

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur

Thème

**Interactions contenu/contenant, cas des emballages destinés
aux corps gras (bouteilles de l'huile de tournesol, barquettes
de la margarine)**

Réalisé par :

MEBAOUDJ ABDELNACER

Soutenu le 22/06/2014 devant le jury suivant :

Président de jury : Mr A. CHERGUI, MCA, ENP

Examineur : Mr Y.KERCHICHE, MCB, Université Médéa

Promoteurs : Mme N.BELHANECHÉ, Pr, ENP

Mr H.BALOUL, MAA, Université Boumerdes

Promotion juin 2014

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة مختلف التفاعلات الممكنة الحدوث بين القناني المصنوعة من البولي إيثيلين تيريفثالات (PET) و العبوات من البولي بروبيلين (PP) مع زيت الزيتون ونبين أثر درجة الحرارة على التفاعل.

أجريت تجارب النزوح مع التحريك في درجة حرارة 20 و 40 درجة مئوية , في وسط مغذي (زيت الزيتون).

تم تحليل ظاهرة النزوح على أساس دراسة أولية , معتمدة على تغير كتلة عينات PET و PP . هذا بالإضافة إلى الأساليب التحليلية بإستعمال : التحليل الطيفي الذري , تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و المجهر الإلكتروني الماسح .

كلمات مفتاحية: PET, PP ,الهجرة , الإمتصاص , مغلفات غذائية , زيت الزيتون .

Résumé

Ce travail à pour objectif d'étudier les différents interactions susceptibles d'avoir lieu dans le cas des bouteilles plastique à base de polyéthylène téréphtalate et barquettes en polypropylène (PP) avec l'huile d'olive et de déterminé l'effet de la température sur ces interactions.

Des essais de migration sont effectués à 20 et 40 °C avec agitation dans un milieu simulateur (huile d'olive) .

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PET et de PP. Cela, en plus des méthodes analytiques à savoir : spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique a balayage (MEB).

Mots clés : PET, PP, migration, absorption, emballages alimentaire, huile d'olive.

Abstract

This work aims to study the different types of interactions that can occur between the bottles made out of polyethylene terephthalate (PET) and containers in polypropylene (PP) with olive oil and determined the effect of temperature on these interactions.

Migration tests are performed at 20 and 40 ° C with agitation in a simulator environment (olive oil).

The migration phenomenon is studied based on a preliminary analysis based on the change in mass of the test pieces of PET and PP. This, in addition to analytical methods namely: atomic absorption spectrometry (AAS), infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: PET, PP, migration, absorption, food packaging, olive oil.

Dédicaces

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

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

A mes frères : HICHAM et MOHAMMED;

A mes sœurs: AFAF, WAFA, ZAHRA et ses enfants AYOUB et DOAA;

A mes amis;

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.

Je remercie Dieu pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais pu voir lumière de ce jour.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à **Mme BELHANECHÉ** et **Mr BALOUL** pour leurs aides et leurs précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire et l'intérêt qu'ils ont toujours témoigné à l'égard de mon travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie **Mr A.CHERGUI**, maître de conférence A à l'ENP, pour m'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 remercie *Madame S. BELHOUS* *attaché de recherche* au CRNA de *m'avoir donné l'occasion de faire des analyses IRTF au sein de leur centre.*

Je remercie aussi **Mr. R. TADJINE**, Chargé de Recherches au CDTA et **Mr. M. ALIM**, Attaché de Recherches au CDTA qui m'a autorisé à accéder au laboratoire où j'ai effectué l'analyse par le MEB.

Je remercie tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, trouvez ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

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 années passées à l'école.

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités sur Les corps gras, les matières plastiques et les interactions contenant/contenu	
I.1.Les emballages alimentaires	3
I.1.1.Introduction	3
I.1.2. Les emballages alimentaires plastiques	4
I.1.2.1. Classification des matières plastiques	4
I.1.2.2. Nomenclature et champs d'applications.....	5
I.1.2.3. Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques:	7
I.2.Huiles végétales.....	9
I.2.1. Paramètres physico-chimiques des huiles	9
I.2.2. Oxydation des corps gras	9
I.2.3.L'huile d'olive.....	10
I.2.3.1.Définition	10
I.2.3.2.Les différents types d'huile d'olive.....	11
I.2.3.3.Composition chimique de l'huile d'olive	12
I.3.Les interactions contenant/contenu dans l'emballage.....	13
I.3.1.Migration des constituants de l'emballage vers l'aliment.....	13
I.3.2. La sorption.....	13
I.3.3. La perméabilité.....	14

I.3.4.Les Paramètres influençant les migrations d'additifs	15
I.3.5. Les effets de la migration.....	15
Chapitre II: Réglementation et sécurité alimentaire liée aux emballages alimentaires	
II.1.La maitrise de l'emballage alimentaire	16
II.2.Contexte réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires.....	16
II.2.1.Limites de migration	17
II.2.2.Essais toxicologiques	19
II.2.3.Evaluation de la migration.....	20
II.2.3.1.Choix des milieux simulateurs.....	20
II.2.3.2 .Définition des conditions de tests (temps/température).....	21
II.2.3.3.Les tests de substitution	22
II.2.4.Etiquetage des denrées alimentaires	23
II.3.Reflexes à adopter	25
Chapitre III: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate	
III.1.Introduction.....	26
III.2.Le polypropylène	26
III.2.1.Polymérisation du propylène	26
III.2.2.Catalyseurs utilisés lors de la polymérisation du propylène.....	27
III.2.2.1.Catalyseur type Ziegler-Natta.....	27
III.2.2.2.Métallocènes	28
III.2.3.Monomère et pureté	29
III.2.4.Procédés de polymérisation	29
III.2.4.1.Polymérisation en masse	29
III.2.4.2.Polymérisation en suspension.....	30
III.2.4.3.Polymérisation en phase gazeuse.....	30

III.2.5. Propriétés du polypropylène.....	30
III.2.5.1. Propriétés physiques.....	30
III.2.5.2. Propriétés mécaniques.....	31
III.2.5.3. Propriétés électriques	31
III.2.5.4. Propriétés chimiques	31
III.2.6. Principaux migrants et produits de dégradation.....	32
III.3. Le polyéthylène téréphtalate	33
III.3.1. Synthèse du PET	33
III.3.2. Morphologie et structure du PET	35
III.3.3. Propriétés du PET	37
III.3.3.1. Propriétés physiques et thermiques	37
III.3.3.2. Propriétés chimiques	38
III.3.4. Dégradation et vieillissement du PET:	39
III.3.5. Mise en œuvre des bouteilles en PET:.....	41
III.3.6. Les migrants potentiels des bouteilles en PET:.....	42

Chapitre IV: Méthodes d'analyses utilisées

IV. 1. Introduction	44
IV. 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	44
IV. 2. 1. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge	44
IV. 2. 2. Vibration de valence et vibration de déformation	45
IV. 3. Spectrométrie d'absorption atomique.....	46
IV. 3. 1. Éléments constituant le spectromètre	47
IV. 4. Microscopie électronique à balayage	49
IV. 4. 1 Principe.....	49
IV. 4. 2 Appareillage.....	50

Chapitre V: Produits et méthodologie expérimentale

V.1. Produits utilisés	51
V.1.1. Eprouvettes du PET.....	51
V.1.2. Eprouvettes du PP	52
V.1.3. L'huile d'olive	52
V.2. Mode opératoire des essais de migration	52
V.3. Mesure et méthode d'analyse de la migration.....	54
V.3.1. Mesure de la variation de masse	54
V.3.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IFTR	54
V.3.3. Spectrométrie d'absorption atomique	55
V. 3. 4. Microscopie Electronique à Balayage.....	56

Chapitre VI: Etude préliminaire des interactions emballages/milieu simulateur basée sur la variation de masse

VI.1. Evolution du taux de variation de masse	57
VI.1.1. Effet de la nature des polymères	57
VI.1.2. Effet de la température sur le taux de variation de masse	59
VI.2. Conclusion.....	60

Chapitre VII: Etude d'interactions basée sur les résultats d'analyse physico-chimiques

VII.1. Introduction	61
VII.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.....	61
VII.2.1. Analyse du spectre infrarouge de PP avant et après contact avec le milieu simulateur	61
VII.2.1.1. Analyse du spectre infrarouge du témoin PP.....	61
VII.2.1.2. Analyse des spectres des films du PP après contact avec l'huile d'olive	63
VII.2.2. Analyse du spectre infrarouge du PET avant et après contact avec le milieu simulateur	66

VII.2.2.1. Analyse du spectre infrarouge du PET témoin	66
VII.2.2.2. Analyse des spectres des films du PET après contact avec l'huile d'olive	68
VII.3. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique	73
VII.3.1. cas du PP	73
VII.3.2. cas du PET.....	74
VII.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	74
VII.5. Conclusion.....	77
Conclusion générale	79
Références Bibliographiques	

Liste des abréviations

PET : polyéthylène téréphtalate

PP : polypropylène

PS : polystyrène

PVC : polychlorure de vinyle.

IRTF : Infrarouge à Transformée de FOURIER

SAA : spectroscopie a absorption atomique

MEB : microscope électronique à balayage

CEE : Commission des communautés européennes

LMS : Limite de migration spécifique

LMG : Limite de migration globale

EG : Ethylène glycol

AT: Acide téréphtalique

DMT: Téréphtalate de diméthyle

Zn: Zinc

Ca: Calcium

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages.....	6
Tableau I.2 : Différents types d'additifs ajoutés aux matières plastiques.....	8
Tableau. I.3: Constantes physiques et chimiques de l'huile d'olive.....	11
Tableau I.4: Teneur en acides gras de l'huile d'olive en pourcentage par rapport aux acides gras totaux.....	12
Tableau II.1 : Limites de migration de quelques substances migrantes	19
Tableau II.2 : Informations toxicologiques demandées pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire.....	20
Tableau II.3: Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration.....	21
Tableau II.4 : Correspondances temps/températures d'emplois et conditions de tests.....	22
Tableau II.5: Correspondances temps/températures d'emplois et conditions de tests.....	23
Tableau II.6 : milieux simulateurs de substitution et conditions d'utilisation.....	24
Tableau II.7: Différents pictogrammes rencontrés dans les emballages plastiques.....	28
Tableau III.1: Principaux systèmes catalytiques dans le cas du polypropylène....	29
Tableau III.2.: Teneurs limites de quelques composés.....	29
Tableau III.3 : Avantages et inconvénients du polypropylène.....	32

Tableau III.4: Principaux additifs, monomères et produits de dégradation dans le cas des polyoléfines.....	32
Tableau III.5: Principales caractéristiques des polyéthylènes téréphtalates.....	38
Tableau III.6 : Migrants potentiels des bouteilles en PET.....	43
Tableau V.1 : Propriétés du PET utilisé.....	51
Tableau V.2 : Propriétés du PP utilisé.....	52
Tableau V.3: Dimensions des éprouvettes en PET et en PP.....	53
Tableau VII.1 : Principales bandes caractéristiques.....	62
Tableau VII.2 : Principales bandes caractéristiques.....	68
Tableau VII.3: Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles de PP avant et après contact avec l'huile d'olive.....	73
Tableau VII.4 : Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles du PET avant et après contact avec l'huile d'olive.....	74

Liste des figures :

Figure I.1: Échanges de matières entre les matériaux et leur environnement.....	14
Figure III.1 : structure chimique du polypropylène.....	26
Figure III. 2: réaction de polymérisation du propylène	28
Figure III.3: Méthode de synthèse du PET	34
Figure III.4 : Arrangement triclinique du PET	36
Figure III.5: Conformation gauche et trans du PET	37
Figure III.6: Mécanisme de dégradation du PET par scission	39
Figure III.7: Dégradation du PET par hydrolyse.....	40
Figure III.8: Dégradation thermo-oxydative du PET	40
Figure III.9: Schéma du procédé de mise en bouteilles du PET	42
Figure IV.1: Interféromètre de MICHELSON	45
Figure IV.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique ..	46
Figure IV.3: Schéma de principe d'un four graphite.....	48
Figure IV. 4: Schéma de base d'un microscope électronique à balayage.....	50
Figure V.1: Bouteille d'huile de tournesol (Elio)	51
Figure V.2 : Barquette de margarine (MATINA)	52
Figure V.3: Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration	53
Figure V.4: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.	55
Figure VI.1: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PP et PET en fonction du temps à 20°C	57

Figure VI.2: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PP et PET en fonction du temps à 40°C	58
Figure VI.3 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET en fonction du temps à 20 et 40°C	59
Figure VI.4 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PP en fonction du temps a 20 et 40°C	59
Figure VII.1: Spectre infrarouge de la pastille de PP témoin.....	62
Figure VII.2 : Spectre infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C	63
Figure VII.3 : Spectre infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C	64
Figure VII.4 : Evolution du rapport d'absorbance A1166/ A1374 (-C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	65
Figure VII.5 : Evolution du rapport d'absorbance A1600/ A1374 (-C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	65
Figure VII.6: Spectre infrarouge de la pastille de PET témoin	66
Figure VII.7: Zoom sur les fonctions étudiées du spectre infrarouge de la pastille du PET témoin	67
Figure VII.8 : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C	68
Figure VII.9 : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C	69
Figure VII.10 : Evolution du rapport d'absorbance A1074/ A1409 (C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	70

Figure VII.11 : Evolution du rapport d'absorbance A1475/ A1409 (CH ₂) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	70
Figure VII.12 : Evolution du rapport d'absorbance A1725/ A1409 (C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	71
Figure VII.13 : Evolution du rapport d'absorbance A2971/ A1409 (OH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	71
Figure VII.14 : Evolution du rapport d'absorbance A 3054/ A1409 (CH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	72
Figure VII.15 : Evolution du rapport d'absorbance A3639/ A1409 (OH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	72
Figure VII.16 : Morphologie des films de PET après contact avec l'huile d'olive pendant 11 jours.....	76
Figure VII.17 : Morphologie des films de PP après contact avec l'huile d'olive pendant 11 jours.....	77

Introduction générale

Introduction générale

L'emballage est un matériau ou un assemblage de matériaux destiné à protéger le produit, le transporter, le distribuer, le stocker, le vendre et le consommer. Il est un moyen de garantir la sécurité de la distribution du produit jusqu'au consommateur dans de bonnes conditions et à un minimum de coût pour l'entreprise. Parmi eux, les emballages en matière plastique sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification.

L'agroalimentaire représente aujourd'hui plus de 50% du marché des plastiques. Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables, mais elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur des plans organoleptique que toxicologique [1].

