert qui est l'hydrogène. [31]

#### **I.3.2.2. Quelques propriétés**

##### **I.3.2.2.1. Propriétés mécaniques**

La rigidité du PEHD ainsi que la dureté augmentent avec la cristallinité de ce dernier, tandis que la résistance au choc varie de façon inverse c'est-à-dire plus le PEHD est moins cristallin et sa masse molaire plus élevée plus la résistance diminue

### I.3.2.2.2. Propriétés thermiques

La température de fusion du PEHD est en moyenne comprise entre 125 et 135 °C, sa conductivité thermique décroît à l'état solide de  $0.47 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $0 \text{ °C}$  à  $0.35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $100 \text{ °C}$ . Elle est constante à l'état fondu et estimée à  $0.25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

### I.3.2.2.3. Propriétés chimique

De par sa nature paraffinique non polaire, le PEHD résiste bien aux acides forts non oxydants et aux bases fortes

Le tableau ci-dessous résume quelques avantages et inconvénients du PEHD :

Tableau I.3.2 : avantages et inconvénients du PEHD

Avantages	Inconvénients
Résilience même à basse température Excellente propriétés électriques Inertie chimique Soudage thermique facile Excellente résistance à l'eau	Très sensible aux UV Retrait important au moulage Sensibilité aux phénomènes de fissuration

### I.3.2.3. Applications du PEHD

Le polyéthylène haute densité a de multiples propriétés qui le rendent utilisable dans plusieurs domaines que ce soit comme emballages ou autres choses, les utilisations les plus répandues du PEHD sont :

**Domaine alimentaire :** Le PEHD est utilisé pour fabriquer divers emballages tel que les bouteilles d'eau, jus ou bien de lait il est aussi utilisé comme contenant de certains céréales ou même de bouchons comme dans notre cas d'étude (bouchons pour bouteilles d'huile de tournesol).

**Domaine textile :** On distingue les bandelettes pour le tissage de toiles industrielles et agricoles aussi ainsi que les bandelettes pour les tricots et pour les ficelles. Les bandelettes en PEHD sont plus résistantes aux UV et à l'abrasion que celle du polypropylène

**Industrie automobile :** Dans ce domaine, on utilise le PEHD comme matériau dans les réservoirs d'essence, les premières tentatives ont été réalisées dans les années soixante sur des véhicules légers ensuite elle fut développée sur presque la totalité des véhicules à partir des années soixante-dix. Néanmoins, la perméabilité du PEHD

vis-à-vis des carburants pose un vrai problème, les chercheurs ont trouvé plusieurs solutions, parmi elles l'idée de revêtement de la surface intérieure de ces derniers par du fluor ou par du trioxyde de soufre.

### I.3.3. Le polypropylène

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique semi-cristallin formé de chaînes linéaires constituées de motifs propylène dans le cas d'un homopolymère comme l'indique la figure ci-dessous.

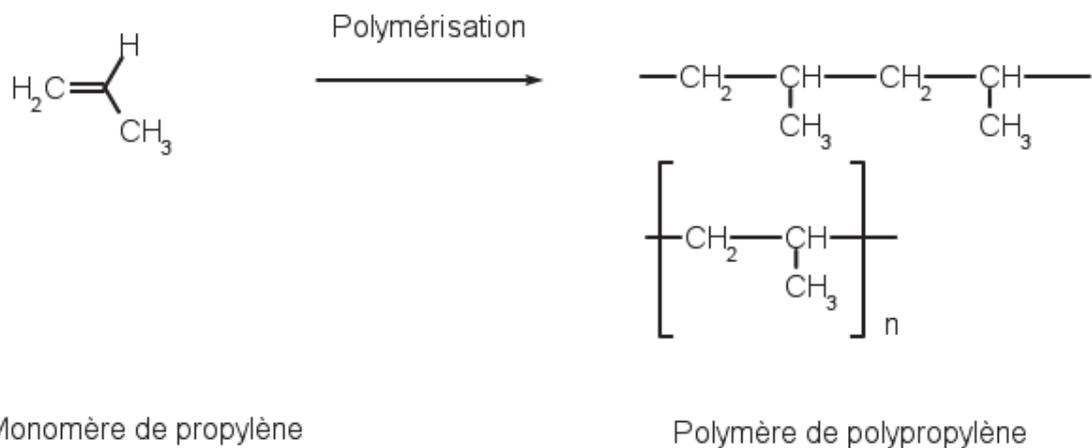


Figure I.3.5 : Schéma de la structure du polypropylène [13]

Trois types d'arrangement des groupements méthyles CH<sub>3</sub> sont possibles de part et d'autre de la chaîne carbonée principale :

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

Le polypropylène représente 12 % du marché de l'emballage alimentaire.

#### I.3.3.1. Polymérisation du PP

La polymérisation du polypropylène se fait par addition polymérique du propylène CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub> en présence de catalyseur, en effet sans catalyseurs l'enchaînement de motifs de propylène ne se fera pas spontanément. Parmi les catalyseurs utilisés dans ce type de

réaction on trouve les catalyseurs de Ziegler-Natta et les métallocènes. Ces derniers doivent conduire a certains résultats comme :

- Une polymérisation rapide
- Rendement élevé en polymère
- Isotacticité élevée du produit

#### **I.3.3.1.1. Catalyseurs type Ziegler-Natta**

Ces systèmes catalytiques sont constitués d'un catalyseur choisi parmi les dérivés de métaux de transition (Ti, Zr, V, Co) et d'un cocatalyseur qui peut être un hydrure ou un dérivé alkylé d'un élément électronégatif. Le tableau ci-dessous résume les systèmes catalytiques les plus utilisés pour polymériser le PP :

Tableau I.3.3 : systèmes catalytiques pour la polymérisation du PP [32]

monomère	catalyseur	cocatalyseur	polymère
Propylène	TiCl <sub>3</sub>	AlEt <sub>2</sub> Cl	Iso-propylène
	VCl <sub>4</sub>	AlEt <sub>2</sub> Cl	Syndio-propylène
	TiCl <sub>3</sub>	GaEt <sub>3</sub>	Iso-propylène
	TiCl <sub>3</sub>	BeEt <sub>2</sub>	Iso-propylène

#### **I.3.3.1.2. Métallocènes**

Les métallocènes sont des composés organométalliques, ils permettent le contrôle de l'isotacticité qui peut atteindre 99%. Leurs rendements sont environ 100 fois supérieurs à ceux des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. Le polymère obtenu est donc avec une grande pureté et il n'y a aucun rejet de catalyseurs avec les eaux usées.

#### **I.3.3.2. Les adjuvants utilisés dans le PP**

Les adjuvants utilisés pour le PP sont en général les mêmes utilisés pour le polyéthylène. Ce sont généralement des phénols utilisés à très petites quantités (surtout les sulfures de phénol) et du noir de carbone employé comme filtre UV.

#### **I.3.3.3. Propriétés du PP**

Le polypropylène est une matière légère et ductile, c'est un solide qui fond vers 150 °C et qui est totalement solide à froid, à partir de 80 °C il commence à se

dissoudre dans les hydrocarbures aromatiques et chlorés. Généralement, cette résine peut être blanche ou opaque comme elle peut être colorée.

Elle est assez résistante à l'humidité, l'huile, les acides, les bases et certains solvants.

Tableau I.3.4 : avantages et inconvénients du PP [33]

Avantages	Inconvénients
Faible densité Rigidité élevée Excellente résistance chimique Possibilité de stérilisation jusqu'à 135 °C	Collage difficile Sensibilité aux UV Perméabilité aux gaz Soudage à haute fréquence impossible

**I.3.3.4. Application du Polypropylène PP :** En raison de son point de fusion élevé, il est idéal pour le contenant de boisson chaude, il est aussi utilisé comme contenant d'autres produits tel que le ketchup, la margarine etc.

Les fibres de propylène sont utilisées dans la fabrication de cordes, tapis, coque de bateau et pièces de rechange automobile.

Chapitre II :  
Techniques  
expérimentales

## **II. Techniques expérimentales**

### **Introduction**

Vu les dangers que peuvent causer ces différentes interactions, et dans le but de mieux voir les phénomènes de migration et d'identifier les différents migrants et produits d'interactions nous devons trouver des méthodes d'analyses correspondantes pour identifier ces différentes substances.

Afin d'identifier les différents phénomènes, on procède par deux grandes études :

- L'une basée sur des méthodes expérimentales qui est l'étude de variation de masse
- L'autre, se base sur des résultats de méthodes analytiques

Dans ce chapitre nous allons détailler toutes ces méthodes et expliquer leurs principes et leur mode opératoire. Nous commencerons par définir les méthodes d'analyses que nous allons utiliser et qui sont :

- Microscope optique à fond blanc
- Infrarouge a transformée de FOURIER

Ensuite nous poserons tous les protocoles d'utilisation de ces différentes méthodes, ainsi qu'une présentation du matériel utilisé.

Et enfin nous décrirons comment nous avons mis en place notre système expérimental dans le but de faire les tests de migration **II.1. Techniques d'analyse**

#### **II.1.1. Infra rouge a transformé de Fourier(FTIR)**

La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

##### **II.1.1.1. Principe de fonctionnement**

Le principe repose sur le fait que lorsqu'on envoie une énergie ou une longueur d'onde a une molécules qui est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule,

celle-ci va absorber la vibration et on notera une diminution du rayonnement réfléchi par rapport à celui transmis à l'entrée.

Sachant que le domaine de l'infrarouge se situe entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , il correspond donc au domaine de vibration de la totalité des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie (groupements peu polaires, C=C, S-S).

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre qui permet de calculer les longueurs d'ondes par production de d'interférences. L'interféromètre de Michelson (1891) 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 comme le montre la figure.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs.

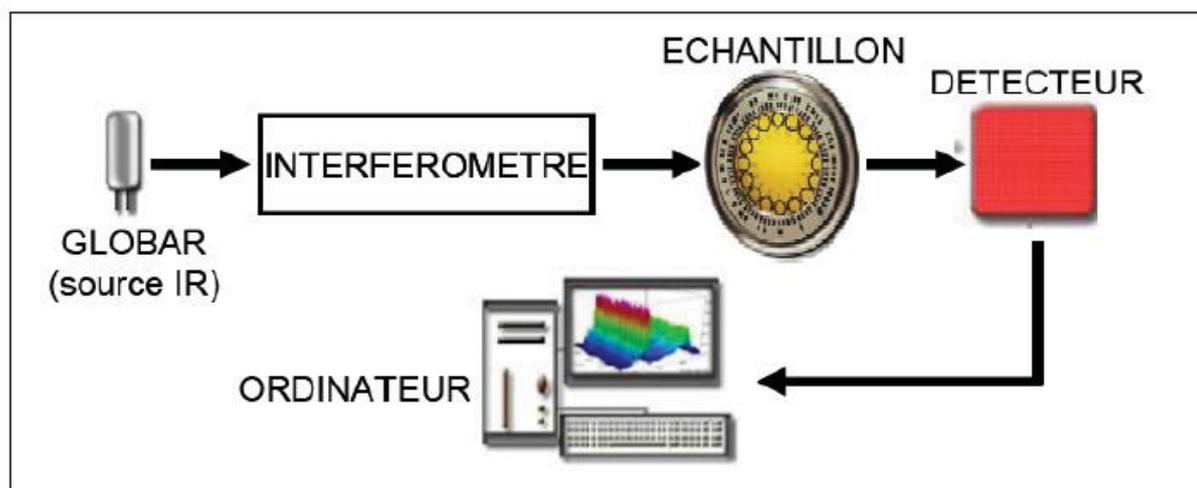


Figure II.1.1 : Composants essentiels de l'FTIR

- L'interféromètre : Il permet de calculer les longueurs d'ondes par production de d'interférences. L'interféromètre de Michelson (1891) 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 comme le montre la figure.