Ainsi, les emballages alimentaires plastiques suscitent la méfiance, et leur utilisation ne cesse d'être remise en cause. En effet, ils contiennent des additifs et autres adjuvants susceptibles de migrer vers les produits alimentaires emballés. En plus de la migration, d'autres phénomènes d'interaction peuvent se produire et peuvent tantôt altérer les propriétés organoleptiques de l'aliment, tantôt influencer sur l'inertie de l'emballage. Ainsi, le risque de contamination est omniprésent, en particulier lorsque nous consommons des produits dont on ne connaît ni la provenance, ni les conditions d'entreposage depuis leur fabrication.

Parmi les polymères utilisés dans les emballages plastiques, figurent le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polypropylène (PP).

Le polyéthylène téréphtalate (PET) a progressivement remplacé le PVC pour le conditionnement des eaux minérales et des sodas, source importante de chlorure d'acide lors de son incinération. Il est utilisé également pour le conditionnement des huiles végétales. Ses propriétés physiques remarquables font de lui une très bonne alternative au verre qui, même considéré comme le type d'emballage idéal, reste très couteux. L'utilisation du PET a été privilégiée compte tenu de sa transparence, sa légèreté, sa résistance thermique, son étanchéité aux gaz et sa facilité de recyclage [2].

Le polypropylène (PP) quant à lui, est une polyoléfine très employée dans les gourdes, les biberons, les pots de yaourt et les barquettes de beurre et de margarine. Il présente une bonne résistance à la chaleur et sa densité fait de lui le polymère le plus léger [3].

Ainsi, le PET et le PP sont tous les deux utilisés pour le conditionnement des corps gras. D'un autre côté, du fait de leur affinité pour ces dernières, ils ne restent pas insensibles aux phénomènes d'interaction qui ont lieu.

Le but de ce travail est d'étudier les interactions susceptibles d'avoir lieu dans le cas des bouteilles plastique à base de PET et les barquettes en PP fabriquées et commercialisées par la société CEVITAL avec l'huile d'olive comme milieu simulateur.

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

Le premier chapitre présente des généralités sur les corps gras, les matières plastiques et les interactions contenant/contenu.

Le deuxième chapitre donne des informations sur la réglementation et la sécurité alimentaire liées aux emballages alimentaires.

Le troisième chapitre est consacré aux généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate, et enfin le quatrième chapitre décrit les différentes techniques d'analyses utilisées.

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

Le premier chapitre comporte une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PP et de PET.

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

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion qui résume l'essentiel de ce travail.

Chapitre I :

*Généralités sur Les corps
gras, les matières plastiques
et les interactions
contenant/contenu*

I.1. Les emballages alimentaires

I.1.1. Introduction

Un produit qu'il soit commercial ou non et quelle que soit sa nature a besoin d'être conditionné dans un matériau destiné à la protection de sa qualité originelle. Ce matériau conservateur est connu sous le nom d'emballage; Vecteur de communication indispensable, l'emballage joue un rôle très important d'interface entre le produit, le fabricant et l'acheteur.

En effet, Il existe une grande variété des matériaux d'emballages offrant des possibilités d'utilisation très diversifiées, mais cependant assez spécifiques pour ce qui concerne l'alimentaire. Avant de se lancer dans le conditionnement d'un produit, on doit prendre en compte les propriétés et les caractéristiques de chaque matériau d'emballage et connaître ses atouts et limites par rapport à son produit [4].

Les emballages peuvent être classés en fonction de leurs finalités, de leurs natures ou de leurs propriétés. On distingue ainsi, selon leurs finalités :

- **Les emballages primaires:** qui contiennent directement le produit : sachets, pots, flacons, bouteilles en plastique, bouteilles et bocaux en verre, boîtes métalliques ;
- **Les emballages secondaires:** qui ne sont pas en contact direct avec l'aliment. Ils enveloppent un premier emballage et servent à sa vente. Ils ont une fonction de protection, groupage et vente. Ils doivent surtout éviter que l'acheteur n'abîme le produit ou ne déforme le premier emballage lors du contact avec le produit. C'est le cas de la boîte en carton qui renferme le sachet plastique contenant la poudre de cacao ou le café moulu, du sachet plastique contenant un ou plusieurs sachets de produits à base de céréales, etc.
- **Les emballages tertiaires:** qui permettent le stockage, le transport et la distribution du produit par lots ; c'est le cas des casiers à bouteilles, des caisses en carton épais, des palettes en bois, etc.

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication des emballages sont : le verre, le métal, le bois et ses dérivés (papier, carton...) ainsi que **les matières plastiques** [4].

I.1.2. Les emballages alimentaires plastiques

Le plastique est devenu un élément incontournable des emballages alimentaires, ces derniers sont les premiers débouchés de la matière plastique. Il est très répandu et s'impose sur le marché et dans tous les domaines grâce à ses propriétés avantageuses telles que sa légèreté et la solidité et il peut parfois passer au four à micro-ondes.

I.1.2.1. Classification des matières plastiques

La classification des matières plastiques est fondée sur la distinction entre thermoplastique et thermodurcissable qui correspond bien aux réalités industrielles puisque les méthodes de mise en œuvre sont différentes. A ces deux familles, s'ajoute celle particulière des élastomères [5].

- *Thermoplastiques*

Un polymère thermoplastique est un polymère à chaîne linéaire ou avec ramification obtenue par la réunion de monomères qui sont en général peu réactives. Sous l'effet de la chaleur, le polymère se ramollit et si on le refroidit il se fixe; cette caractéristique permet le recyclage du polymère [6,7,8].

Avantages [5]:

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

Inconvénients [5]:

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

Parmi les polymères thermoplastiques, on trouve :

les polyamides (PA (Nylon)), les polyoléfinés (PE, PP), les vinyliques (PVC)
et les styréniques (PS, PSE) .

- Thermodurcissables

Un polymère thermodurcissable est un polymère qui contient des nœuds entre les chaînes macromoléculaires ou un polymère en réseau. Leur valorisation se limite à l'incinération [6].

Avantages :

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

Inconvénients :

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

Parmi les polymères thermodurcissables on trouve :
les phénoplastes (Bakelite) et les silicones

- Les élastomères

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

Parmi les élastomères, on trouve [5] :

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

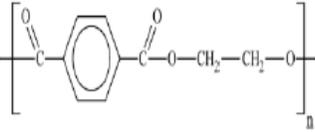
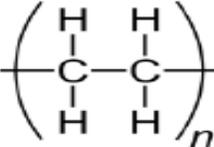
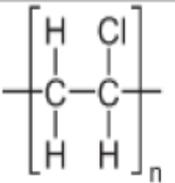
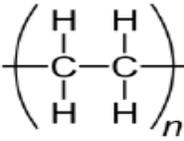
I.1.2.2. Nomenclature et champs d'applications

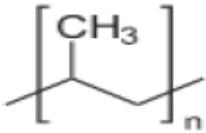
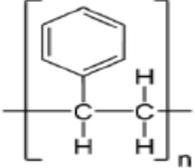
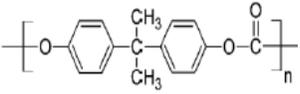
Il est inimaginable de concevoir un monde sans plastique. Cette matière fabriquée à partir des dérivés du pétrole à littéralement envahi notre quotidien.

Actuellement, Les matières thermoplastiques sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne, et ce grâce à toutes leurs qualités [9,10].

Les fabricants offrent une très grande diversité de produits thermoplastiques dans le domaine de l’emballage alimentaire. Le tableau I.1 résume les principales matières plastiques utilisées.

Tableau I.1: Champs d’applications des matières plastiques utilisées dans les emballages [9,10].

Nomenclature	Formule	Champs d’applications
 PETE Polyéthylène téréphtalate	 $(C_{10}H_8O_4)_n$	Plastique très employé notamment dans les bouteilles d’eau, boissons gazeuses, l’huile de cuisine, etc. On le retrouve également dans certaines barquettes alimentaires voire dans certains sacs en plastique de cuisson car il résiste à des températures plus élevées. En film, il est surtout utilisé pour ses propriétés de scellage à n’importe quel autre matériau d’emballage, et comme film moulant. C’est actuellement le plastique le plus recyclé.
 HDPE Polyéthylène haute densité	 $(C_2H_4)_n$	Souvent utilisé pour les bouteilles de lait, détergents, jus de fruits, contenants pour congélation, chaudières, barils et bouchons. Il représente 50 % du marché des bouteilles en plastique. En film, il est souvent utilisé pour des doublures pour baril et boîtes en industrie alimentaire. Coût bas et bonne barrière à l’oxygène.
 V Polychlorure de vinyle	 $(C_2H_3Cl)_n$	C’est le 2ème plastique le plus utilisé dans le monde (20 % de l’ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32 %), mais il est très peu utilisé comme emballage alimentaire. Cependant, il est utilisé pour des bouteilles et pots de miel et de mayonnaise avec une excellente transparence. En film, il est utilisé aussi pour les manchons thermo-rétractables et sceaux de sécurité. Peut susciter la controverse à cause de sa teneur en chlore.
 LDPE Polyéthylène basse densité	 $(C_2H_4)_n$	Généralement utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques (bouteilles comprimables, bouchons ou capsules, les aliments congelés mais également dans les tasses qui sont destinées à accueillir des aliments chauds. En film, il est utilisé pour stabiliser les caisses ou palettes (étirables, ou thermo rétractables). Coût bas et barrière moyenne à l’oxygène.

 <p>PP Polypropylène</p>	 <p>$(C_3H_6)_n$</p>	<p>Utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, récipients alimentaires réutilisables, pots de yaourt, de lait et de margarine. Il est surtout le plus utilisé pour le remplissage à chaud et les couvercles. Coût bas et barrière à l'humidité.</p>
 <p>PS Polystyrène</p>	 <p>$(C_8H_8)_n$</p>	<p>Utilisé principalement pour les gobelets et contenants thermoformés ou par injection. En alimentaire, surtout présent dans les barquettes et contenants en styromousse pour les produits frais et emballage de protection. Le PS expansé est surtout utilisé comme support pour rouleau d'étiquettes. Ne jamais chauffer les aliments dans des récipients en polystyrène (peut représenter des risques pour la santé).</p>
 <p>OTHER Polycarbonate (par exemple)</p>	 <p>$(C_{16}H_{18}O_3)_n$</p>	<p>Le symbole 7 regroupe l'ensemble des plastiques qui n'entrent pas dans les catégories précédentes et notamment le polycarbonate. Il est utilisé pour les biberons et certaines tasses pour bébé en polycarbonate translucide et rigide.</p>

I.1.2.3. Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques:

Des additifs et adjuvants sont ajoutés à ces polymères de base pour améliorer ou ajuster leurs propriétés (qualité, stabilité, souplesse, teinte...).

On essaie de pallier les défauts inhérents aux matières plastiques par l'incorporation d'**adjuvants** (faibles doses n'influençant pas les propriétés finales) et d'**additifs** (doses plus fortes pouvant changer les caractéristiques).

Le tableau I.2 rassemble les différents types d'additifs et leurs fonctions.

Tableau I.2 : Différents types d'additifs ajoutés aux matières plastiques [11].

Additifs	Effet	Nature	Matières plastiques	Taux d'emploi
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité.	Phtalates, phosphates, stéarates, glycols, ...	PVC souple Cellulosiques	< 50% 10 à 20%
Stabilisants	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV.	Sels de Pb, stéarates, huiles de soja époxydée,	Vinyliques	< 5%
Antioxydants	Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃ , autres oxydants).	Amines aromatiques Dérivés phénoliques	Polyoléfines styréniques	< 5%
Lubrifiants	Faciliter le démoulage, rendre les surfaces lisses et brillantes.	Stéarates de butyle, acides palmitiques et stéariques, ...	PVC PS	≈ 1 %
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxyde métallique Cd, Cr, Fe, Mb..)	Toutes	< 1%

I.2. Huiles végétales

Les huiles et graisses végétales jouent un rôle important dans l'alimentation ; Elles sont consommées directement sous formes raffinée ou vierge, ou bien indirectement via de nombreux produits de l'industrie alimentaire [12]. Parmi ces huiles, on trouve l'huile d'olive et l'huile de tournesol.

I.2.1. Paramètres physico-chimiques des huiles

- **Masse volumique:** Représente la masse d'huile sur son volume à une température donnée .
- **Indice d'acide :** Représente la quantité d'acides gras libres. Ces acides sont responsables d'une plus grande facilité au rancissement.
- **Indice d'iode:** Il correspond au nombre de grammes d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100g de matière grasse [12]. Ce dernier permet de déterminer le degré d'insaturation d'un acide gras.
- **Indice de saponification:** C'est la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras [12].
- **Indice de peroxyde :**

En présence de l'oxygène de l'air, les acides gras insaturés entrant dans la composition des corps gras s'oxydent en donnant des peroxydes. Ce phénomène a lieu au cours du stockage des corps gras. La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras montre son altération par oxydation. Cet indice est défini par le nombre de milliéquivalent d'oxygène par kilogramme de corps gras.

I.2.2. Oxydation des corps gras

L'oxydation des corps gras est un phénomène purement chimique très complexe, mettant en jeu des réactions radicalaires qui nécessitent la présence de l'oxygène atmosphérique. Les premiers produits formés par attaque de l'oxygène activée sur les doubles liaisons des chaînes d'acides gras sont des composés peroxydés instables, les hydro peroxydes, dont la structure va dépendre de la nature des acides gras attaqués . Ce phénomène d'oxydation est influencé par plusieurs facteurs, parmi eux on cite [13,14] :

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

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

I.2.3.L'huile d'olive

I.2.3.1.Définition

L'huile d'olive est tirée du fruit de l'olivier (*olea europaea*). C'est l'unique huile susceptible d'être consommée directement telle qu'elle sort du fruit.

L'huile d'olive occupe parmi les huiles végétales alimentaires une place particulière, et ce, pour plusieurs raisons :

- Historiquement, elle est la plus ancienne huile connue,
- Sa production nécessite un équipement spécifique qui ne peut être employé pour la trituration d'aucune autre matière oléagineuse,
- Sa matière grasse est peu répandue en comparaison aux autres huiles et graisses alimentaires,
- C'est un jus de fruit consommé à l'état vierge.

Pour toutes ces raisons, l'huile d'olive et l'arbre dont elle provient font l'objet d'un traitement particulier de la plupart d'organismes divers actifs au niveau international. Les principales constantes physiques et chimiques de l'huile d'olive sont données dans le tableau I.3.

Tableau. I.3: Constantes physiques et chimiques de l'huile d'olive [15].

IR (indice de réfraction)	1,466 – 1,468
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,914–0,918
II (indice d'iode) (g I ₂ /g d'huile)	80 – 88
IS (indice de saponification) (mg KOH/g d'huile)	185-196

I.2.3.2. Les différents types d'huile d'olive

L'huile d'olive se décline en différentes qualités. Selon son procédé de fabrication et de manipulation, l'huile d'olive est définie selon trois critères majeurs : l'acidité, l'indice de peroxyde, l'intensité organoleptique.

L'huile d'olive est un corps gras parfaitement réglementé tant pour sa définition que pour sa composition. Le Conseil International d'Huile d'Olive (COI) [16] a clairement défini les différents types d'huile d'olive (vierge, raffinée, grignon). Le classement des huiles d'olive est le suivant :

➤ Les huiles d'olive vierges

Sont les huiles obtenues du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions, thermiques notamment, qui n'entraînent pas d'altération de l'huile, et n'ayant subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration.

➤ L'huile d'olive vierge non propre à la consommation

En l'état dénommée huile d'olive vierge lampante est l'huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est supérieure à 3,3 grammes pour 100 grammes.

➤ L'huile de grignon d'olive

Est l'huile obtenue par traitement aux solvants ou d'autres procédés physiques, des grignons d'olive, à l'exclusion des huiles obtenues par des procédés de ré estérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature.

I.2.3.3. Composition chimique de l'huile d'olive

La composition de l'huile d'olive dépend de la variété du fruit, de la région de culture et des conditions climatiques. L'huile d'olive a une basse teneur en acides gras saturés et une teneur élevée en acides gras mono insaturés. Elle contient aussi des poly phénols, de la vitamine E, des flavonoïdes, de la provitamine A et des minéraux . Certains de ces constituants sont des antioxydants non seulement pour le corps humain mais aussi pour l'huile d'olive. Les antioxydants protègent le corps humain contre les dommages qui proviennent de l'oxydation par les radicaux libres, tandis qu'ils protègent en même temps l'huile d'olive contre l'oxydation (rancidité).

Tableau I.4: Teneur en acides gras de l'huile d'olive en pourcentage par rapport aux acides gras totaux [17].

Acides gras	Pourcentages
Acide myristique	≤ 0,05
Acide palmitique	7,5 – 20,0
Acide heptadécanoïque	≤ 0,3
Acide heptadécénoïque	≤ 0,3
Acide stéarique	0,5 – 5,0
Acide oléique	55,0 – 83,0
Acide linoléique	3,5 – 21,0
Acide linoléique	≤ 1,0
Acide arachidique	≤ 0,6
Acide eïcosénoïque	≤ 0,4
Acide béhénique (1)	≤ 0,3
Acide lignocérique	≤ 0,2
Acide palmitoléique	0,3 – 3,5
(1) ≤ 0,2 pour les huiles du grignon d'olive	

I.3. Les interactions contenant/contenu dans l'emballage

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage [18].

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants[19] :

I.3.1. Migration des constituants de l'emballage vers l'aliment

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

Il y a deux types de migration :

- **Migration globale** : elle est exprimée par la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migré.

- **Migration spécifique**: elle est exprimée par la masse d'un constituant connu et bien identifié, simple ou combiné, qui migre de la paroi dans l'aliment (ou son simulant) avec lequel il est en contact .

I.3.2. La sorption

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la matrice. Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de dispersion du diffusant dans un volume libre. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes du polymère considéré. Mis à part les substances réagissant chimiquement sur les polymères (bases et acides forts par exemple), les molécules des contenus sont susceptibles de

s'adsorber sur les parois de l'emballage, puis de pénétrer dans les polymères lorsque leur masse et leur encombrement stérique ne sont pas trop importants.

I.3.3. La perméabilité

La flaveur ou l'arôme d'un aliment ou d'une boisson est souvent un équilibre délicat entre les composés organiques volatils qui sont susceptibles de passer du produit vers l'extérieur (il y a alors une perte aromatique) ou de l'extérieur vers le produit (il y a alors une contamination du produit). Généralement, on parle de perméation lorsqu'un gaz ou une vapeur organique entre en contact avec un polymère. Plus spécifiquement, la perméabilité est un flux de vapeur à travers une matrice.

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

La figure I.1 schématise les interactions entre les matériaux et leur environnement.

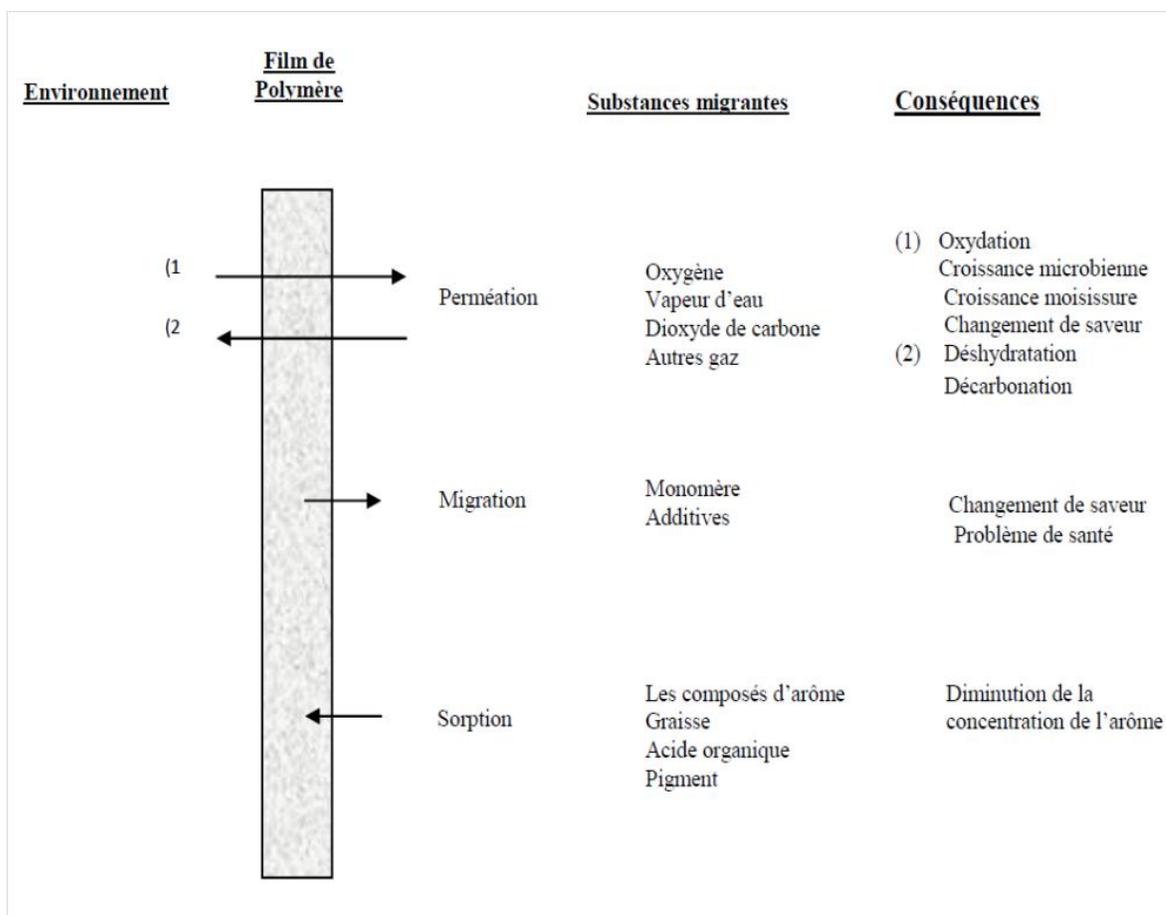


Figure I.1: Échanges de matières entre les matériaux et leur environnement[20].

I.3.4. Les Paramètres influençant les migrations d'additifs

Ils peuvent être résumés comme suit [21]:

- **Les conditions de contact et de conservation:**

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

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

Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé ; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux.

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

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

I.3.5. Les effets de la migration

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

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

Chapitre II:

Réglementation et sécurité alimentaire liée aux emballages alimentaires

II.1. La maîtrise de l'emballage alimentaire

Les emballages alimentaires plastiques véhiculent des éléments réglementaires et d'information concernant la sécurité sanitaire des matériaux et substances au contact des denrées alimentaires. Par conséquent, la responsabilité en matière d'alimentarité des emballages est un des enjeux majeurs pour les fabricants d'emballages, qui doivent s'assurer de la conformité des matériaux au contact alimentaire [22,23].

II.2. Contexte réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires

La réglementation européenne qui concerne la sécurité sanitaire des substances destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires est établie au sein de la **Commission européenne**, et ce, par la **Direction générale de la santé et de la protection des consommateurs** [22].

L'aptitude des matériaux au contact avec les aliments est régie par le Règlement CE n°1935/2004. Sont concernés en particulier les emballages et conditionnements, et les denrées alimentaires destinées à l'alimentation [22].

Puisque les contenants plastiques sont très variés et utilisés dans le domaine alimentaire, plusieurs directives ont été adoptées par la CEE puis complétées ces dix dernières années. Les directives actuelles 2002/72/CEE, 82/711/CEE, 85/772/CEE établissent en fonction du matériau utilisé [24]:

- Des listes de substances autorisées dites « *listes positives* » pour la fabrication. Il s'agit des monomères et additifs autorisés au contact alimentaire à l'exclusion des colorants, pigments et catalyseurs.
- Des limites de migration (spécifiques et/ou globales) de toutes ces substances.
- Des conditions particulières d'emploi du matériau fini.
- Des dispositions particulières sur l'étiquetage.
- Des approches qui concernent les simulants alimentaires et le contrôle de la migration.

L'intérêt que présentent toutes ces directives est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et de s'assurer qu'il ne puisse pas céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine, ou encore entraîner une altération des propriétés organoleptiques des denrées alimentaires, et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité [22].

II.2.1.Limites de migration

Quatre limites de migration sont définies par les textes réglementaires européens [22] :

- **Limite de migration globale (LMG) :**

La LMG est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire. On la définit comme la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment à son contact, appelé *migrat*.

Elle est fixée à **60 mg.kg⁻¹** de denrée alimentaire ou **10 mg.dm⁻²** de matériau pour des contenants de taille moyenne .

- **Limite de migration spécifique (LMS) :**

Basée sur des critères toxicologiques, la LMS concerne les migrants de façon individuelle.

Cette limite est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT exprimée en mg kg⁻¹ de poids corporel).

Si l'on admet qu'un individu moyen de 60 kg ingère au quotidien 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, la LMS se calcule de deux façons comme suit) :

$$LMS = \frac{DJT * 60}{60} = DJT * 10 \text{ mg dm}^{-2}$$

$$LMS = DJT * 60 \text{ mg dm}^{-2}$$

Ainsi, la LMS peut s'exprimer en mg.kg⁻¹ d'aliment ou en mg.dm⁻² de matériau.

- **La quantité maximale dans le matériau d'emballage (QM) :**

Il s'agit de la quantité maximale en substances qui est autorisée dans l'emballage lors de sa mise en œuvre, et pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette limitation est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses.

- **La quantité maximale par unité d'emballage (QMA) :**

Elle fait référence à la quantité maximale exprimée par unité de surface de l'emballage. Elle est fixée pour des substances dont la migration est très faible (<50 ppb dans l'aliment).

Le tableau II.1 illustre quelques exemples de substances migrantes dans les emballages, ainsi que leur caractère toxique.

Tableau II.1 : Limites de migration de quelques substances migrantes [25].

Espèce migrante	N°CAS	Fonction	LMS (mg/kg)	Caractère toxique
Ethylène glycol	107-21-1	Monomère	30	Atteinte cutanée et sur la moelle osseuse
Acide téréphtalique	100-21-0	Monomère	7,5	Convulsion et narcose
Irganox 1010	6683-19-8	Antioxydant	60	Agent cancérigène
Zinc	74440-66-6	Catalyseur/stabilisant	10	Irritations et fortes douleurs
Plomb	7439-92-1	Stabilisant	4	Atteintes neurologiques
Irganox 1790	40601-76-1	Stabilisant UV	6	Agent cancérigène
Phtalate de dibutyle	84-74-2	Plastifiant	0.3	Agent cancérigène

II.2.2. Essais toxicologiques

La directive 2002/72/CE citée précédemment établit la liste positive, soit la liste des substances autorisées au contact alimentaire, et ce, pour les différents types d'emballages plastiques alimentaires. L'élaboration de cette liste est essentiellement basée sur les résultats d'essais toxicologiques. Donc, les substances qui ne figurent pas sur cette liste sont interdites, ou n'ont pas été évaluées à cause de l'absence de données toxicologiques [22,24].

La nature de ces tests toxicologiques dépend du niveau de migration. D'ailleurs, le tableau suivant illustre l'ensemble et la nature des tests à effectuer en fonction du taux de migration.

Tableau II.2 : Informations toxicologiques demandées pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire [22]

Niveau de migration (mg.kg ⁻¹)	Tests toxicologiques conseillés
[0 - 0.05]	Mutagenèse
[0.05 - 5]	Mutagenèse, bioaccumulation, et toxicité orale sur 90 jours
[5 - 60]	Mutagenèse, bioaccumulation, toxicité orale sur 90 jours, absorption, distribution, métabolisme, excrétion, reproduction, propriétés tératogènes, toxicité à long terme et cancérogénicité

On constate à partir de ces données, que l'emploi d'une substance peut être autorisé si sa migration spécifique est inférieure à 0,05 mg kg⁻¹ et si elle n'est pas mutagène.

Par contre, le dossier toxicologique est plus chargé et important, pour des migrations spécifiques supérieures à 5 mg kg⁻¹

II.2.3. Evaluation de la migration

Le contrôle de la migration dans les denrées alimentaires doit être fait dans des conditions précisées par les directives qui peuvent être périodiquement mises à jour avec les nouvelles conséquences. D'ailleurs, la réglementation européenne notifie également les modalités pour conduire des tests de migration des composés présents dans les matériaux vers l'aliment [22].

II.2.3.1. Choix des milieux simulateurs

Pour les essais de migration, il est impossible de vérifier la migration avec l'ensemble des denrées alimentaires. Aussi, dans le cadre de la mesure de la conformité, la directive européenne 97/48/CE stipule que les essais de migration soient conduits dans des milieux qualifiés de « milieux simulateurs d'aliments ». Ces simulateurs d'aliments représentent quatre familles alimentaires dont les comportements d'adsorption, solubilisation et absorption diffèrent [22]. Ils sont répertoriés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE) [22].

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Nom du simulateur
Aliments aqueux de pH >4,5	Eau distillée ou de qualité équivalente	A
Aliments acide de pH 4,5	Acide acétique à 3% (p/v) dans l'eau	B
Aliments alcoolisés	Ethanol à 10% (v/v) ou au titre réel si supérieur à 10%	C
Aliments gras	Huile d'olive rectifiée ou huile de tournesol, si la méthode analytique le permet. Sinon elle peut être remplacée par l'isooctane et par l'éthanol 95%	D
Aliments secs	Poly (phénylène oxide)	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 [22].
- 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) [22].