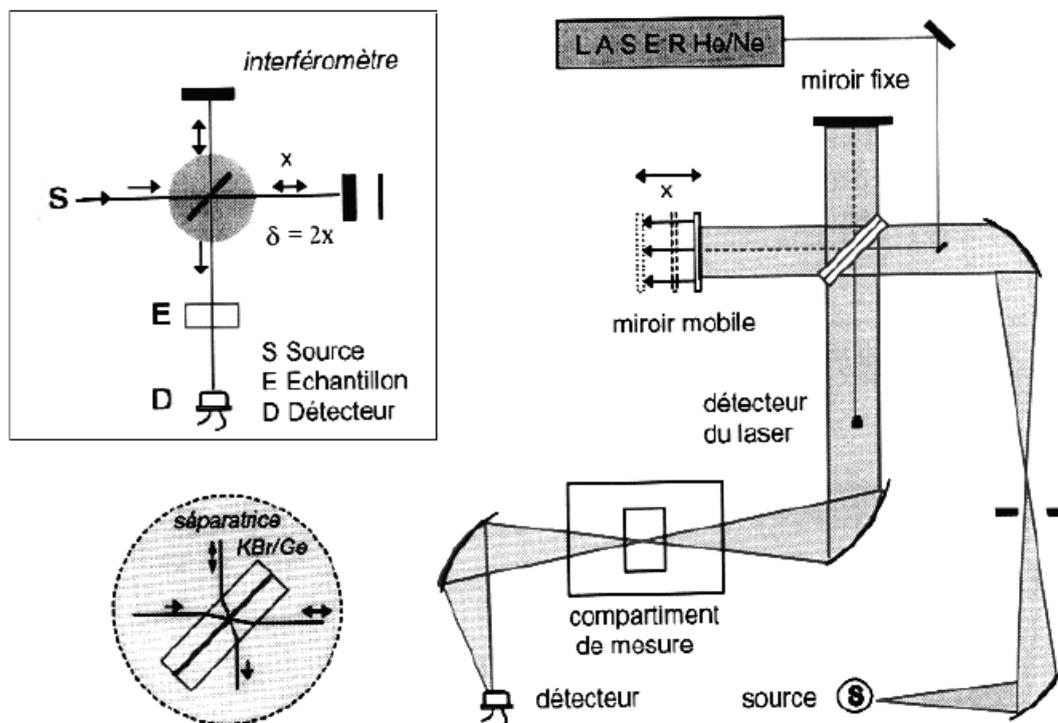


Figure II.1.2 : interféromètre de Michelson

### II.1.2. Microscope à balayage électronique (MEB)

Pour caractériser la microstructure de notre matériau d'emballage en contact avec le simulateur organique et pour étudier les éventuels effets de la sorption des molécules sur l'organisation des chaînes macromoléculaires, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique utilise un faisceau d'électrons mono énergétique localisé, d'énergie de quelques centaines d'eV à quelques dizaines de keV, qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires sont émis par l'échantillon et sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

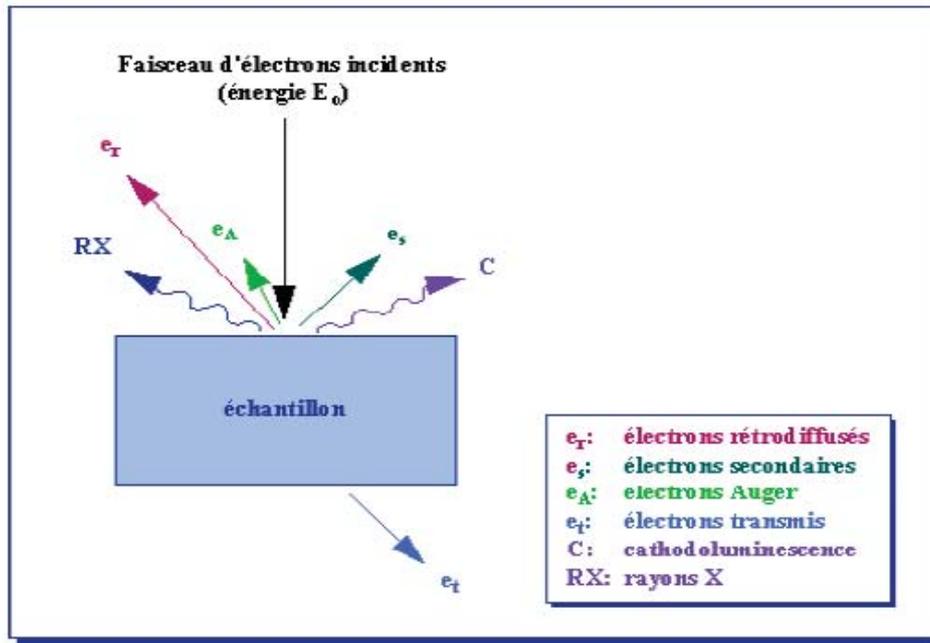


Figure II.1.5 : représentation schématique entre le faisceau d'un électron et un échantillon

### II.1.3. Microscope optique

Faute de matériel au niveau du laboratoire, on a proposé de travailler avec un autre microscope qui le microscope optique qui permet de voir la dégradation en surface des éprouvettes, mais certainement pas avec une aussi grande qualité que le MEB.

#### II.1.3.1. Principe de fonctionnement

Un tube possède à ses deux extrémités des lentilles. Le premier groupe de lentilles, dirigé vers l'objet à examiner, constitue l'objectif. Il donne une image réelle, inversée et agrandie de l'objet. Cette image n'est pas formée sur un verre dépoli, mais se trouve quelque part dans le tube optique, c'est l'image intermédiaire.

Le deuxième groupe de lentilles, dirigé vers l'œil de l'observateur, est appelé l'oculaire ; il fonctionne comme une simple loupe et grossit l'image précédente. On obtient alors l'image définitive virtuelle, plus ou moins fortement grossie et renversée de l'objet initial.

Le grossissement total du microscope est égal au produit du grossissement de l'objectif (un rapport de longueurs) par le grossissement de l'oculaire (un rapport angulaire).

Le schéma ci-dessous illustre le fonctionnement d'un microscope :

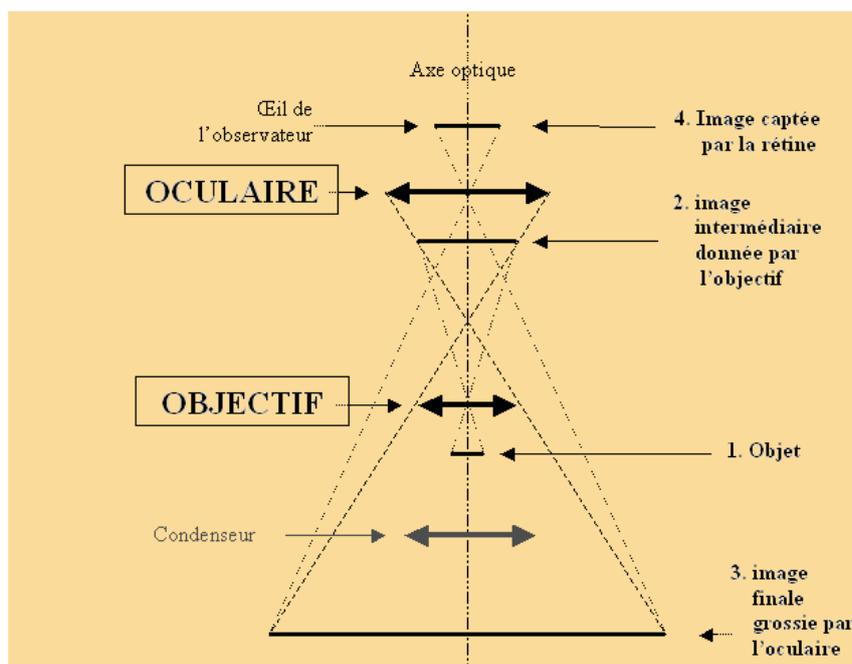


Figure II.1.6 : principe de fonctionnement du microscope

## II.2. Produits utilisés

### II.2.1. Eprouvettes de PET

Nous avons pris nos échantillons de PET à partir de bouteilles d'huile de tournesol de marque Elio fabriquées dans le complexe industriel agroalimentaire CEVITAL de BEJAIA, quelques spécificité des bouteilles de PET sont données ci-dessous :

Tableau II.1.1 : propriétés du PET utilisé [33]

Aspect	Granulés sphériques et ou cylindriques de forme homogène
Température et temps de séchage	160 / 170°C – 04 / 05Hres
Point de fusion	247 ± 2°C
Température de moulage	270 / 290°C
Densité	1,39 ± 0,01gr/cm <sup>3</sup>
Indice de viscosité	0,8 ± 0,02 dl/gr
Teneur en eau (humidité)	< 0,2 (% Pondéral)
Impuretés (Poussière)	< 0,02 (% Pondéral)

Point de cristallisation	$250 \pm 5^{\circ}\text{C}$
Poids de 100 granulés	$1,4 \pm 0,1\text{gr}$
Couleur	
L_____	$86 \pm 2$
_____ A	$- 0,5 \pm 1$
_____ B	$- 1,5 \pm 1$

### II.2.2. Eprouvettes de PEHD

En ce qui concerne les éprouvettes de PEHD, les bouchons de PEHD sont fabriqués au niveau de l'usine SABIC (ARABIE SAOUDITE), quelques caractéristiques de ce PEHD sont décrites dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1.2 : propriétés du PEHD utilisé [34]

Propriétés	Valeurs
Dissolution (g/10min)	20
Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	$<-75$
Point d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	128
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.956

### II.2.3. Eprouvettes de PP

Ces dernières sont prises de barquettes de margarine MATINA fabriqué au niveau du complexe CEVITAL



Figure II.1.7 : barquette de margarine (MATINA)

Le tableau ci-dessous résume quelques caractéristiques du propylène :

Tableau II.2.3 : propriétés du PP utilisé [35]

Caractéristiques	Valeur
Point de fusion (°C)	165
Résistance a la tractation (MPa)	25
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0.905
Indice de fluidité (g/10 min)	55

#### II.2.4. Milieu de contact (heptane)

L'heptane que l'on trouve généralement dans l'industrie correspond a un mélange d'hydrocarbures alyphatiques et alicycliques en C<sub>7</sub>. Il est principalement constitué de n-heptane de formule CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>

Le tableau ci-dessous résume quelques propriétés importantes de l'heptane :

Tableau II.2.4 : propriétés de l'heptane

Propriétés	Valeurs
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	100.2
Point de fusion (°C)	-90.4
Point d'ébullition (°C)	98
Densité (D <sup>20</sup> )	0.68
Température d'auto-inflammation (°C)	215

#### II.3. Mode opératoire des essais de migration

Les essais de migration sont effectués à partir d'éprouvettes de PP, PEHD et de PET découpés différemment. Les échantillons de PET sont découpés en carré de 2 cm de côté a partir de bouteilles d'huile ELIO de 1L, tandis que ceux du PP sont découpés en cercle de 2cm de diamètre à partir de barquettes de margarine MATINA et enfin ceux du PEHD sont coupés en cercle de 1cm de diamètre.

Ces essais de migration ont été réalisé sur une durée de 12 jours avec agitation permanente, on a aussi réalisé ces essais à 20 et à 40 °C à l'aide d'un thermo couple

pour fixer la température (notamment à 40°C) dans l'intention de prévoir l'effet de la température sur le phénomène de migration.

Ces échantillons sont placés dans la cellule de migration en verre (12 échantillons) fixé avec une tige en acier inoxydable et entre chaque échantillon, il y a une bague en verre pour séparer les éprouvettes (pour éviter tout contact), ces derniers sont plongés dans 120 ml de simulateur qui est dans notre cas l'heptane. La figure suivante illustre bien le dispositif expérimental

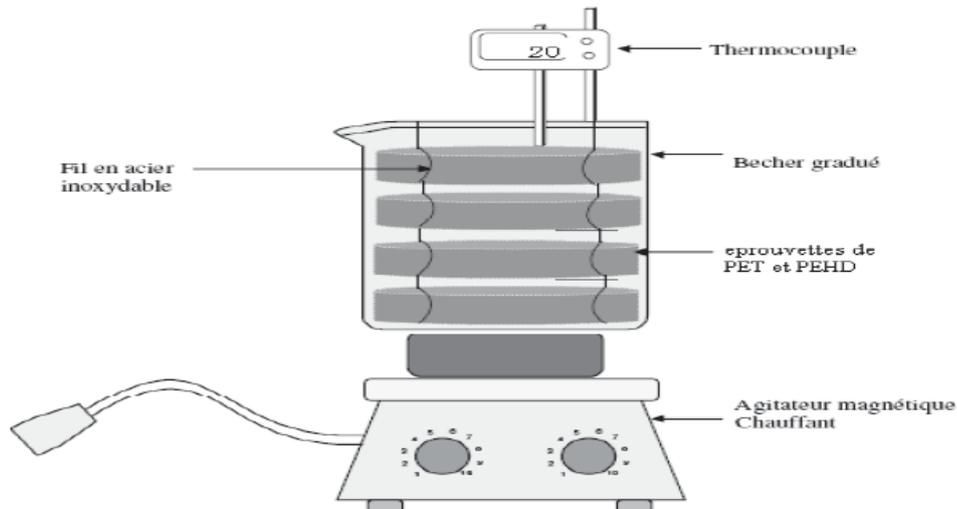


Figure II.1.8 : installation expérimentale des essais de migration

Pour suivre la migration, on suit la variation de masses par un prélèvement au quotidien des pastilles, ainsi qu'un prélèvement de 10 ml du simulateur. Les pastilles sont prélevées puis essuyées pour être pesées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0.0001 mg

## II.4. Mesure et méthode d'analyse de la migration

### II.4.1. Mesure de la variation de masse

Cette mesure a pour but d'identifier le phénomène qui s'y produit lors du contact entre les éprouvettes et le milieu simulateur.

L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps a été suivie.

Elle est calculée selon la relation suivante :

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

Sachant que :  $m_t$  est la masse de l'échantillon essuyé et pesé plusieurs fois jusqu'à stabilisation de la masse

$m_0$  est la masse de l'échantillon pesé avant l'essai de migration

#### II.4.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IFTR

Cette méthode est utilisée dans le but de faire une étude qualitative, en identifiant les espèces qui ont migré

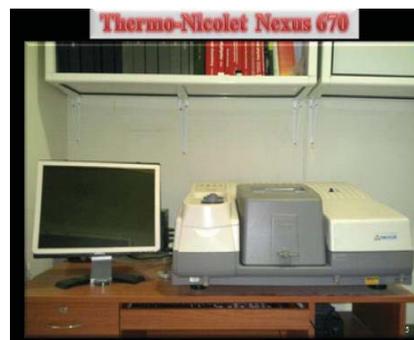
##### II.4.2.1. Matériel utilisé

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Thermo-Nicolet « Nexus » 670; les mesures sont effectuées avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et 32 balayages. Le logiciel OMNIC6.0 est utilisé pour les traitements des spectres (correction de ligne de base, normalisation,..) et les déconvolutions.

Le spectromètre FT-IR fonctionne sous les mêmes principes qu'un simple spectromètre. Ses mécanismes sont logés dans deux compartiments: Banc optique et le compartiment de l'ordinateur comme le montre la figure ci-dessous.



a) Bac optique



b) le compartiment de

l'ordinateur

Figure II.1.9: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

##### II.4.2.2. Mode opératoire

L'analyse a été faite sur des éprouvettes de PET, PEHD et PP qui ont subits les tests de migration et pour cela on a procédé comme suit :

Concernant les films de PEHD, on a pris 0.05 g de la pastille qu'on va dissoudre dans 3 à 4 ml de xylène, après dissolution complète on verse cette solution dans un support en verre et on l'introduit dans un étuve à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24h. On obtiendra un film mince blanc qu'on analysera.

Pour les éprouvettes de PET, celle-ci ont été analysé tel qu'elle vu leurs transparences

Et enfin pour le PP, l'analyse a directement été effectuée selon le mode ATR.

### II.4.3. Microscope optique

Pour cette observation on a utilisé un microscope optique de type OPTIKA muni d'un logiciel d'analyse « OPTIKA View » qui permet de lire, de traiter et de sauvegarder les images sur ordinateur, la figure suivante montre le microscope utilisé.

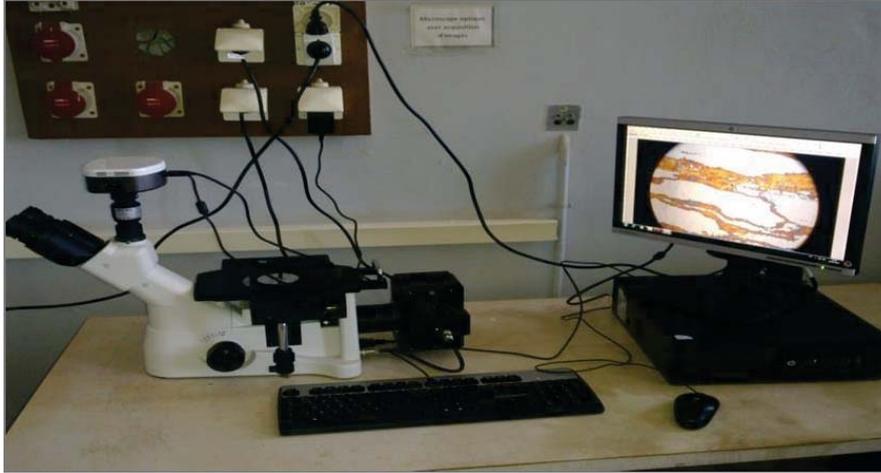


Figure II.1.10 : *Microscope optique de type OPTIKA. (ENP, laboratoire de métallurgie).*

### II.5. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de nous familiariser avec le matériel utilisé ainsi que de connaître le protocole expérimentale des tests de migration pour ensuite savoir interpréter les résultats.

# Chapitre III :

## Résultats et interprétations

### **III. Résultats et discussions**

#### **Introduction**

Dans ce chapitre nous allons détailler tous les résultats obtenus par variation de masse, par IRTF ou par microscope optique dans le but de trouver une interprétation logique et essayer de voir une explication plus ou moins physique de nos résultats.

#### **III.1. Evolution du taux de variation de masse**

En vue de déterminer la nature du phénomène qui se produit lors de la mise en contact des éprouvettes de PET, PEHD et de PP avec le milieu simulateur (heptane), l'étude de la variation de masse est un facteur très important, c'est pour cela qu'on a suivi la variation de masse en fonction du temps. En effet le suivi de la masse au fil du temps pourrait nous indiquer sur le phénomène qui s'y produit :

- Si le taux de variation de masse augmente cela veut dire qu'il y a gain en masse due à la pénétration du liquide simulateur dans l'échantillon.
- si dans le cas contraire la variation diminue ça impliquerai qu'il y a pertes de certains composés (additifs ou autres produits de dégradation) vers le milieu simulateur.

Notant que dans notre étude, on a suivi le taux de variation en fonction de deux facteurs qui sont : la température et la nature du polymère

Nous avons calculé ce taux à l'aide de l'équation cité dans la partie précédente et nous avons obtenu des résultats selon les deux facteurs

#### **II.1.1. Effet de la nature des polymères**

Les deux graphes suivants illustrent l'effet de la nature du polymère sur les taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les éprouvettes de PET, PEHD et de PP A 20 ET 40 °C

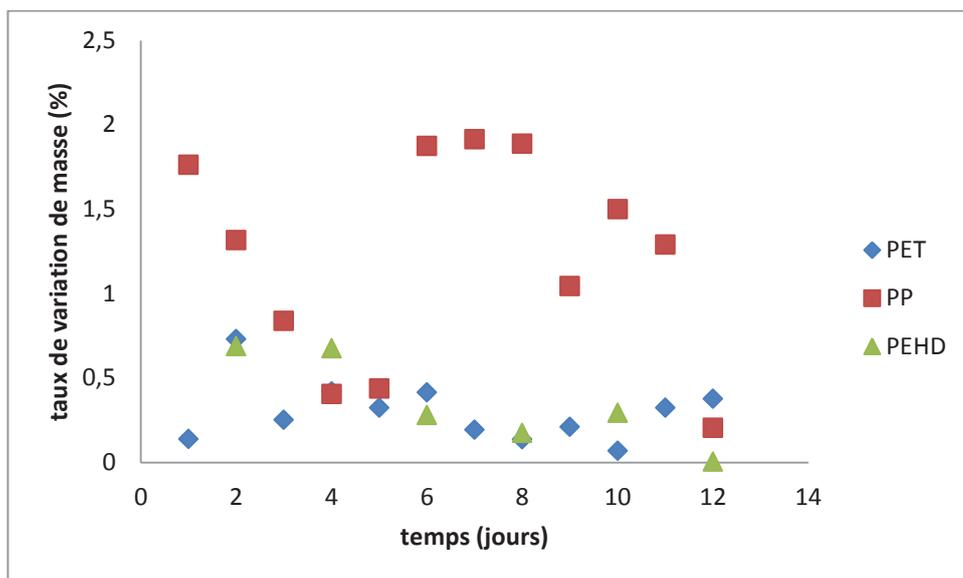


Figure II.2.1 : effet de la nature du polymère sur le taux de variation de masse à 20°C

D'après le graphe précédent on observe dans le cas du PET une augmentation du taux de variation de masse durant les 2 premiers jours qui s'explique par le gonflement des éprouvettes qui permet une pénétration de certains constituants de l'heptane dans les échantillons, on en conclut donc que c'est surtout un phénomène de sorption qui s'y produit. A partir du 3<sup>ème</sup> jour, il y a diminution du taux de variation de masse qui signifie la migration de certains composés des pastilles vers le milieu simulateur. C'est donc un phénomène de migration qui prédomine.