II.2.3.2 .Définition des conditions de tests (temps/température)

D'autre part, cette même directive européenne établit les règles de base nécessaires à la vérification de la migration globale et spécifique des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires en termes de temps et de température.

Les conditions de tests présentées dans les tableaux II.4 et II.5 sont issues de la directive 97/48/EC.

Tableau II.4 : Correspondances temps/températures d'emplois et conditions de tests [22].

Conditions de contact réelles (temps)	Conditions d'essais
<5 min	5 min
5 min < t ≤ 0,5 h	0.5h
0,5 h < t ≤ 1 h	1h
1 h < t ≤ 2 h	2h
2 h < t ≤ 4 h	4h
4 h < t ≤ 24 h	24h
24 h < t	1j

Tableau II.5: Correspondances temps/températures d'emplois et conditions de tests [22].

Conditions de contact (température)	Conditions d'essais
$< 5^{\circ}\text{C}$	5°C
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20°C
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40°C
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70°C
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100°C
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	121°C
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	130°C
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	150°C
$T > 150^{\circ}\text{C}$	175°C

Aussi, le domaine des temps courts est défini pour des temps inférieurs à 24h. Les conditions les plus utilisées sont celles d'un emballage utilisé à température ambiante pendant plusieurs jours, semaines ou mois.

II.2.3.3. 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 II.6 [22]

Tableau II.6 : milieux simulateurs de substitution et conditions d'utilisation.

Conditions de test de migration avec le simulateur D	Conditions de substitutions avec l'isooctane	Conditions de substitutions avec l'éthanol
10 jours à 5 °C	0.5 jours à 50 °C	10 jours à 5 °C
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 60 °C
2 heures à 170 °C	4 heures à 60 °C	6 heures à 60 °C

II.2.4.Étiquetage des denrées alimentaires

Toutes les denrées alimentaires présentées à la vente doivent comporter un étiquetage pour bien informer le consommateur. En effet, les obligations d'étiquetage sont différentes selon le mode de conditionnement des denrées alimentaires [26].

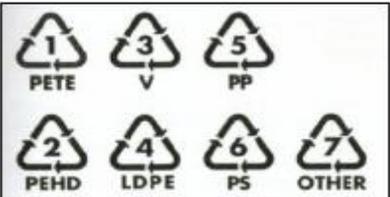
De plus, le règlement actuel européen fusionne les directives 2000/13/CEE relative à l'étiquetage des denrées alimentaires, et 90/496/CEE relative à l'étiquetage nutritionnel afin d'améliorer les niveaux d'information et de protection des consommateur [26].

Les *mentions générales obligatoires* devant figurer sur les aliments sont [27]:

- a) La dénomination de vente qui définit le produit et son origine.
- b) La liste des ingrédients mis en œuvre par ordre d'importance décroissante, ainsi que la quantité de certains d'entre eux.
- c) La quantité nette du produit (en masse ou en volume).
- d) La date de consommation pour les denrées périssables.
- e) L'identification du fabricant et du lot de fabrication, à des fins de traçabilité.
- f) Le mode d'emploi, si la denrée nécessite une conservation spécifique.
- g) Le code barre, nécessaire à la lecture optique des achats dans les magasins.
- h) Les pictogrammes figurant sur l'emballage lui même, et qui renseignent sur l'inertie et la nature de l'emballage.

Le tableau II.7 illustre les différents pictogrammes rencontrés dans les emballages plastiques.

Tableau II.7: Différents pictogrammes rencontrés dans les emballages plastiques [26,27].

Pictogrammes	Signification
	<p>Indique que le matériau utilisé est inerte envers les aliments et les boissons.</p>
	<p>Indique que le matériau est interdit au contact alimentaire.</p>
	<p>La forme est celle d'un ruban de Möbius et indique qu'il s'agit d'emballages plastiques. Le <i>système de codage SPI d'identification des résines</i> (de 1 à 7) facilite le tri et recyclage des contenants en plastique</p>
	<p>Indique aux usagers de déposer les emballages plastiques après utilisation dans un container, dans le but de pouvoir les recycler.</p>
	<p>Invite les consommateurs à jeter l'emballage plastique du produit dans une poubelle.</p>
	<p>Signifie que l'entreprise a payé une contribution à <i>Eco-emballages</i>. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, ce pictogramme ne veut pas dire que l'emballage est recyclable ou recyclé.</p>

II.3. Reflexes à adopter

Les différents organismes de la santé et protection des consommateurs ont toujours porté un immense intérêt à la sécurité alimentaire. Leur préoccupation des consommateurs est telle, qu'ils ne se contentent pas uniquement de définir les textes réglementaires, mais également d'aviser les consommateurs régulièrement [23].

Ainsi, il est conseillé de choisir avec discernement ses emballages alimentaires, mais aussi d'adopter quelques bons réflexes [23] :

- ne pas chauffer ou réchauffer les aliments dans un contenant en plastique.
- ne pas filmer les récipients avant de les passer au micro-ondes.
- ne pas mettre de film plastique en contact direct avec les aliments.
- ne pas mettre le papier aluminium au contact d'aliments acides.
- préférer le papier sulfurisé au papier aluminium pour la cuisson en papillote.

Chapitre III:

Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

III.1.Introduction

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Actuellement, ils concurrencent les métaux et matériaux minéraux, et ce grâce, à leurs propriétés physiques remarquables et leur caractère recyclable.

Les polymères de commodité sont produits industriellement à l'échelle de millions de tonnes annuellement, par le procédé de polymérisation. Ils répondent au nombre de cinq : PE (haute et basse densité), PET, PVC, PP et PS.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons largement aux polymères suivants : le PP et le PET.

III.2.Le polypropylène

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique semi-cristallin incolore et inodore, formé de chaînes linéaires qui fait partie de la famille des polyoléfines. Il possède une structure similaire à celle du polyéthylène, avec un groupement méthyle attaché sur chaque second atome de carbone du squelette constitué [28-30] :

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

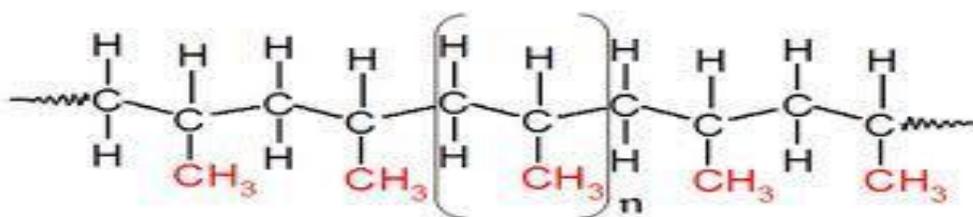


Figure III.1 : structure chimique du polypropylène [31].

III.2.1.Polymérisation du propylène

La polymérisation se fait par addition polymérique du propylène $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ en présence de catalyseurs (oxydes métalliques ou catalyseurs de type Ziegler-Natta). Il existe trois types possibles de configuration spatiale du polypropylène, et cela, selon

l'arrangement des groupements méthyles ($-CH_3$) de part et d'autre de la chaîne principale:

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

La forme atactique est moins cristalline car moins régulière et a des propriétés peu intéressantes. Seul, le polypropylène isotactique préserve de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Le polypropylène est utilisé dans tous les domaines et précisément dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.

III.2.2. Catalyseurs utilisés lors de la polymérisation du propylène

L'enchaînement des motifs propylène ne se fait pas spontanément, mais nécessite la présence de catalyseurs et éventuellement de cocatalyseurs. Parmi les catalyseurs employés dans ce type de réaction on trouve les catalyseurs de Ziegler-Natta et les métallocènes [36]. Ces derniers doivent conduire à certains résultats comme [32] :

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

III.2.2.1. Catalyseur type Ziegler-Natta

Le polypropylène isotactique est principalement produit en présence des catalyseurs Ziegler-Natta. Ces catalyseurs forment un système hétérogène, ce qui rend leur étude complexe [33]. Ces systèmes catalytiques sont constitués d'un catalyseur choisi parmi les dérivés de métaux de transition (Ti, Zr, V, Co et Ni), et d'un cocatalyseur. Ce dernier est un hydrure ou un dérivé alkylé d'un élément électro-négatif.

Le tableau III.1 résume les systèmes catalytiques les plus utilisés lors de la polymérisation du polypropylène.

Tableau III.1: Principaux systèmes catalytiques dans le cas du polypropylène [32].

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

III.2.2.2.Métallocènes

Les métallocènes sont des composés organométalliques, ils permettent le contrôle de l'isotacticité qui peut atteindre 99%. Le rendement des catalyseurs métallocènes est environ 100 fois supérieur à celui des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. Le polymère est donc obtenu avec un degré de pureté très grand et il n'y a aucun rejet de catalyseurs avec les eaux usées [33].

Les catalyseurs de type Ziegler-Natta ou les métallocènes sont caractérisés par [32]:

- une grande sensibilité aux impuretés polaires (eau, alcools, composés soufrés ou carbonylés) qui agissent comme de véritables poisons ;
- la faculté d'imposer leur propre morphologie aux particules de polymère qui en dérivent.

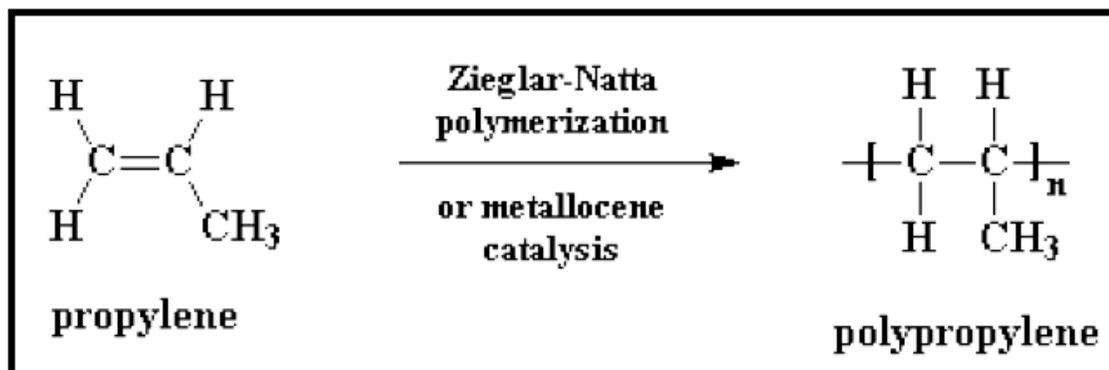


Figure III. 2: réaction de polymérisation du propylène [34].

III.2.3. Monomère et pureté

Le propylène est un corps gazeux à la température ambiante, très soluble dans l'acide acétique et dans l'éther, très peu soluble dans l'eau, issu du craquage des produits pétroliers [28]. La polymérisation du propylène nécessite une grande pureté du monomère et une élimination presque totale de certains composés comme les diènes, les composés oxygénés et les chlorures [35,36]. Le tableau III.2 résume les teneurs limites de certains composés, exprimées en ppm (partie par million en masse).

Tableau III.2.: Teneurs limites de quelques composés [32].

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

III.2.4. Procédés de polymérisation

Il existe trois sortes de procédés de polymérisation du propylène développés par l'industrie [28].

III.2.4.1. Polymérisation en masse

Dans ce procédé, l'amorceur est dissous directement dans le monomère et la réaction conduit à un polymère lui aussi soluble dans le monomère. Cependant, au fur et à mesure que la polymérisation avance, la viscosité augmente, ce qui rend de plus en plus difficile l'homogénéisation du milieu et l'élimination de la chaleur dégagée par la

réaction. Dans le cas des polymérisations radicalaires, une augmentation de la concentration en radicaux est observée, ce qui engendre des risques d'explosion. Aussi, en pratique, les polymérisations sont stoppées avant que le taux de conversion maximal ne soit atteint .

III.2.4.2.Polymérisation en suspension

Dans cette approche, le monomère est insoluble dans le milieu dispersant. Les gouttelettes ainsi formées mesurent généralement quelques centaines de micromètres et sont partiellement stabilisées grâce aux actions combinées d'une agitation soutenue et d'un tensioactif. Dans le cas des polymérisations radicalaires classiques, l'amorceur est généralement dissous dans le monomère et sa décomposition est activée par une élévation de température [28].

III.2.4.3.Polymérisation en phase gazeuse

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

III.2.5.Propriétés du polypropylène

III.2.5.1.Propriétés physiques

- **Masse volumique**

Le polypropylène à une masse volumique d'environ 904 Kg.m^{-3} , de ce fait il présente le polymère industriel le plus léger [35].

- **Cristallinité**

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin. Dans le cas des copolymères statistiques, la présence d'éthylène perturbe la cristallisation, ce qui entraîne pour ces derniers une transparence plus élevée et une brillance améliorée [31].

- **Perméabilité**

Le polypropylène est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité augmente avec la température [34].

III.2.5.2. Propriétés mécaniques

- **Rigidité**

La rigidité des homopolymères est maximale tandis que celle des copolymères est inférieure [33].

- **Résistance aux chocs**

La résistance aux chocs des PP dépend de la masse moléculaire moyenne, de la copolymérisation, de l'orientation et de la présence de charges [34].

III.2.5.3. Propriétés électriques

Le PP est un polymère non polaire, c'est un très bon isolant électrique [35].

III.2.5.4. Propriétés chimiques

- **Résistance chimique**

Le PP peut être attaqué par des acides minéraux (acide nitrique, acide sulfurique) et cela à des températures supérieures à 60°C ou par des composés organiques (le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthylène, l'acétate de butyle) à température ambiante [35].

- **Oxydation**

Le PP est très sensible à l'oxydation. Pour cela il faut lui adjoindre des agents antioxydants [39].

- **Résistance aux ultraviolets**

Le PP est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques [28].

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

Tableau III.3 : Avantages et inconvénients du polypropylène [34].

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

III.2.6.Principaux migrants et produits de dégradation

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

Tableau III.4: Principaux additifs, monomères et produits de dégradation dans le cas des polyoléfines [31].

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

III.3. Le polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est une résine de polymère thermoplastique linéaire de la famille des polyesters saturés de formule $(C_{10}H_8O_6)_n$. Il a été découvert et breveté en Angleterre en 1941. Il peut être fabriqué à partir du pétrole brut ou encore synthétisé par différentes réactions [19,37].

III.3.1. Synthèse du PET

Le PET peut être synthétisé par différentes manières [37]:

- *Polyestérification directe* de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique.
- *Polytransestérification* du téréphtalate de diméthyle par l'éthylène glycol.
- *Réaction de l'acide téréphtalique* avec l'oxyde d'éthylène.

Lors de la synthèse du PET, on emploie le plus souvent des catalyseurs à base d'antimoine (Sb) afin d'accélérer la réaction de polycondensation du PET [19].