En ce qui concerne le PEHD on observe une diminution du taux de variation de masse dès le début qui s'explique par la migration d'additifs des échantillons dans l'heptane. C'est donc le phénomène de sorption qui prédomine au tout début puis c'est le phénomène de migration qui prend le dessus.

Et enfin pour le PP, on observe deux grandes phases :

Durant les 5 premiers jours une diminution rapide du taux de variation de masse et ensuite une augmentation de ce dernier pour ensuite redescendre lentement. On remarque ainsi la présence des deux phénomènes à la fois, migration de certains composés présents dans l'emballage vers l'heptane et sorption de ce dernier dans l'échantillon en PP.

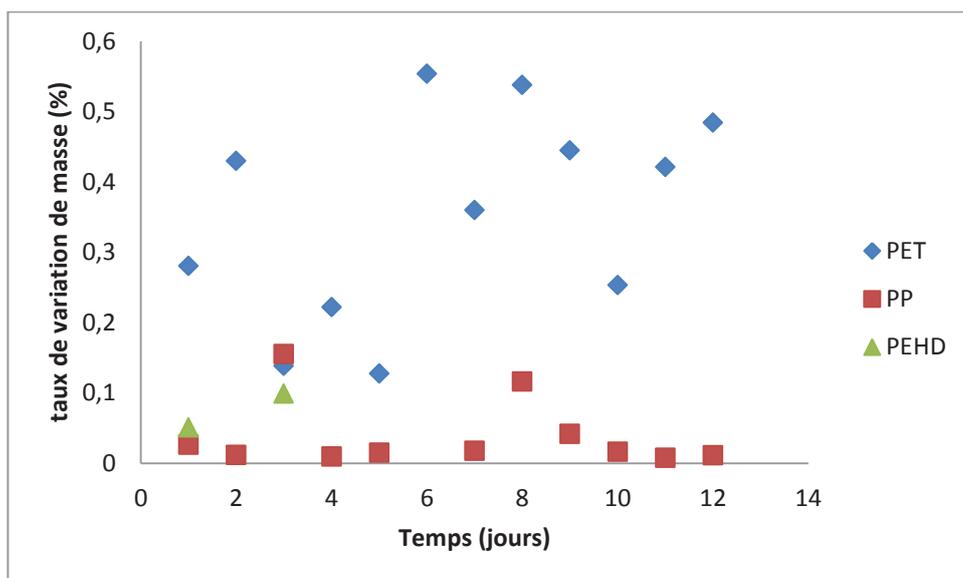


Figure II.2.2 : effet de la nature du polymère sur le taux de variation de masse à 40°C

D'après le graphe ci-dessus, on observe dans le cas du PET une augmentation du taux lors des deux premiers jours, puis une diminution de ce dernier et encore une fois une augmentation, sa s'explique par le fait que il y a les deux phénomènes qui se produisent.

C'est le phénomène de sorption qui est dominant. Tandis qu'à partir du 4<sup>ème</sup> jour il y a le phénomène de migration qui prend le dessus.

En ce qui concerne le PP, on remarque que le taux de variation de masse est plutôt stable.

Dans le cas du PEHD, on a constaté qu'après cinq jours de contact il y a eu solubilisation complète du PEHD dans l'heptane

A noter que le taux de variation de masse des éprouvettes de PET et de PP est plus marqué que celui du PEHD.

### III.1.2. Effet de la température

Afin de montrer l'implication de la température, on trace les graphes qui représentent la variation de la masse en fonction du temps pour chaque polymère séparément, ainsi on pourra bien voir l'effet de la température sur les interactions emballage/aliment.

Les figures ci-dessous représentent les courbes du taux de variation de masse en fonction du temps à 20 et 40 °C des différents polymères étudiés.

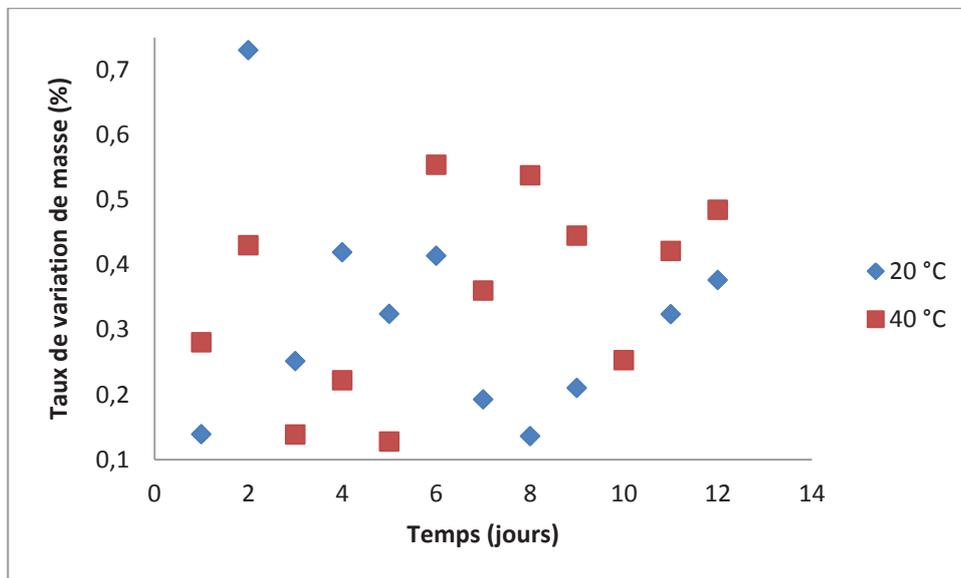


Figure II.2.3 : courbe de la variation de masse du PET en fonction du temps.

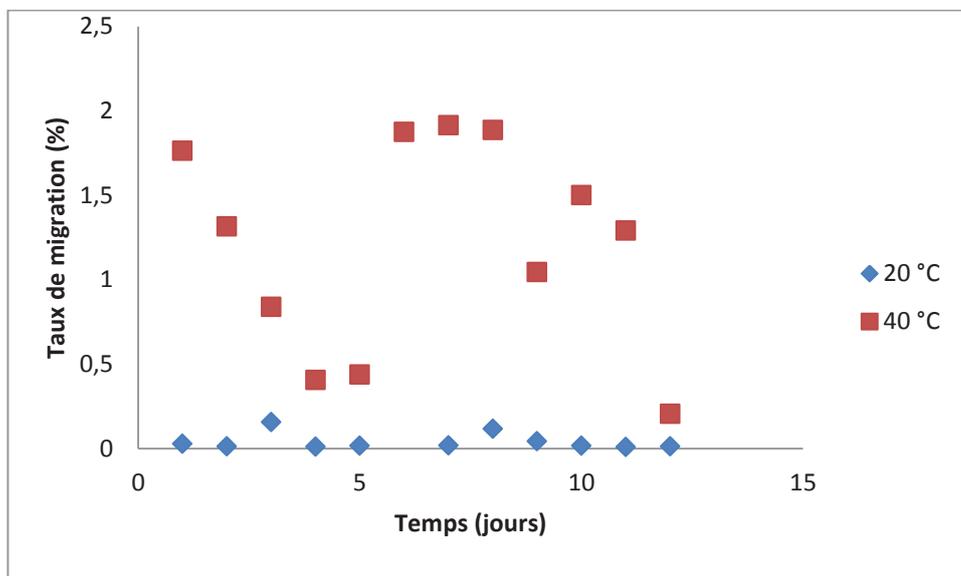


Figure II.2.4 : courbe de la variation de masse du PP en fonction du temps.

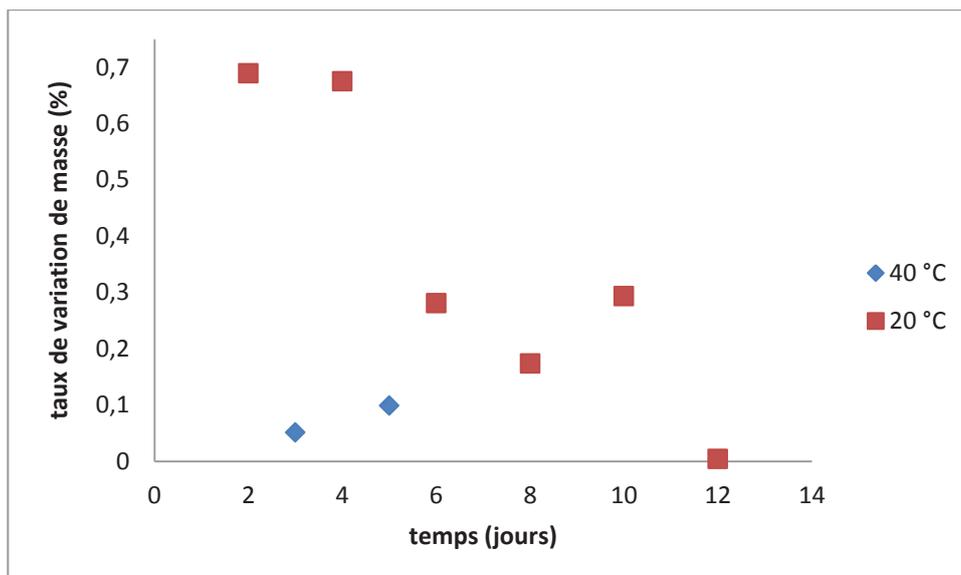


Figure II.2.5: courbe de la variation de masse du PEHD en fonction du temps.

D'après le graphe, on observe que qu'à 20°C le taux de variation de masse du PET a beaucoup plus tendance à augmenter au début puis diminuer c'est expliqué par le fait qu'il y a un phénomène de sorption prédominant puis il y a le phénomène de migration qui prend le dessus.

A 40 °C, c'est les deux phénomènes qui se produisent en alternance ceci s'explique par le fait qu'à une température élevée les additifs ont tendance à migrer tout comme les constituants du simulateur. En d'autres termes l'augmentation de la température a joué le rôle d'accélérateur des phénomènes de migration et de sorption c'est pour cela qu'on note bien que le phénomène est plus marqué à cette température.

En ce qui concerne le PP, on observe d'après le taux de variation de masse qu'à 40 °C il y a les deux phénomènes de migration et de sorption de manière plus marquée (taux de variation de masse plus important) tandis qu'à 20 °C le phénomène est moins visible mais il existe quand même. Ce qui s'explique par le fait que plus la température augmente, plus les phénomènes sont notables.

Et enfin pour le PEHD, à 20 °C on observe un phénomène de migration prédominant alors qu'à 40 °C, il a été constaté au bout du 5<sup>ème</sup> jour d'essai une solubilisation complète du PEHD dans l'heptane, ce qui est certainement due à la grande affinité qui existe entre ces deux produits.

### III.1.2. Conclusion

Cette étude préliminaire a montré à l'aide du suivi du taux de variation de masse des éprouvettes de mettre en évidence les interactions entre nos échantillons et le milieu de contact.

On conclue aussi que le taux de variation de masse est plus important à 40°C ce qui illustre bien l'effet de la température sur les interactions contenu/contenant.

On a aussi remarqué que le PEHD a une grande affinité à l'heptane, car on a constaté une solubilisation complète dans l'heptane au bout de cinq jours de contact, ce qui fait que ce milieu simulateur n'est pas approprié pour les emballages à base d PEHD.

### III.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

Cette méthode a été faite dans le but de réaliser une étude qualitative et semi-quantitative des phénomènes de migration et de sorption.

#### III.2.1. Cas des éprouvettes de PET III.2.1.1. Analyse du film de PET

La figure ci-dessous représente le spectre IR du film de PET avant mise en contact avec le milieu simulateur (témoin).

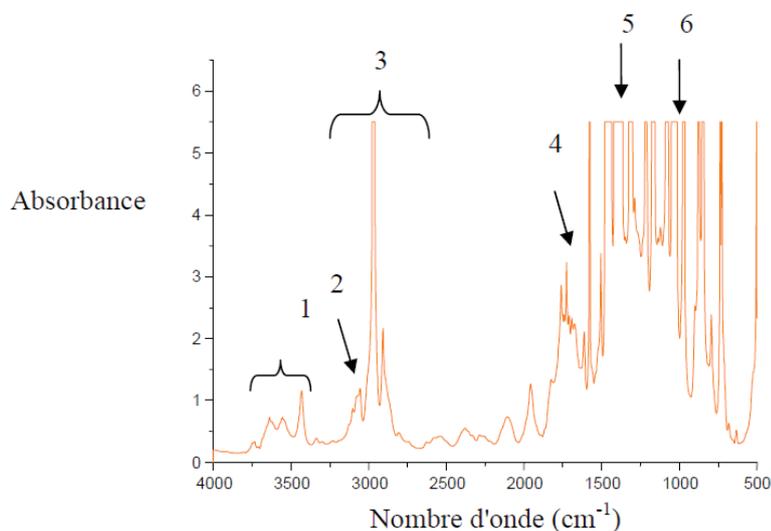


Figure II.2.6: spectre IR du PET témoin

Pour détailler ce spectre la figure suivante les zones zoomées du spectre qu'on veut identifier

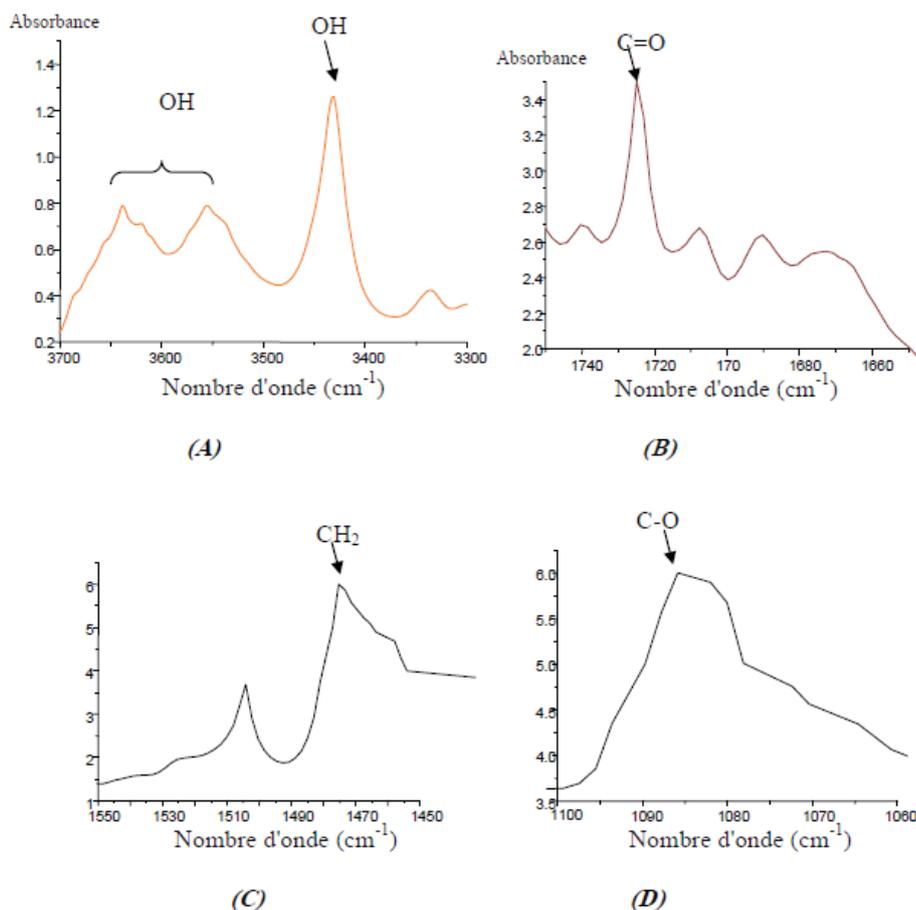


Figure II.2.7 : zoom sur les parties intéressantes du spectre

De cette figure on note d'après les zooms plusieurs pics à différentes longueurs d'ondes qui correspondent à des fonctions que l'on résume dans le tableau suivant :

Tableau III.2.1 : composants du PET analysés par IFTR

Longueur d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Groupe-ment caractéristique	Additif
3639-3556	OH	Acide carboxylique, alcool
3054	CH aromatique	Acide carboxylique
2971-2908	CH	Ethylène glycol
1725	C=O	Ester
1475	CH <sub>2</sub>	Ethylène glycol
1074	C-O	Alcool, éther

### III.2.1.2. Analyse après contact

Les figures suivantes illustrent les spectres des éprouvettes ayant été mis en contact a 20 et a 40 °C. On a choisi de prendre les échantillons correspondants aux jours 3, 6, 9 et 12 et aussi l'échantillon témoin et de les superposer ensemble pour voir la différence.

Dans le but de prévoir les éléments qui pourraient évoluer lors de la dégradation du PET, on s'est référé à la bibliographie. Le pic qui est situé à  $1409\text{ cm}^{-1}$  ne varie pas au cours du test de migration, on l'a pris comme pic référence (pic qui correspond au cycle aromatique du PET). C'est donc ce dernier qui va nous permettre de comparer les spectres.

On observe déjà d'après ces deux figures qu'il y a effectivement des interactions vu que les spectres ne sont pas identiques par rapport aux échantillons témoins.

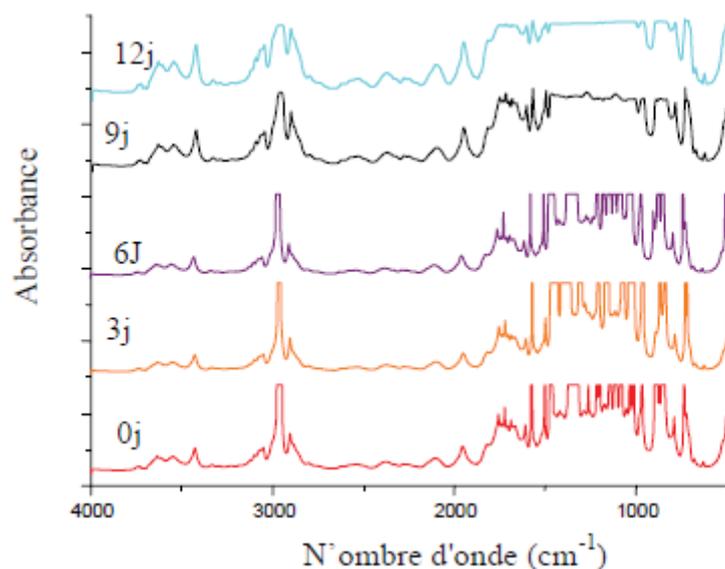


Figure II.2.8 : comparaison de spectres IR à 20 °C

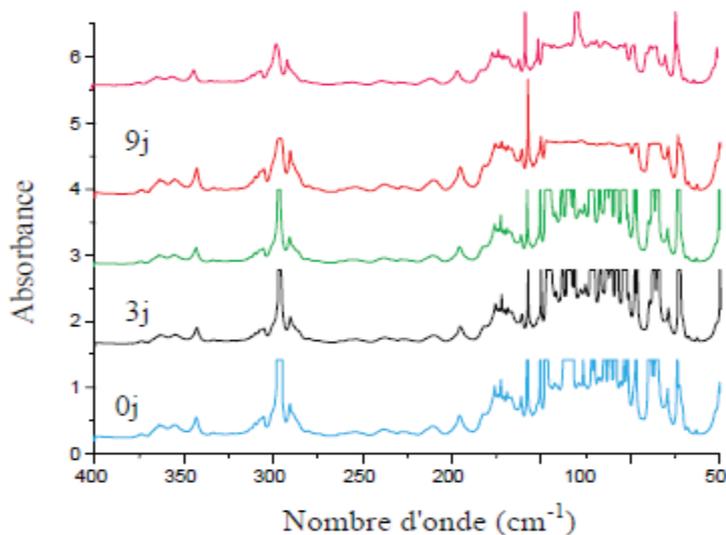


Figure II.2.9 : comparaison des spectres IR à 40 °C

Vu que les phénomènes sont bel et bien existants, une estimation semi-quantitative de la migration des additifs s'avère nécessaire. Pour cela on prend comme bande référence le pic  $1409\text{ cm}^{-1}$ , puis on calcule les rapports d'absorbance suivant :

3639/1409 OH

3054/1409 CH

2971/1409 OH

1725/1409 C=O

1475/1409 CH<sub>2</sub>

1074/1409 C-O

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les graphes ci-dessous :