La polyestérification (a) et la polytransestérification (b) sont les procédés les plus courants en industrie. Ceux-ci peuvent être élaborés comme l'illustre la figure III.3.

Ces deux réactions se résument en formant le même monomère: bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) qui sert d'intermédiaire pour la fabrication du PET, Ce qui constitue une première étape. Cela dit, la différence entre ces deux réactions réside dans la distinction des produits que donne chacune d'elles mais aussi des conditions de travail [38,39].

Outre le BHET, la première réaction (polyestérification) donne de l'eau (H_2O), celle-ci ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur car les groupements acide carboxylique de l'acide téréphtalique sont réactifs et catalytiques, elle est réalisée à haute température (240 – 260 °C) et sous vide (0.3 – 0.5 MPa) jusqu'à ce que le rapport $[EG]/[AT]$ soit compris entre 1.3 et 1.5 [38,39].

La seconde réaction (polytransestérification) donne du méthanol (CH_3OH) qui est éliminé par distillation. Elle a lieu entre 160 et 180°C, sous vide et nécessite l'addition d'un catalyseur de type métallique, seulement ce dernier est désactivé lorsque le rapport $[\text{EG}]/[\text{DMT}]$ est compris entre 1.7 et 2 pour éviter l'augmentation de la vitesse de la dégradation thermique du polymère. C'est pourquoi la polyestérification est préférée à la polytransestérification notamment pour des raisons de coût [38.39].

Par ailleurs, la seconde étape du mécanisme de production du PET est commune aux deux voies de synthèse mettant en jeu les réactions de polymérisation. Effectivement, elle consiste à la polycondensation du produit intermédiaire BHET produisant un excès d'éthylène glycol qui est éliminé sous vide. Cette réaction est catalysée par des sels métalliques, essentiellement par Sb_2O_3 et GeO_2 ; elle est réalisée à haute température variant de 280 à 300 °C, sous vide (10 – 50 Pa) et par élimination progressive de l'excès en EG. La viscosité du mélange augmente fortement au cours de la polymérisation, ce qui nécessite l'augmentation de la température en cours de réaction [19]. Cela génère des réactions secondaires qui peuvent modifier fortement les propriétés du polymère obtenu.

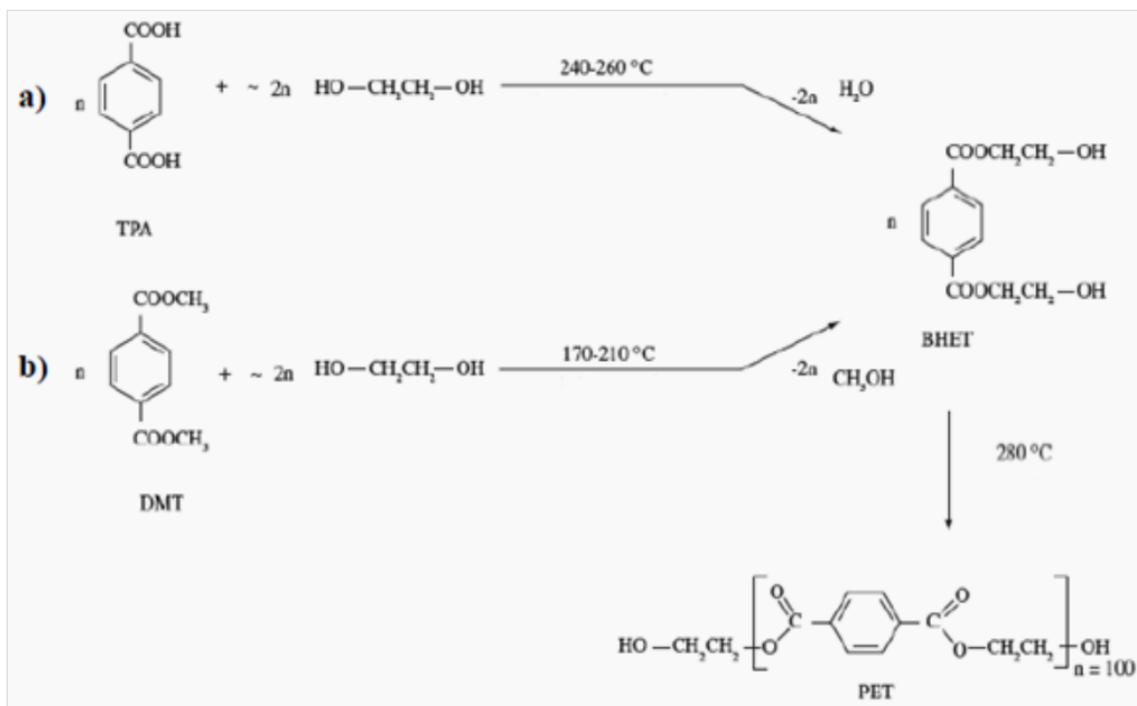


Figure III.3: Méthode de synthèse du PET [19].

III.3.2. Morphologie et structure du PET

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la morphologie du PET afin de pouvoir expliquer son comportement thermique et ses propriétés mécaniques.

Le polyéthylène téréphtalate est un polymère thermoplastique *stéréorégulier* de structure amorphe ou partiellement cristalline. La cristallisation de ce matériau peut être obtenue par refroidissement à partir de l'état fondu jusqu'à son état vitreux ou bien par recuit à une température légèrement supérieure à sa température de transition vitreuse (T_g) [19,39]. Celle-ci suppose un réarrangement des chaînes macromoléculaires participant aux développements des cristaux. Ce processus peut être décrit par trois étapes [39]:

- la germination ou nucléation conduisant à la formation des germes,
- la croissance de ces germes permettant le développement des cristallites.
- La cristallisation qui assemble des lamelles de cristallites pour former des superstructures sphéroïdiques.

Cependant, la phase amorphe présente une structure partiellement ordonnée, et la phase mésomorphe est une phase intermédiaire représentée par un étirage des chaînes dont l'enchaînement de monomères est aléatoire. La phase cristalline quant à elle, est caractérisée par une structure ordonnée multi-échelle [40].

Concernant la structure cristalline, celle-ci présente une conformation plane, c'est-à-dire que le cycle aromatique lui-même se situe dans le plan du zigzag planaire. Cette architecture peut être spécifiée par un arrangement triclinique de dimensions $a=4.50 \text{ \AA}$, $b=5.90 \text{ \AA}$, $c=10.76 \text{ \AA}$ et dont les angles sont $\alpha=100.3^\circ$, $\beta=118.6^\circ$, $\gamma=110.7^\circ$, comme le montre la figure III.4 [39]:

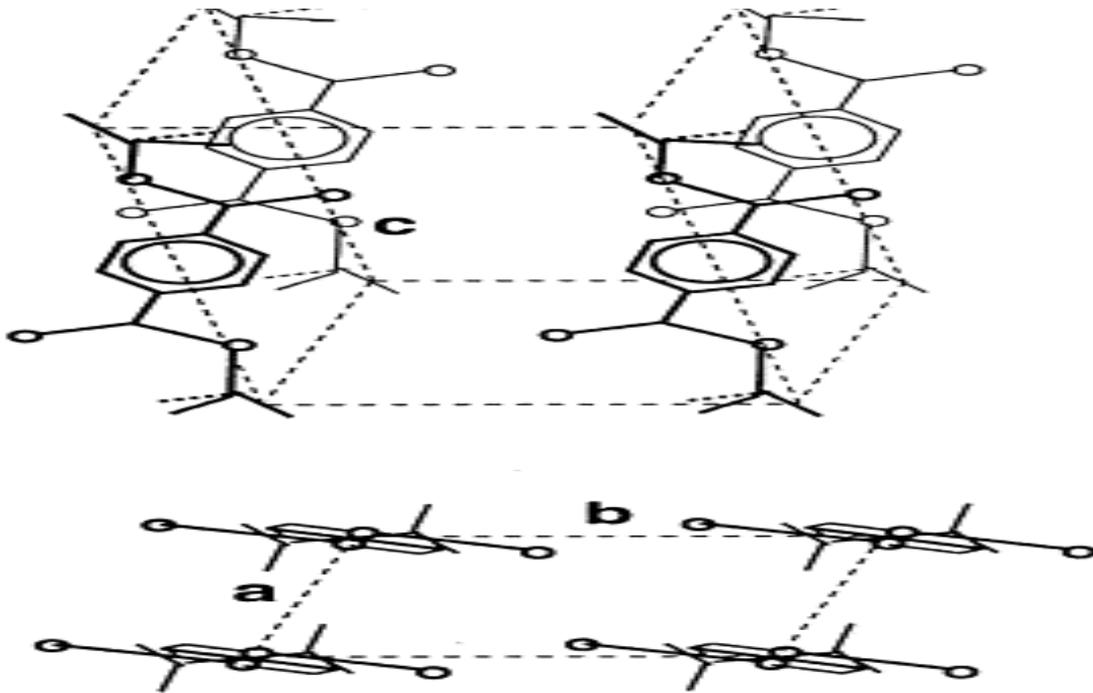


Figure III.4 : Arrangement triclinique du PET [39]

Les groupements glycoliques de la chaîne peuvent se retrouver sous la forme de deux isomères de conformation :

- La conformation *trans* (ou forme étendue) représentée par un zigzag planaire, et seule forme permettant la cristallisation du PET ;
- La conformation gauche qui est une forme relaxée.

La phase cristalline n'est constituée que de glycol à conformation *trans*, tandis que la phase amorphe est constituée d'un mélange statistique de conformation *trans* et gauche [39].

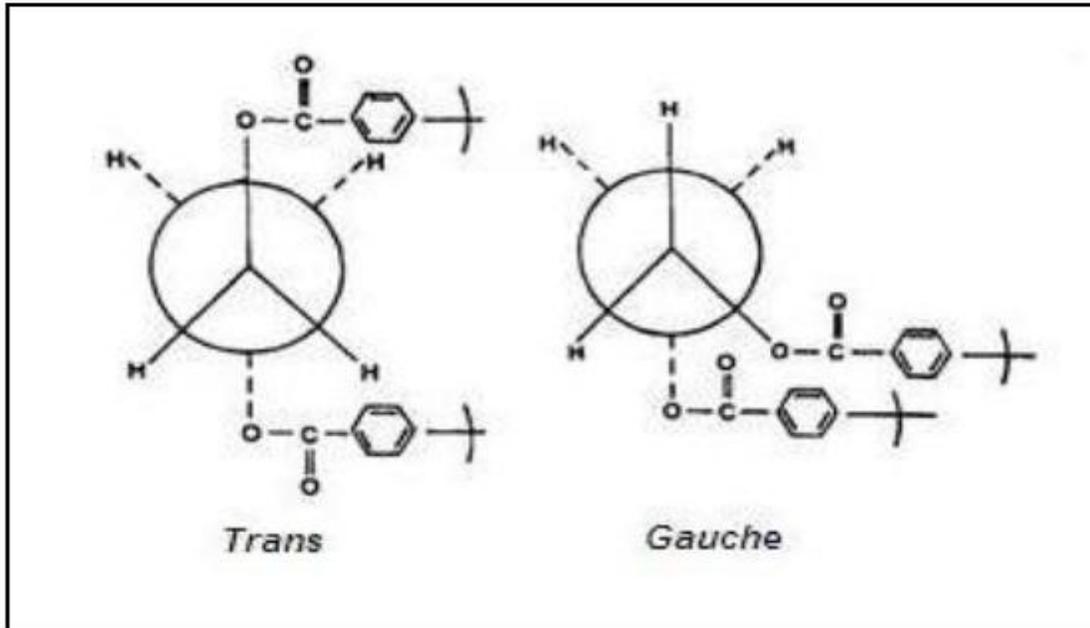


Figure III.5: Conformation gauche et trans du PET [39].

L'arrangement cristallin des chaînes de PET (conformation, distance inter lamellaires, etc.) à une grande importance dans la prévision des phénomènes de vieillissements physiques et dans la compréhension des propriétés thermiques et mécaniques du matériau.

III.3.3. Propriétés du PET

Il est bien connu que le polyéthylène téréphtalate offre globalement de bonnes propriétés ce qui fait de lui un matériau idéal pour des applications dans divers domaines.

III.3.3.1. Propriétés physiques et thermiques

Le polyéthylène téréphtalate est un solide blanc inodore ayant [18] :

- Un poids moléculaire $M = 20.000 - 40.000$ g/mol
- Une densité variant de 1,38 à 1,40 g/cm³ (20 °C);
- Un point de fusion 255°C - 256°C, et un point de ramollissement 245°C - 248 °C.

III.3.3.2. Propriétés chimiques

Le polyéthylène téréphtalate est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques et est relativement résistant à des solutions diluées d'acide (70% H₂SO₄, 5% HCl, 30% CH₃COOH), aux solutions froides alcalines et aux agents de blanchiment (le sodium, l'hypochlorite ou le peroxyde d'hydrogène). Par ailleurs, il s'hydrolyse sous l'action des solutions alcalines à des températures supérieures à 100°C et à 200°C, même sous l'action de l'eau [19,41].

Compte tenu de la structure du polymère, celle-ci influe sur les propriétés du PET. Nous donnons, en qualité d'exemple, les propriétés générales du PET amorphe et du PET semi-cristallin (tableau III.5)

Tableau III.5: Principales caractéristiques des polyéthylènes téréphtalates [42].

Propriétés		PET amorphe	PET semi-cristallin
Physiques	Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.30 – 1.34	1.39 – 1.47
	Absorption d'eau (24H, 23°C en %)	21.9	21.9
Thermiques	Température de fusion (°C)	/	255
	Température de transition vitreuse (°C)	73	73
	Température maximale d'exploitation (°C)	115	/
	Température minimale d'exploitation (°C)	-40	/
Mécaniques	Contrainte seuil (MPa)	56 – 80	60 – 75
	Allongement au seuil (%)	3 – 300	70 – 90
	Module de traction (GPa)	2 – 2.2	2.5 – 3
Résistance chimique	Acides dilués / Acides concentrés	++ / -	/
	Alcalins	--	/
	Alcools	++	/
	Graisses – Huiles	++	/
	Halogènes	++	/
	Hydrocarbures aromatiques	++	/
*(++ très bonnes, - passables, -- mauvaises)			

Le tableau III.5 montre que le PET semi-cristallin est plus résistant mais aussi plus fragile contrairement au PET amorphe compte tenu de leurs propriétés thermiques et mécaniques [39]. Ce matériau est plus rigide à basse température et devient de plus en plus caoutchouteux à des températures supérieures à la température vitreuse T_g qui représente la variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. Il présente une température de cristallisation $T_c = 145\text{ °C}$ permettant un réarrangement de la structure la conduisant vers un état d'équilibre.