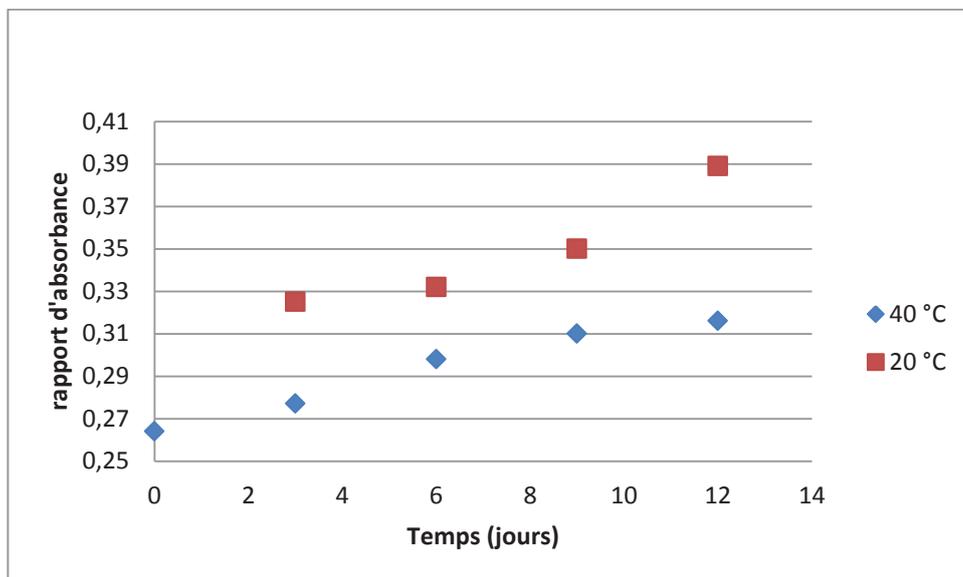


Figure II.2.10 : Evolution du rapport d'absorbance 3639/1409 (OH)

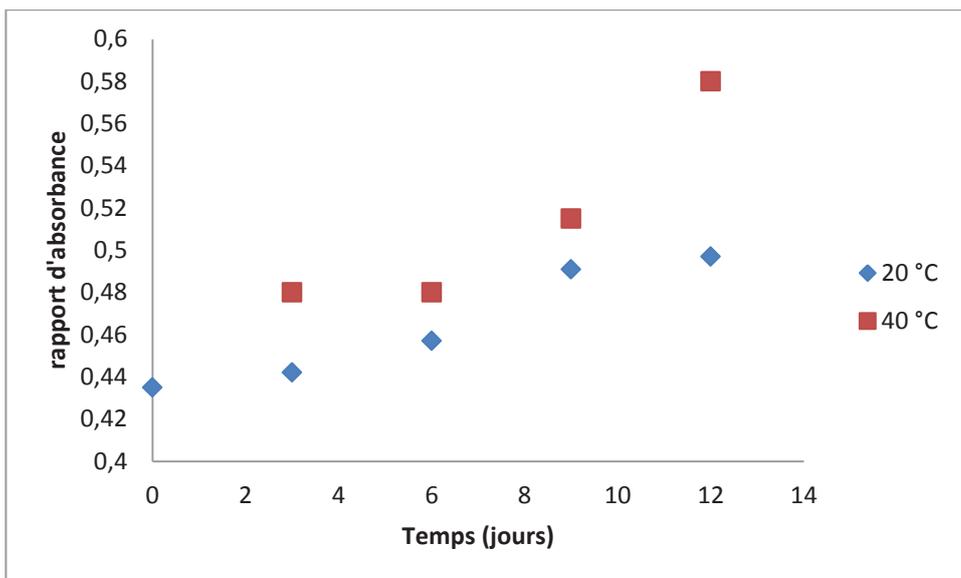


Figure II.2.11 : rapport d'absorbance en fonction du temps 3054/1409 (CH aromatique)

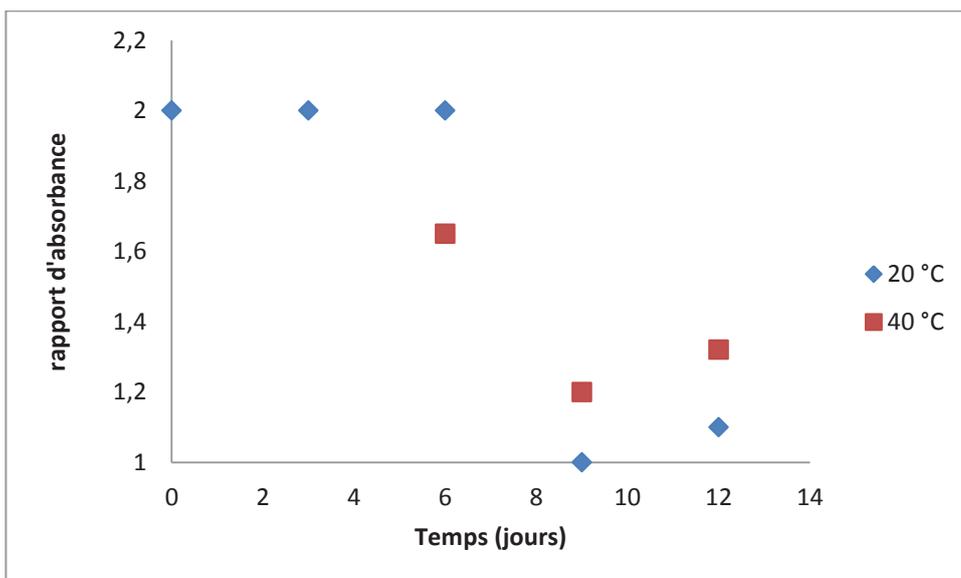


Figure II.2.12 : rapport d'absorbance en fonction du temps 2971/1409 (OH)

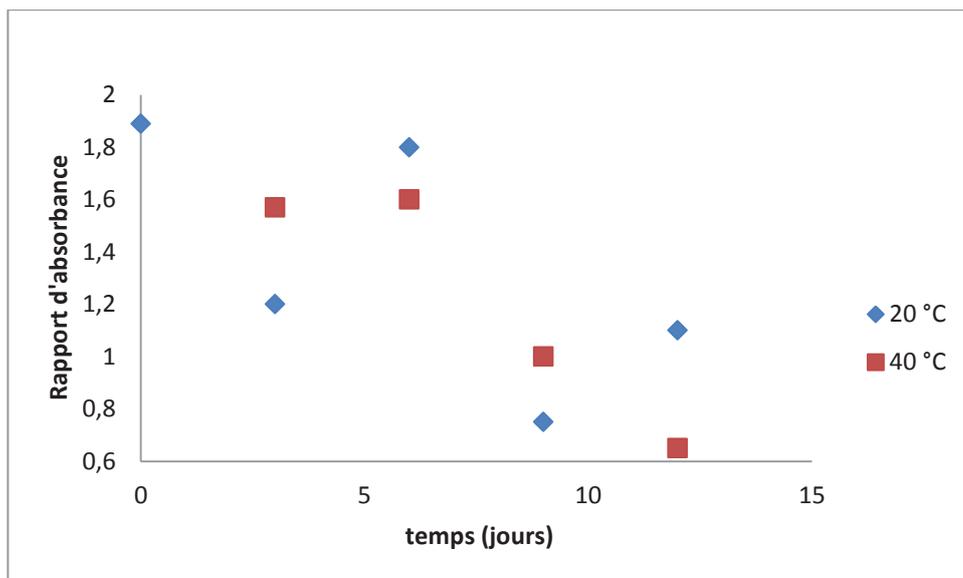
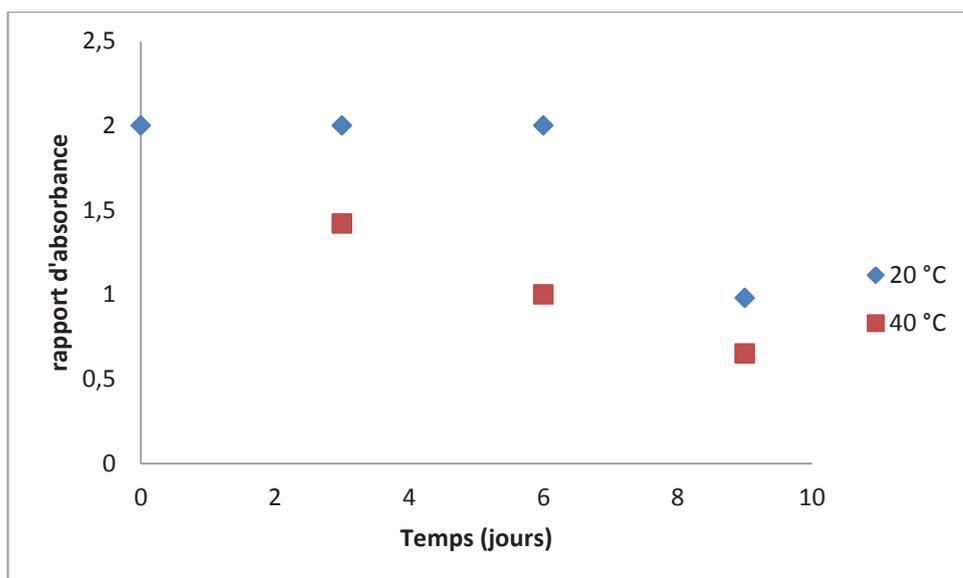


Figure II.2.13 : rapport d'absorbance en fonction du temps 1725/1409 (C=O)

Figure II.2.14: Rapport d'absorbance en fonction du temps 1475/1409 (CH<sub>2</sub>)

D'après les graphes ci-dessus on note une augmentation des rapports d'absorbance des groupements OH et CH qui s'explique par le fait du transfert de certains composés du milieu simulateur vers les éprouvettes de PET et un phénomène de formation de groupements terminaux alcool et carboxyliques qui est engendré par la dégradation du PET. On observe donc un phénomène de sorption et de dégradation du PET.

En ce qui concerne les autres composés, leurs graphes montrent une diminution globale du rapport d'absorbance qui nous indique que le phénomène qui s'y produit

est une migration des additifs. Il y a aussi la migration de résidus de synthèse du PET et spécialement l'acétaldéhyde.

### III.2.2. Cas du PP

Le but de cette analyse est d'effectuer une analyse qualitative des phénomènes d'interactions, comme le spectre IR peut comporter plusieurs composés notre but est d'analyser que les additifs et groupement du PP.