III.3.4. Dégradation et vieillissement du PET:

Le PET est soumis à divers types de dégradation au cours du traitement. Les principales dégradations qui peuvent survenir sont la décomposition thermique, l'hydrolyse et l'oxydation. Cette dégradation engendre une décoloration, une rupture des chaînes, ainsi qu'une formation d'acétaldéhyde et des liaisons transversales.

➤ *Dégradation thermique:*

À température avoisinant la température de fusion, une dégradation du polymère est provoquée par scission de la chaîne macromoléculaire [40] et qui augmente crescendo formant des groupements d'ester de vinyle et carboxyliques suivant le mécanisme suivant

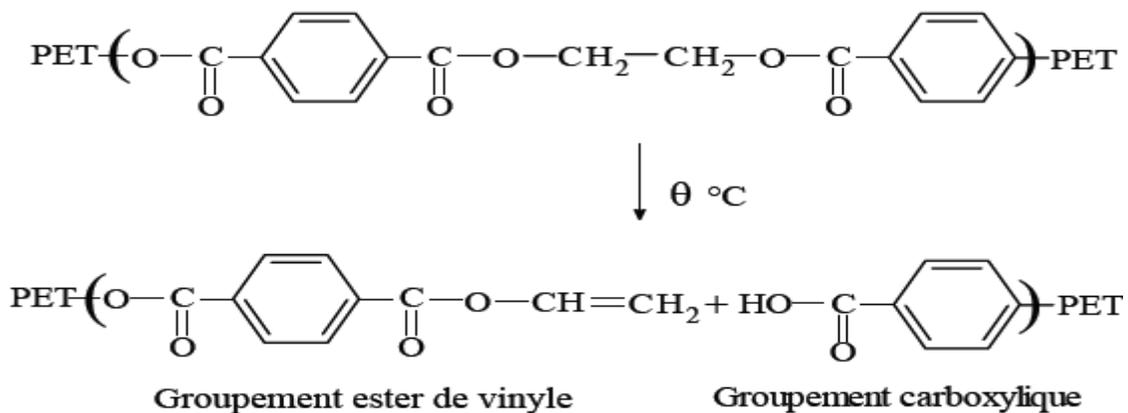


Figure III.6: Mécanisme de dégradation du PET par scission [37].

Cette dégradation se traduit aussi par des réactions intramoléculaires responsables de la formation des oligomères cycliques [43].

A partir d'un certain degré de dégradation, les groupements d'ester obtenus par scission de chaîne forment des aldéhydes (acétaldéhyde et formaldéhyde).

De plus, la coupure de la liaison entre le groupe ester et le cycle aromatique mène à des fonctions de bouts de chaînes aldéhyde et benzène [40, 43].

➤ **Dégradation par hydrolyse:**

Les réactions d'hydrolyse ont lieu en présence d'eau ; ce qui conduit à des ruptures de chaînes menant à des chaînes plus courtes formant des groupes acides ou hydroxyles à l'extrémité, et des alcools .

La cassure des liaisons des chaînes macromoléculaires est localisée dans la phase amorphe du matériau, la phase cristalline étant insensible à l'hydrolyse jusqu'à un certain degré d'avancement de la dégradation.

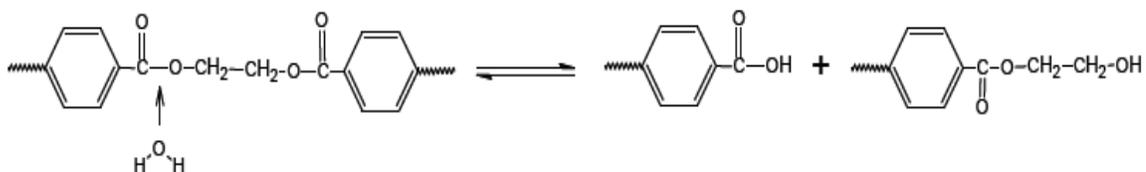


Figure III.7: Dégradation du PET par hydrolyse [39].

➤ **Dégradation thermo-oxydative:**

Ces réactions commencent par la formation d'hydroperoxydes au niveau des groupements méthylènes et conduisent, après scission homolytique, à la formation de radicaux libres, de fins de chaînes ester-vinyliques et principalement carboxyliques qui favorisent l'hydrolyse [39].

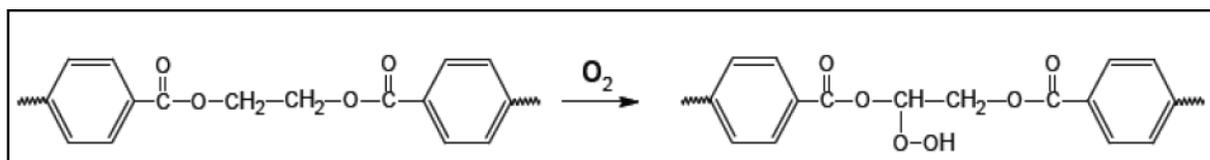


Figure III.8: Dégradation thermo-oxydative du PET [39].

III.3.5. Mise en œuvre des bouteilles en PET:

Un mélangeur combine des pastilles de PET et des flocons de PET recyclé. Cependant, comme le plastique ré-usiné perd de ses propriétés physiques, le produit final ne doit pas contenir plus de 10% de matière recyclée [43].

La préparation du PET passe sur mélangeur à une machine d'injection de plastique qui la chauffe jusqu'à 315 °C. La matière solide fond en un épais plastique liquide que la machine injecte à haute pression dans un moule. Ce procédé de moulage par injection de plastique produit des pièces appelées *préformes* qui seront transformées en bouteilles.

Une fois moulées, les *préformes* durcissent presque instantanément grâce à un système de refroidissement intégré.

Les *préformes* sont ensuite dirigées vers une machine d'extrusion-soufflage chauffant le plastique pour le rendre malléable. Cette dite machine insert une tige afin d'étirer chaque préforme en longueur tout en soufflant de l'air chaud à très haute pression. Ainsi, on obtient un moule en forme de bouteille. Une fois terminées, les bouteilles sont orientées au poste de conditionnement.

Avant de passer à l'extrusion-soufflage, les *préformes* doivent être enfournées. L'intensité de chaque lampe du four à infrarouge est réglée par un technicien afin d'appliquer plus de chaleur à divers points pour modifier l'épaisseur et la forme du plastique. A la sortie du four, les préformes sont traitées dans des machines extrusion-soufflage.

Après le moulage, la machine refroidit le plastique en quelques secondes et fixe ainsi sa forme. Puis, un échantillon est choisi pour le soumettre à des épreuves de contrôle qualité [19,39,43].

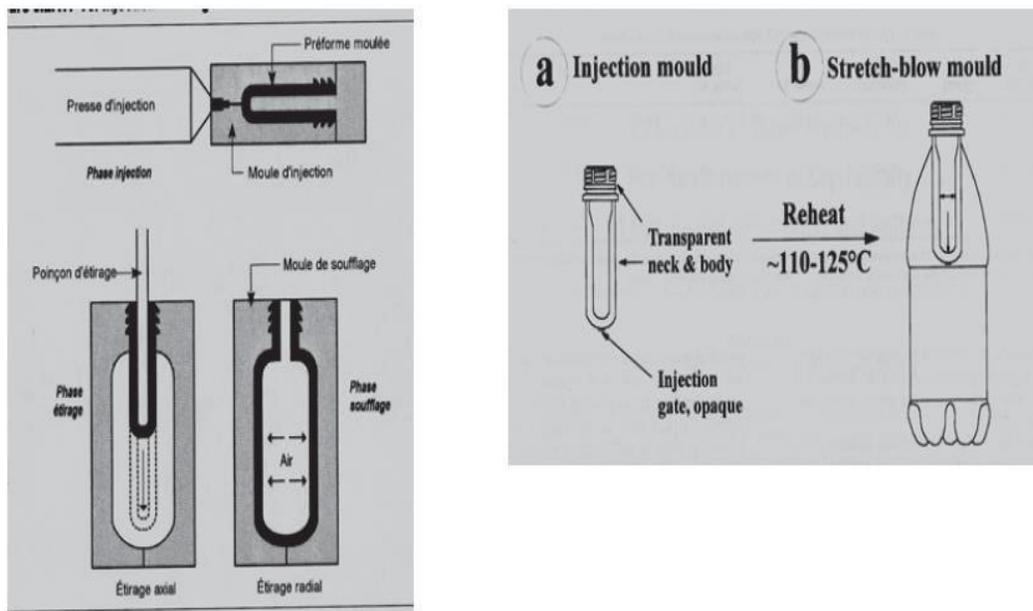


Figure III.9: Schéma du procédé de mise en bouteilles du PET [43].

III.3.6. Les migrants potentiels des bouteilles en PET:

Plusieurs composés organiques et inorganiques entrent dans la composition des bouteilles en PET à différentes phases de sa production et de son traitement. Ces composés sont susceptibles de migrer vers la denrée alimentaire. Il s'agit essentiellement [19,39,41,43] :

- Des monomères et comonomères; principaux réactifs pour la polymérisation du PET et qui peuvent se trouver en quantités significatives dans la matrice PET, après polymérisation.
- Des catalyseurs à base d'antimoine Sb, présents à l'état de traces dans la matrice PET.
- Des sous-produits issus des réactions secondaires lors de la fabrication des bouteilles.
- Des additifs incorporés dans le polymère pour ajuster ses caractéristiques. Ces derniers ont un potentiel migratoire très grand, car non liés chimiquement à la

chaîne polymérique, ils génèrent des composés néoformés qui seront relargués dans l'aliment.

- Des produits indésirables issus de la dégradation du PET pouvant avoir lieu dans diverses conditions (forte exposition aux rayonnements UV, traitement thermique prolongé lors du recyclage, etc.). Ces derniers peuvent être des sous-produits de la polymérisation, des produits de réaction des monomères résiduels, produits de réaction des additifs ou encore des polymères entre eux.
- Des impuretés présentes dans les additifs, et d'autres après recyclage (encres indélébiles, étiquettes, bouchons...).
- Des pollutions avant le recyclage de l'emballage suite à un usage non adéquat de celui-ci (produits domestiques, essence, huiles, diluants, solvants, pesticides et autres).
- Des substances étrangères, ne faisant pas partie des listes positives, qui sont introduites involontairement durant la fabrication des matières plastiques.

Tableau III.6 : Migrants potentiels des bouteilles en PET [37].

Monomères / comonomères	Additifs	Catalyseurs	Produits de dégradation
Acide téréphtalique- Ethylène glycol	Irganox 1010	Trioxyde d'antimoine Sb ₂ O ₃	Diéthylène glycol
Téréphtalate de diméthyle- Ethylène glycol	Irganox 1790		Acétaldéhyde Formaldéhyde Oligomères cycliques

Chapitre IV:

***Méthodes d'analyses
utilisées***

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées afin de détecter la migration des additifs présents dans les formulations étudiées sont décrites.

IV. 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- Vibrations de valence ou d'élongation ;
- Vibrations de déformation angulaire.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR [44].

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [45].

IV. 2. 1. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge

a. La source

Elle est constituée par un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300 °C, énergie maximale vers 5300cm^{-1}), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900 °C, énergie maximale vers 7100cm^{-1}) [46].

b. Détecteur

De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique [45]

c. Interféromètre

La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau. La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchi sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur [46].

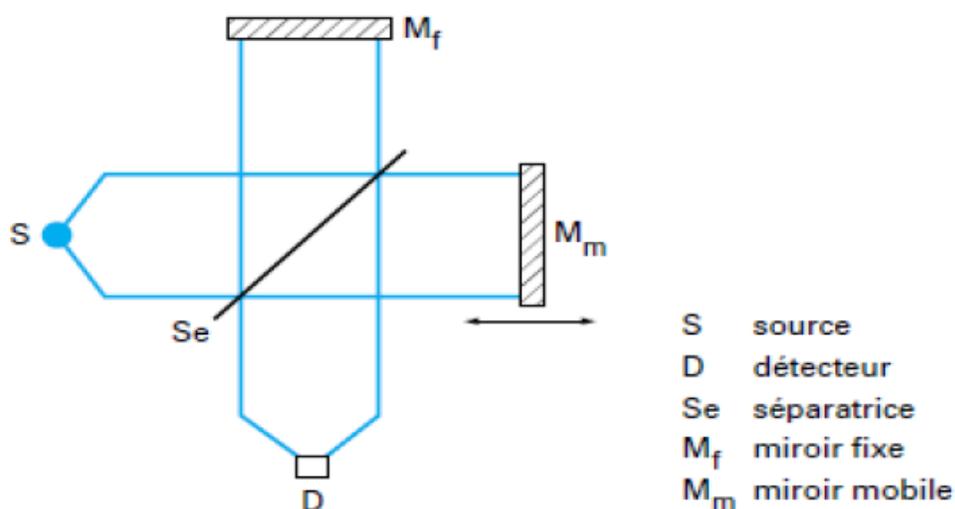


Figure IV.1: Interféromètre de MICHELSON [47]

Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de FOURIER [46].

IV. 2. 2. Vibration de valence et vibration de déformation

On appelle vibration de *valence* ou *élongation*, les vibrations dans l'axe du dipôle. Ces vibrations, dès qu'elles intéressent trois atomes peuvent être symétriques ou asymétriques : c'est le cas de $>CH_2$, $-CO_2$. Dans ces conditions on observe toujours deux bandes: celle qui présente le plus grand nombre d'onde et donc qui nécessite *l'absorption de l'énergie*

la plus forte est toujours la vibration asymétrique. Elle se trouve dans la zone du spectre IR de 4000 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} .

Les vibrations de *déformations* plus faibles que celles de valence sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Ces vibrations constituent la région du spectre dite "*empreinte digitale*" (1600 à 600 cm^{-1}). Elles sont souvent difficiles à attribuer mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique [46].

IV. 3. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes (figure IV. 2) [46].

La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

La SAA couvre un large éventail d'applications : l'analyse des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments [48].

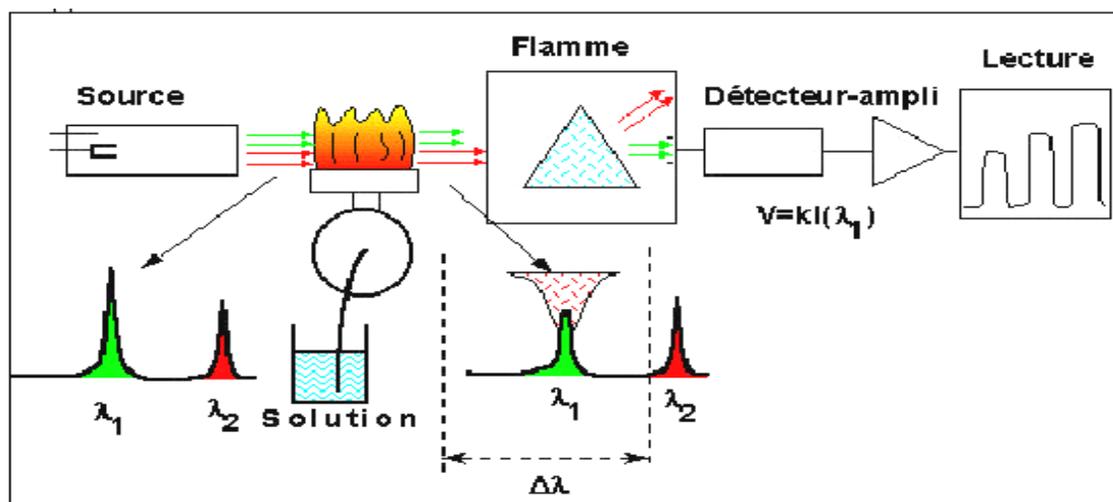


Figure IV.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique [48]

IV. 3. 1. Eléments constituant le spectromètre

a. Sources

On utilise en spectrométrie deux types de sources [49] :

- **La lampe à cathode creuse** : La lampe à cathode creuse est une source discontinue émettant des raies fines caractéristiques des atomes constituant la cathode.
- **La lampe EDL** : La lampe EDL (Electrodeless Discharge Lamp) est utilisée pour des éléments comme l'aluminium, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le césium, le mercure, le phosphore ou le zinc. Une petite quantité d'un de ces éléments, sous forme de sel, voire de combinaison avec un ou plusieurs autres éléments, est placée dans un bulbe de quartz contenant un gaz inerte. Le bulbe est placé dans un cylindre en céramique entouré par une bobine. Lorsque le courant passe dans la bobine, un champ se crée, ionise le gaz inerte et excite les atomes se trouvant à l'intérieur du bulbe, atomes qui émettent alors leur spectre caractéristique.

b. Cellules de mesure

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption.

- **La flamme** : Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent. Il faut noter que, seulement quelques pour-cent de la solution, se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.
- **Le four graphite** : Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur.

L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène et du protoxyde d'azote.

Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons (figure IV.3). Deux courants de gaz inertes sont utilisés. Le courant externe empêche l'air de rentrer dans le foyer et le courant interne garantit que les vapeurs générées dans la matrice de l'échantillon sont rapidement éloignées du four. Le gaz le plus communément utilisé est l'argon. La température du tube est programmée. Le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en plusieurs étapes [50] :

- On introduit une goutte de l'échantillon dans le tube.
- Le chauffage à 110 °C permet l'évaporation du solvant (en général de l'eau).
- Le chauffage jusqu'à 500-600 °C permet la minéralisation (élimination de la matière organique).
- Chauffage rapide jusqu'à 1727-2727 °C : l'atomisation est rapide (1 à 2 secondes) et le signal d'absorption se présente sous la forme d'un pic qu'il faut intégrer.
- Cette méthode a un avantage particulier: elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.
- Les éléments les plus nobles comme le cuivre, l'argent ou l'or ont des rendements d'atomisation élevés et se retrouvent pratiquement tous à l'état d'atomes libres.

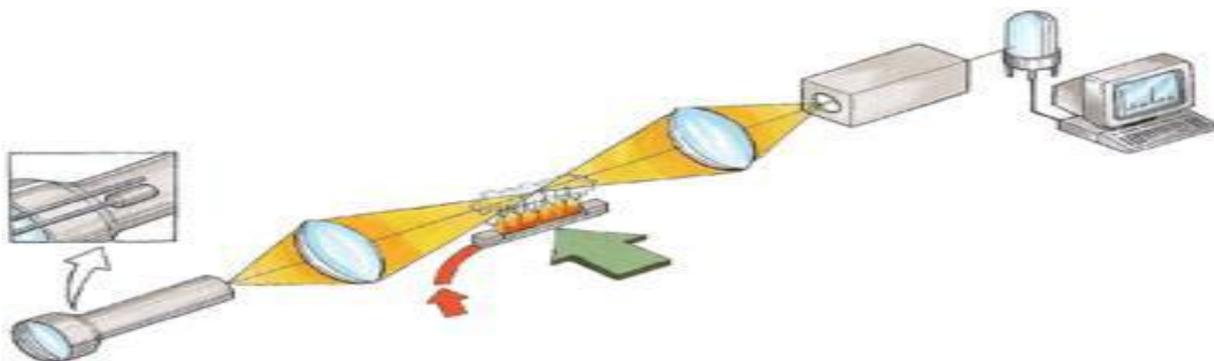


Figure IV.3: Schéma de principe d'un four graphite [50]

IV. 4. Microscopie électronique à balayage

La **microscopie électronique à balayage** (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [51].

IV. 4. 1 Principe

C'est une technique de microscopie électronique, basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées. Le MEB, associé à tous ses périphériques, permet de recueillir des informations à caractères :

- Cristallographiques : identification de la structure cristalline.
- Structurale : étude de l'organisation de la structure atomique.
- Morphologique : taille et forme de poudre ultrafine, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions.

Pour les échantillons peu conducteurs comme les polymères, les électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacués. Pour cela, on travaille sur le MEB avec un vide partiel c'est-à-dire à une pression de 2 mPa au lieu de 10^{-4} dans les conditions normales [52].

IV. 4. 2 Appareillage

Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (figure IV. 4). Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

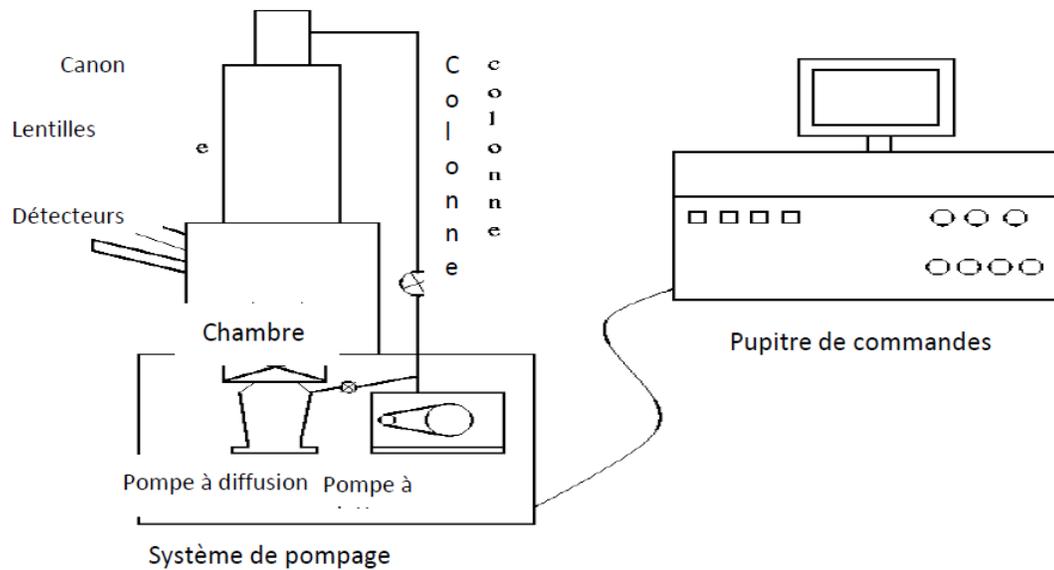


Figure IV. 4: Schéma de base d'un microscope électronique à balayage.

Chapitre V:

***Produits et méthodologie
expérimental***

V.1. Produits utilisés

V.1.1. 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.



Figure V.1: Bouteille d'huile de tournesol (Elio)

Quelques spécificités des bouteilles en PET sont données ci dessous :

Tableau V.1 : Propriétés de PET utilisé [53]

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

V.1.2. Eprouvettes de PP

Ces dernières sont prises de barquettes de margarine MATINA fabriquées au niveau de l'unité de Lalla Khedidja de l'entreprise CEVITAL



Figure V.2 : Barquette de margarine (MATINA)

Le tableau ci-dessous résume quelques caractéristiques du polypropylène :

Tableau V.2 : Propriétés du PP utilisé [54]

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

V.1.3. L'huile d'olive

L'huile d'olive brute est utilisée comme simulant alimentaire de corps gras pour les essais de migration pour les deux polymères (PP et PET).

V.2. Mode opératoire des essais de migration

Le mode opératoire est simple et consiste à découper de fines éprouvettes en PET et en PP, et dont les dimensions sont données dans le tableau V.3.

Tableau V.3: Dimensions des éprouvettes en PET et en PP

Eprouvette en PP	Eprouvette en PET
- Diamètre : $1 \pm 0,1$ cm	- Coté : $1 \pm 0,1$ cm
- Epaisseur : $0,05 \pm 0,0001$ cm	- Epaisseur : $0,036 \pm 0,0001$ cm

Pour chaque polymère, les essais de migration se sont étalés sur 12 jours, avec agitation continue et à deux températures (20 et 40 °C), afin de montrer l'effet des conditions de contact sur les phénomènes d'interactions entre les éprouvettes et l'huile d'olive.

La cellule de migration est en verre et contient douze éprouvettes immergées dans un volume d'huile de 120 cm³, insérées dans une tige en acier inoxydable et séparées par des bagues en verre.

Les essais de migration ont été réalisés séparément pour chaque polymère (PET et PP). La figure V.3 illustre le dispositif expérimental utilisé.

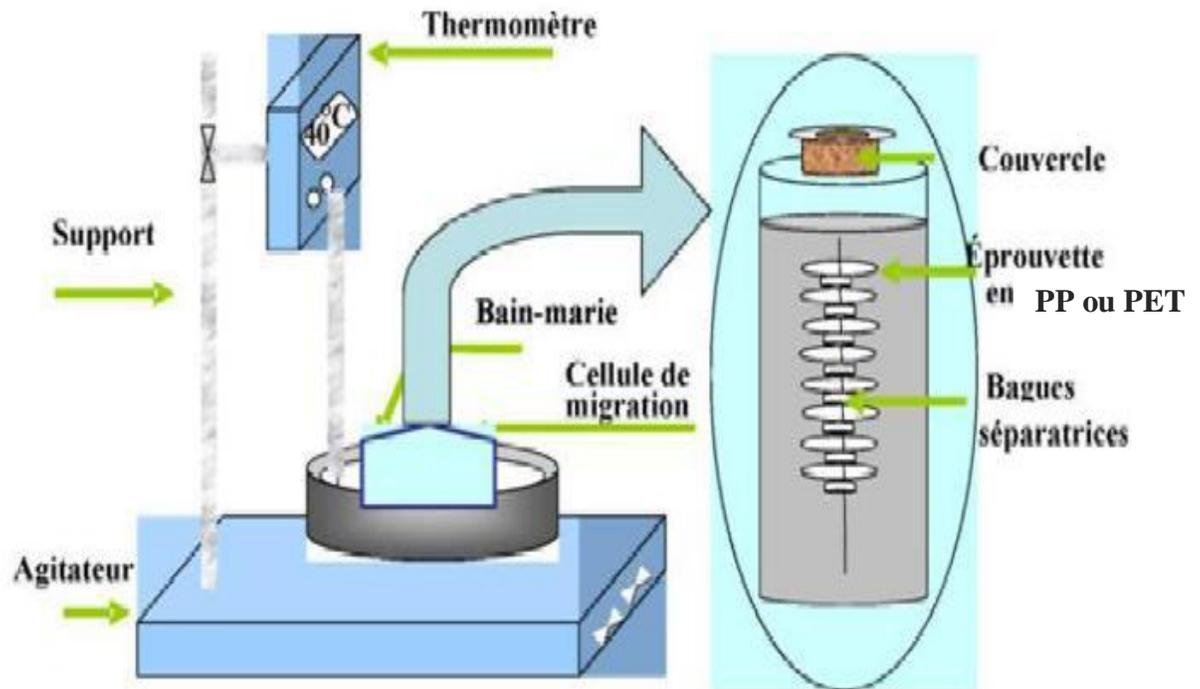


Figure V.3: Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration

Afin d'étudier le phénomène d'interaction qui se produit, on suit la variation de masses, par un prélèvement quotidien d'une pastille et de 10 ml du simulateur (huile d'olive).

Les pastilles sont prélevées puis essuyées pour être pesées à l'aide d'une balance analytique de marque **KERN** de précision 0.0001 mg.

V.3. Mesure et méthode d'analyse de la migration

V.3.1. Mesure de la variation de masse

L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps a été suivie. Cette mesure a pour but d'identifier le phénomène qui se produit lors du contact entre les éprouvettes et le milieu simulateur.

Le taux de variation de masse est calculé selon la relation suivante :

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

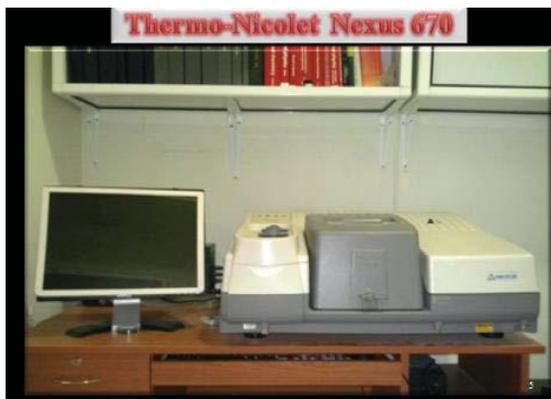
Sachant que : m_t est la masse de l'échantillon essuyé et pesé plusieurs fois jusqu'à stabilisation de la masse et m_0 la masse initiale.

V.3.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier IRTF

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

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre **Thermo-Nicolet « Nexus » 670**; les mesures sont effectuées avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages. Le logiciel **ESSENTIAL FTIR** 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 V.4.



b) le compartiment de l'ordinateur



a) Bac optique

Figure V.4: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

L'analyse a été faite sur des éprouvettes de PET et PP qui ont subis les tests de migration.

Les éprouvettes en PET, ont été analysées telles quelles vu leur transparence. L'analyse des éprouvettes en PP a directement été effectuée selon le mode ATR.

V.3.3.Spectrométrie d'absorption atomique

La SAA a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les plastiques de PP et de PET.

Le spectromètre utilisé pour l'analyse du Zn et du Ca est de type **A-ANALYST 300 - Perkin Elmer** (SAA par flamme). La préparation des solutions mères et des solutions filles a nécessité l'utilisation de fioles de 5ml. un four à moufle réglé à 900 °C a été utilisé.

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

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

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures (CaCl_2 et ZnCl_2).

V. 3. 4. Microscopie Electronique à Balayage

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

Les échantillons de PP et de PET ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive brute ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **ESEM PHILIPS XL**.

Le PP et le PET étant isolants, une métallisation à l'or à du être effectuée en appliquant une certaine quantité d'or. L'analyse a été faite dans les conditions opératoires suivantes :

- Détecteur : SEI
- Tension d'accélération : 10 kV
- Agrandissement : (X 1000) .