Le spectre suivant est celui de l'échantillon témoin de PP :

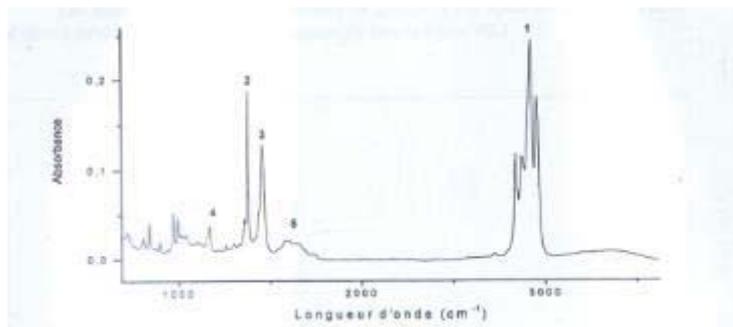


Figure II.2.15 : spectre IR du PP témoin

D'après ce spectre on note donc la présence de bandes de vibrations à 1166 et 1374  $\text{cm}^{-1}$  correspondantes aux fonctions éther et carbonyle qui s'explique par le fait qu'ils sont présents dans le PP comme additifs, le tableau ci-dessous résume les principaux groupements analysés dans le PP témoin :

Tableau : analyse du PP témoin

Numéro	Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode de vibration	Groupement
1	2918	Elongation	CH
2	1600	Déformation	$\text{CH}_3$
3	1450	Déformation	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$
4	1374	Elongation	C-O
5	1166	Elongation	C=O

#### Analyse après contact :

Cette analyse des échantillons prélevés après 3, 6 et 9 jours à 20 et 40 °C va nous permettre de faire une approche qualitative du phénomène qui s'y produit, en effet si l'intensité de la bande diminue cela voudrait dire qu'il y a migration si dans le cas contraire celle-ci augmente il y a donc sorption.

Les différents spectres obtenus ont montré qu'il y a effectivement un léger changement des bandes de vibration correspondantes aux fonctions éther et carbonyle. Dans le but d'une estimation semi quantitative, on doit calculer les rapports d'absorbance de ces dernières par rapport à une bande caractéristique fixe que l'on pose nous même, dans notre cas on a pris la bande qui correspond au groupement  $\text{CH}_3$  ( $1374 \text{ cm}^{-1}$ )

Les deux graphes suivants représentent l'évolution des rapports d'absorbance pour les fonctions carbonyle et éther :

- A 1600/1374
- A 1166/1374

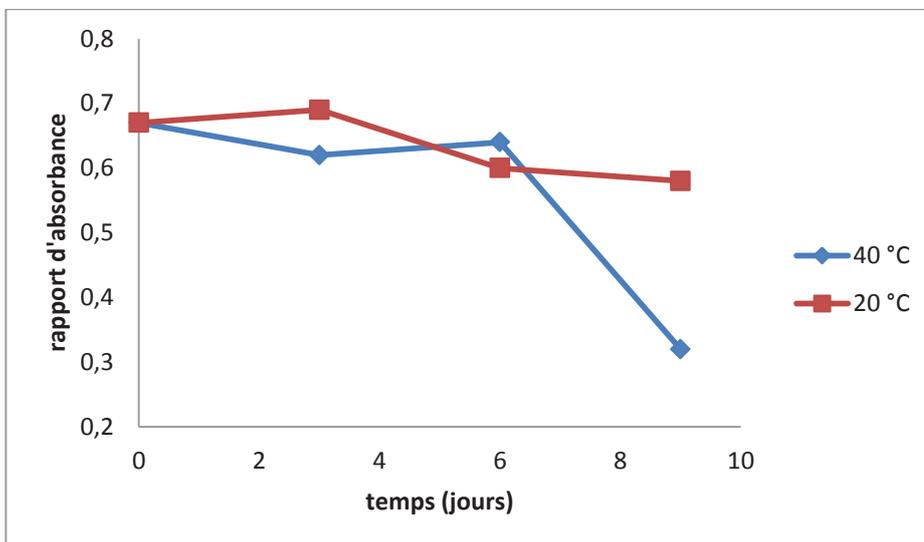


Figure II.2.16 : rapport d'absorbance à 1600/1374 (C=O)

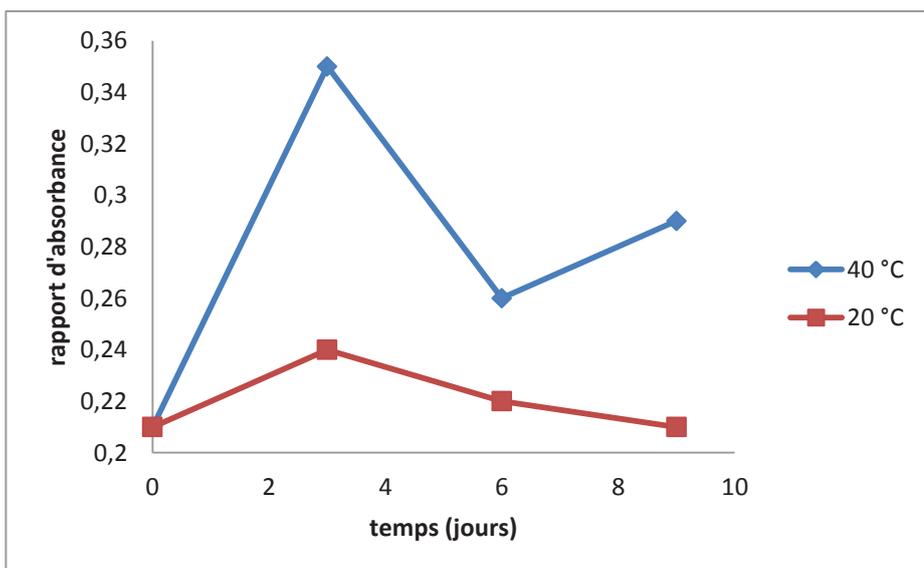


Figure II.2.17 : rapport d'absorbance à 1166/1374 (C-O)

D'après l'allure des courbes obtenues on note dans certains cas l'augmentation du rapport d'absorbance et dans d'autres sa diminution. On explique ces variations par le fait qu'il ait deux phénomènes qui se produisent, la migration et la sorption des groupements carbonyle et éther. Ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'évaluation du taux de variation de masse.

Concernant le groupement C=O, vu l'allure de la courbe qui montre une nette tendance du rapport d'absorbance, surtout à 40°C, il est à signaler la possibilité de migration de substances contenant ce groupement.

Parmi les additifs les plus utilisés dans le PP, on trouve l'Irganox 1010 et l'Irganox 1076 qui sont des antioxydants dont les structures sont représentées dans la figure ci-dessous

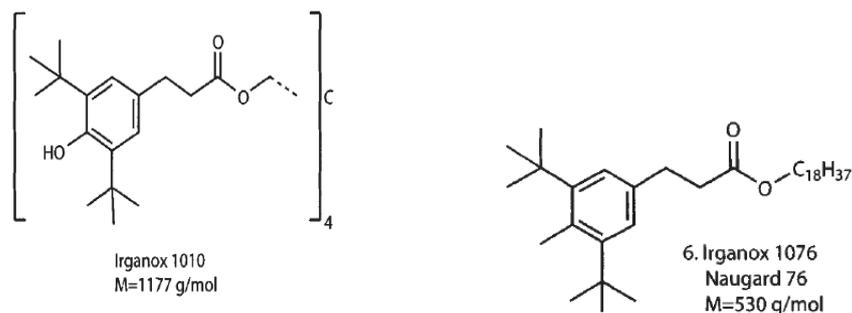


Figure II.2.20 : Structures chimiques de l'Irganox 1010, et de l'Irganox 1076 [36].

En comparant le spectre IR du PP, on note l'absence d'une forte bande à 3400  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction OH lié à un cycle aromatique, ce qui fait qu'en es probablement en présence de l'Irganox 1076 comme catalyseur.

Afin d'identifier la molécule migrante de manière catégorique, il est recommandé d'utilise des techniques d'analyse pointus comme la CG-SM ou la LC-SM

Il est important de noter aussi que les phénomènes sont beaucoup plus apparents à 40°C plutôt qu'à 20 °C.

### III.3. Résultats du microscope optique

Les figures ci-dessous représentent les images obtenus des échantillons témoins ainsi que ceux après tests de migration du PP et PEHD seulement, car ceux du PET n'ont pas pu être analysés en raison de leurs transparence.

Par comparaison, des images d'échantillons témoins avec celles ayant subi les tests on note :

Une déformation de la surface du PP qui devient moins homogène, elle est due à l'existence de phénomènes de migration. A noter aussi que les déformations sont plus remarquées à 40 °C. En comparant les deux polymères, on voit bien que la dégradation de la surface du PP est plus notable dans le cas du PEHD et donc le PP est plus exposé à l'altération par phénomènes d'interactions.



PP témoin



PP à 20 °C (12<sup>ème</sup> jours)

PP à 40 °C (10<sup>ème</sup> jours)

Figure II.2.18 : comparaison des éprouvettes de PP avant et après contact avec le simulateur

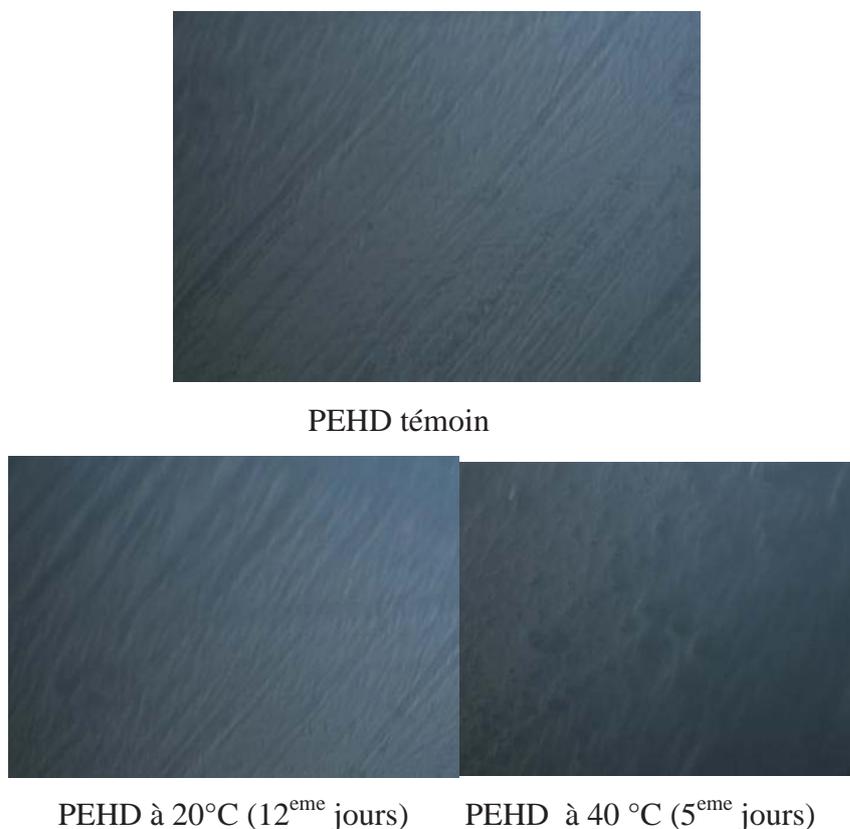


Figure II.2.19: comparaison des éprouvettes de PEHD avant et après contact avec le milieu simulateur

### III.4. Spectroscopie à absorption atomique

Cette analyse est effectuée dans le but de déterminer les teneurs en métaux dans les échantillons de PP et de PET qui ont été mis en contact avec le simulateur en question à 40 °C, les éléments dosés sont : le Zinc (Zn), le Plomb (Pb), et le Calcium (Ca)

#### III.4.1. Cas du PET :

Le tableau ci-dessous montre l'absorbance des métaux par SAA présents dans le PET en contact avec l'heptane à 40 °C, il faut noter que l'absorbance est en relation directe avec la concentration des métaux :

Tableau III.4.1 : variation de l'absorbance par SSA des métaux en fonction du temps (cas du PET)

Température (°C)	Temps (jours)	Absorbance Ca	Absorbance Zn	Absorbance Pb
40 °C	0	1.424	1.538	0.08
	8	0.633	1.537	0.076

D'après le tableau précédent on note pour le Ca une diminution importante de l'absorbance par rapport à l'échantillon témoin ce qui implique une régression de la concentration qu'on explique par une prédominance du phénomène de migration du Ca contenu dans certains additifs vers la matrice du PET.

En ce qui concerne le Zn et du Pb, il y a une diminution minimale de l'absorbance qu'on peut expliquer par le fait de présence de phénomène de migration mais qui n'est pas très important

Et enfin dans le cas du Ca, la diminution de l'absorbance illustre un phénomène de migration du Zn vers l'emballage, mais a des concentrations très faibles.

#### III.4.2. Cas du PP :

Le tableau suivant regroupe le taux d'absorbance des métaux par SAA du PP mis en contact avec l'heptane à 40 °C :

Tableau III.4.2 : variation de l'absorbance par SSA des métaux en fonction du temps (cas du PP)

Température (°C)	Temps (jours)	Absorbance Ca	Absorbance Zn	Absorbance Pb
40	0	0.603	0.787	0.01
	7	0.801	0.174	0.009

D'après les résultats de l'analyse des échantillons de PP on remarque :

Un abattement de l'absorbance du Zn ce qui veut dire qu'il y a phénomène de migration due la migration d'additifs qui contiennent du Zn

Concernant le Pb l'absorbance est resté presque la même au septième jour par rapport au témoin (0 jour).

Et enfin dans le cas du Ca l'augmentation de l'absorbance nous indique sur la présence d'un phénomène de sorption

### **III.5. Conclusion**

Après avoir fait les analyses par spectroscopie IFTR, SAA et par microscopie optique, on a observé l'existence de phénomènes de migration ainsi qu'une sorption. Ce qui confirme les résultats de l'étude préliminaire par taux de variation de masse et des différentes études citées dans la bibliographie.

# Conclusion

## Conclusion générale

L'objectif de ce mémoire était l'étude des différents phénomènes d'interactions contenu/contenant susceptibles d'avoir lieu entre les bouteilles à base de polyéthylène téréphtalate PET, les bouchons à base de PEHD et les barquettes fabriquées en polypropylène avec un milieu simulateur qui est l'heptane. On a choisi l'heptane comme milieu simulateur dans le but de mieux voir le phénomène de migration.

Nous avons introduit dans le premier chapitre les notions de bases concernant les corps gras, interactions contenu/contenant et décrit les polymères étudiés ainsi que leurs principales caractéristiques.

La deuxième partie de ce travail est dédié au volet expérimental de notre projet, et elle est divisée en deux chapitres :

- Le premier a été consacré aux techniques d'analyse et matériels utilisés
- Le second chapitre a regroupé l'ensemble des résultats ainsi que leurs interprétations

Pour mieux voir ces phénomènes, nous avons réalisé plusieurs études que l'on site ci-dessous :

- Une étude préliminaire basée sur le suivi du taux de variation de masse des éprouvettes pour analyser le comportement des échantillons de PET, PP, et PEHD vis-à-vis du simulateur
- Une étude analytique basée sur les résultats des différentes techniques utilisées à savoir : l'IRTF, SAA et le microscope optique.

Les principales conclusions tirées de ce travail sont :

Le suivi du taux de variation de masse nous montre dans le cas du PET comme pour le PP, montre qu'il y a présence simultanée de deux phénomènes qui sont la migration et de sorption. Et nous a aussi montré l'effet de la température car effectivement les phénomènes sont plus marqués à 40 °C.

Dans le cas du PEHD, nous avons constaté qu'au bout du cinquième jour de contact, une solubilisation totale du PP dans l'hexane, ce qui fait que ce dernier n'est pas un bon milieu simulateur pour étudier les phénomènes de migration en comparaison avec d'autres travaux effectuées sur l'huile de tournesol comme milieu simulateur [37].

L'analyse infrarouge de nos pastilles de PET ainsi que ce du PP a permis de confirmer les résultats du taux de variation de masse ainsi que ceux de la théorie. Le suivi des rapports d'absorbance a bien montré la migration de certains additifs et/ ou produit de dégradation (cas du PET).

Concernant le suivi des rapports d'absorbance des rayonnements IR du PP, ceci nous a montré la possibilité de migration de l'Irganox 1076 qui est un antioxydant très utilisé dans ce type d'emballage, mais afin de trancher d'une manière définitive il serait préférable d'utiliser des techniques d'analyses plus pointues telles que la CG-SM ou la LC-SM.

L'analyse par SAA a montré qu'il y a migration de certains métaux analysés vers le milieu simulateur ainsi qu'une sorption d'autres.

Et enfin l'analyse microscopique a mis en évidence par comparaison des pastilles de PEHD et de PP témoins avec celles entrées en contact avec le milieu simulateur que la migration a belle et bien lieu et qu'une dégradation de la surface s'est produite.

A noter que la dégradation de surface était plus importante à 40°C.

En général, les résultats obtenus sont en totale harmonie avec ceux prévus dans la partie bibliographique et illustrent donc les phénomènes d'interactions entre les emballages et le simulateur en question auxquels on s'est intéressés dans le cadre de ce mémoire.

Et enfin dans le but d'améliorer ce travail, il faut envisager :

- Faire les analyses par SAA et aussi l'IFTR pour le PP ainsi que le PEHD
- Faire l'analyse CG-SM dans le but d'identifier les additifs qui ont migré avec exactitude
- Au lieu du microscope optique, analyser la morphologie des échantillons par le MEB pour avoir une meilleure qualité de l'analyse et de mieux voir la dégradation.

# Références bibliographiques

- [1] Pr. Pierre van de Weghe, « *cours des polymères* » université de Rennes
- [2] Cécilia BERLINET, « *Etude de l'influence de l'emballage et de la matrice Sur la qualité du jus d'orange* », ENSIA, Montpellier, 2006.
- [3] Fiche d'information, « *Pastiques* », du site <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca> 2006.
- [4] P.Y.PERNAUT « *Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles* »
- [5] M.OLLÉ, « *Analyse des corps gras* », technique de l'ingénieur. Réf. P 3 325.
- [6] Composition de l'huile de tournesol, téléchargé sur le site : [www.amsol.asso.fr](http://www.amsol.asso.fr)
- [7] M.LAGIERE « *Physique industrielle des fluides: Notions fondamentales et applications* », Edition technip, 1996
- [8] R.SERWAY « *Physique: Optique et physique moderne* », De Boeck université,
- [9] S.DELACHARLERIE, DEBIOURGE « *HACCP organoleptique: Guide pratique* »
- [10] Document CEVITAL, 2008.
- [11] J.DENIS,J.BRIANT,J-C HIPEAUX « *Physico-Chimie Des Lubrifiants: Analyses Et Essais* »,1997, éditions Oryphyses, 212p.
- [12] S.KONE. **Fabrication artisanale de la margarine**. Gtz, 2001, F027f
- [13] Oussama ZAKI, « **Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène** », thèse de doctorat, Université de Paris-Est, 2008.
- [14] « *Matières plastiques* », LNE, Paris, 2008
- [15] Konkol, L., 2004. « *Contaminants levels in recycled PET plastic* », Swinburne University of Technology, Victoria (Australia).
- [16] Nielsen, T. et Jägerstad, M., 1994. « *Flavour scalping by food packaging* ». Trends in Food Science & Technology 5(11), 353-356.
- [17] C. BACHA CAMPA « **Evaluation de la migration des constituants del'emballage en poly(ethyleneterephthalate) (pet) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrats 2011** »

[18] Feigenbaum, A., Riquet, A.-M., Ducruet, V. et Scholler, D., 1993. «**Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach**». Journal of Chemical

Education 70(11), 883-null.

[19] AFSSA, 2006. «*Evaluation sanitaire des matériaux en polyéthylène téréphtalate recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson* ».

[20] Pennarun, P.Y., 2001. «**Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of functional barriers**», University of Reims Champagne-Ardenne, Reims

(France).

[21] Anne-Marie RIQUET, «*Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur* »,

INRA.

[22] CEE, «*Directive 90/128/CEE du Conseil, du 23 février 1990, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires* », Journal Officiel des Communautés Européennes, n°L075 du 21/03/1990, 19-40, (<http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr>).

[23] CEE, "Directive 92/39/CEE de la Commission, du 14 mai 1992, modifiant la directive

90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés*

*Européennes*, n°L168 du 23/06/1992, 21-29, (<http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr>).

[24] : CEE, "Directive 93/8/CEE de la Commission, du 15 mars 1993, modifiant la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L90 du 14/04/1993, 22-25, (<http://europa.eu.int:80scadplus/leg/fr>).

[25] journal officiel des communautés européen

[26] MARECHAL E. (1982), «*Quelques grands polymères industriels* », 4 : 221

[27] Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E. et Hillaireau, A., 2008. Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research* 42(3), 551-556.

[28] ZIMMERMAN J, « *Polymers for fibers* », *Comprehensive Polymer Science*,

[29] D.E. KOKKALAS, D.N. BIKIARIS, G.P. KARAYANNIDIS, « *Effect of the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the solid-state postpolycondensation of polyethylene terephthalate* », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 55, 1995, pp. 787-791.

[30] Fayolle, B. et Verdu, J., 2005. « *Vieillessement physique des matériaux polymères* ». *Techniques de l'ingénieur AM3150*.

[31] fiche PEHD, R. DOSSOGNE, *Ingénieur INSCIR (Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen)*

[32] T.SNNINGER, « *catalyseurs de polymérisation* », *technique de l'ingénieur* (1998), J1260, PP 1-22

[33] fiche technique du PET, CEVITAL 2009.

[34] fiche technique du PEHD, CEVITAL 2009.

[35] fiche technique du PP, CEVITAL 2009.

[36] Dietrich O. Hummel, (2002). '*Atlas of Plastics Additives Analysis by Spectrometric Methods*' Springer, Verlag Berlin Heidelberg.

[37] BOUABDELLAH. **Interactions contenant/contenu, cas des emballages destinés aux corps gras**. Mémoire d'ingénieur en génie de l'environnement, école nationale polytechnique, Alger, 2010.