Chapitre VI:

***Etude préliminaire des
interactions
emballages/milieu
simulateur basée sur la
variation de masse***

VI.1. Evolution du taux de variation de masse

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

- Le phénomène de sorption
- Le phénomène de migration

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

Ainsi, l'allure des courbes obtenues va nous renseigner sur la nature des phénomènes d'interactions qui s'opèrent dans les éprouvettes (en PET et en PP) mises en contact avec l'huile d'olive .

VI.1.1. Effet de la nature des polymères

Les figures VI.1 et VI.2 montrent respectivement, l'évolution du taux de variation de masse dans le cas des deux emballage à base de PP et PET à 20°C et 40°C.

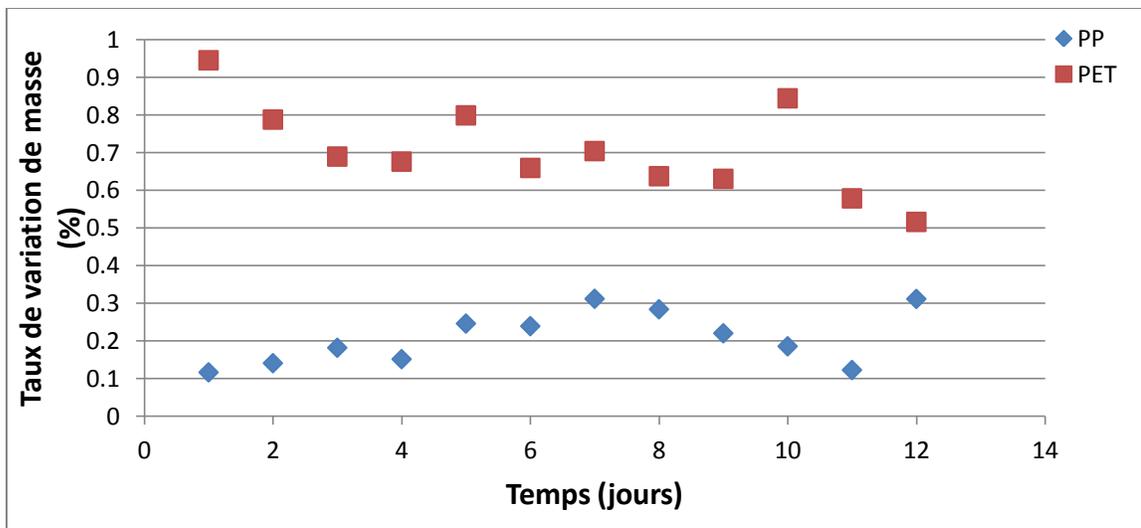


Figure VI.1: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PP et PET en fonction du temps à 20°C

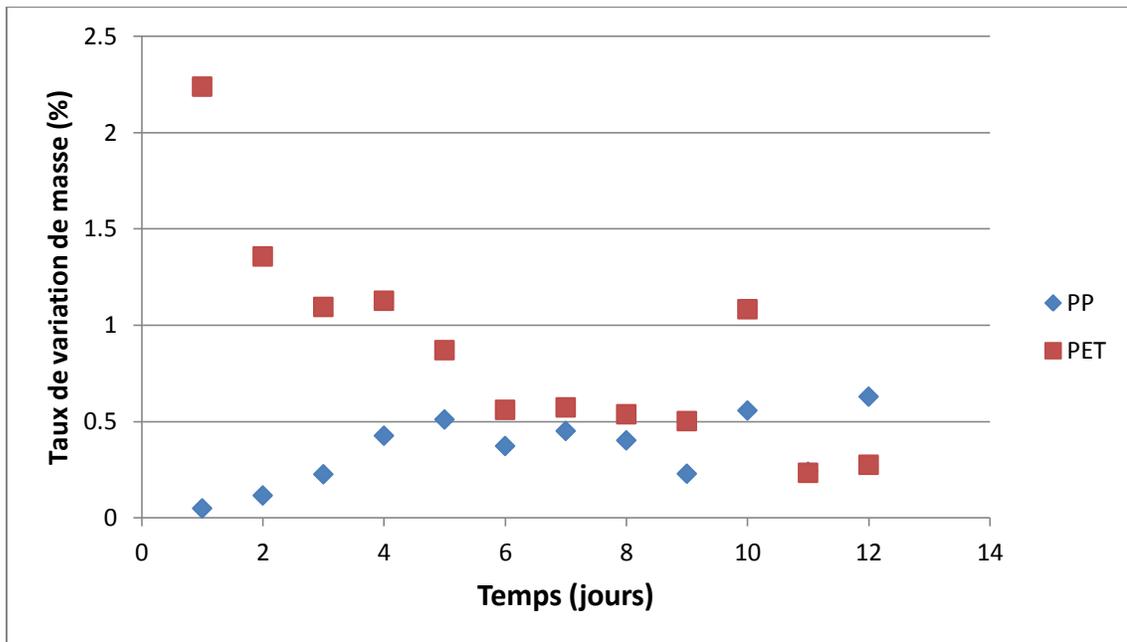


Figure VI.2: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PP et PET en fonction du temps à 40°C

A partir de ces deux figures, il est remarqué que:

- L'allure globale des courbes est la même pour les deux températures et les deux polymères étudiés.
- Aux deux températures considérées, le phénomène de sorption est relativement plus prononcé dans les éprouvettes en PET que celles en PP, et ce, dès le premier jour. Ceci a pour conséquence d'amorcer le phénomène de migration et donc, d'influer sur la perte de masse des éprouvettes en PET, Toutefois, le phénomène de migration s'opère dans les éprouvettes en PET de façon relativement moins importante que le phénomène de sorption.
- Cas du PP, le phénomène de sorption est plus étalé dans le temps.
- A 40°C, les phénomènes sont plus amplifiés relativement. La perte de masse des éprouvettes en PET est multipliée par 3 quand la température passe de 20 °C à 40 °C et sous agitation parfaite.

VI.1.2. Effet de la température sur le taux de variation de masse

Les figures VI.3 et VI.4 montrent respectivement l'effet de la température sur l'évolution du taux de variation de masse des pastilles de PET et de PP en fonction du temps aux deux températures (20°C et 40°C).

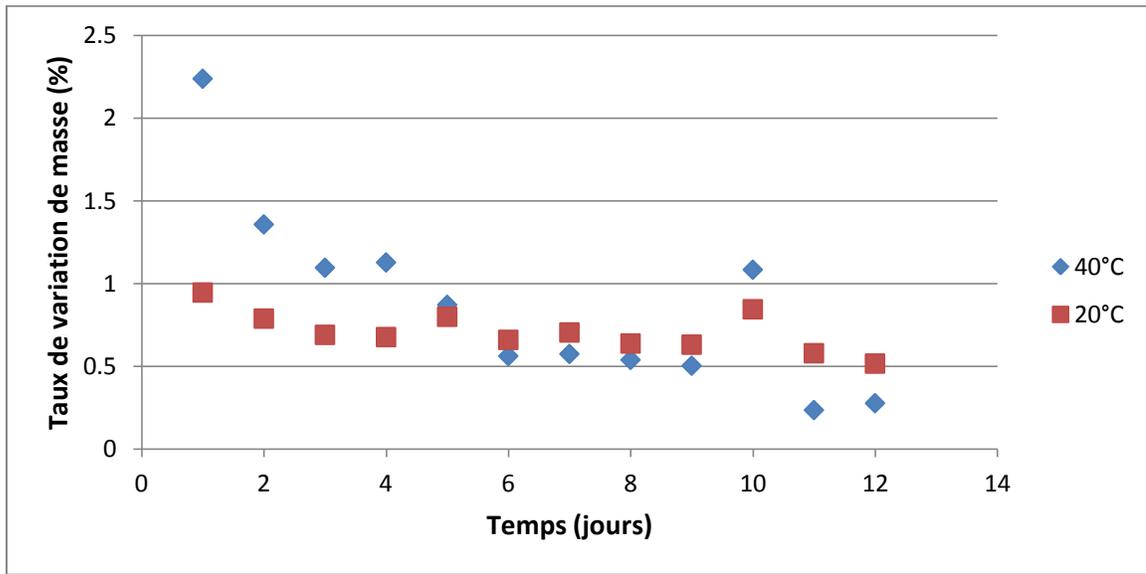


Figure VI.3 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET en fonction du temps à 20 et 40°C

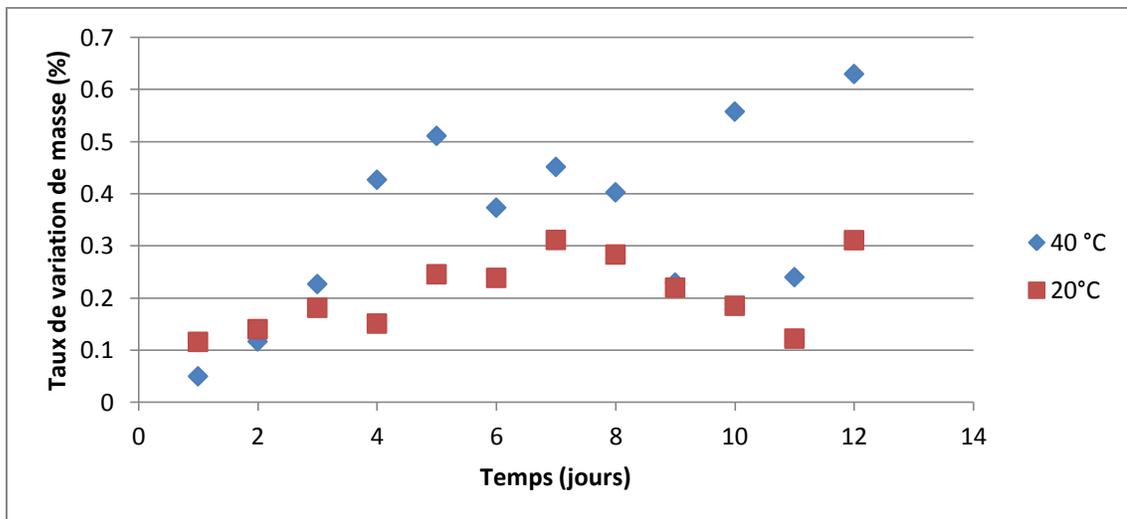


Figure VI.4 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PP en fonction du temps à 20 et 40°C

Dans le cas des **éprovettes en PET** on remarque que :

Dans les quatre premiers jours le taux de variation de masse diminue, ce qui implique que le phénomène de migration est relativement accentué. A partir de ce jour, on observe la stabilisation du taux de variation de masse, ce qui signifie l'existence des deux phénomènes simultanément.

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

Dans le cas des **éprovettes en PP** on remarque que :

Dans les cinq premiers jours le taux de variation de masse est relativement élevée, ce qui implique la pénétration de certains constituants de l'huile dans les éprovettes, c'est le phénomène de sorption. après, on observe la diminution du taux de variation de masse, ce qui signifie la migration de certains additifs vers le milieu simulateur.

Cette fois la différence entre les taux de variation de masse à 40 °C et à 20 °C est moins marquée, ce qui met en évidence que les éprovettes en **PET** sont plus sensibles à la variation de température que celles en **PP**.

VI.2. Conclusion

Cette étude préliminaire a montré, à l'aide du suivi du taux de variation de masse des éprovettes, que les interactions (sorption et migration) entre les échantillons en PET et en PP et le milieu au contact ont en lieu.

Chapitre VII:

***Etude d'interactions basée
sur les résultats d'analyses
physico-chimique***

VII.1. Introduction

A partir des résultats des taux de variation de masse, on a confirmé la présence des deux phénomènes d'interaction : migration et sorption. Afin de pouvoir déterminer les substances diffusantes, des méthodes physiques d'analyses ont été utilisées à savoir la spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier, la spectrométrie d'absorption atomique et la microscopie électronique à balayage.

VII.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le but de cette analyse est d'effectuer une étude qualitative et semi quantitative portant sur le phénomène de diffusion en identifiant la nature des espèces migrantes. En présence d'un mélange de polymères et d'additifs, le spectre infrarouge représentera la somme de tous les constituants, et comme la formulation de l'emballage n'est pas connue, on se limitera à l'identification des groupements fonctionnels des additifs et de suivre leur évolution au cours du temps.

VII.2.1. Analyse des spectres infrarouges de PP avant et après contact avec le milieu simulateur

VII.2.1.1. Analyse du spectre infrarouge du témoin PP

Le spectre infrarouge de la pastille PP témoin (qui n'a subi aucun essai de migration) est illustré dans le figure VII.1

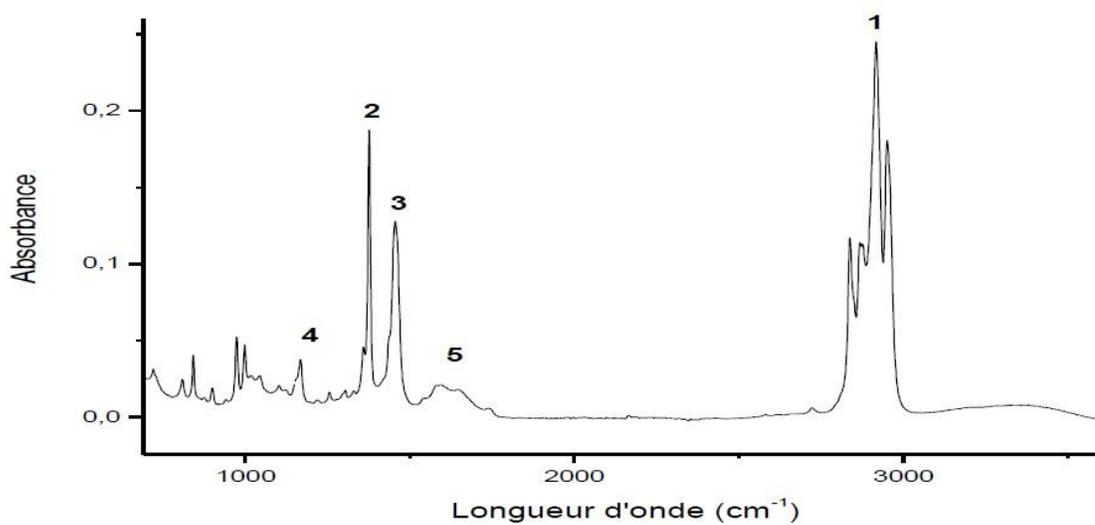


Figure VII.1: Spectre infrarouge de la pastille de PP témoin.

Le tableau VII.1 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge de la pastille [23].

Tableau VII.1 : Principales bandes caractéristiques [23].

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

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

VII.2.1.2. Analyse des spectres des films de PP après contact avec l'huile d'olive

Les figures VII.2 et VII.3 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40 °C, respectivement pendant, 2 jours, 6 jours, 9 jours et 12 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

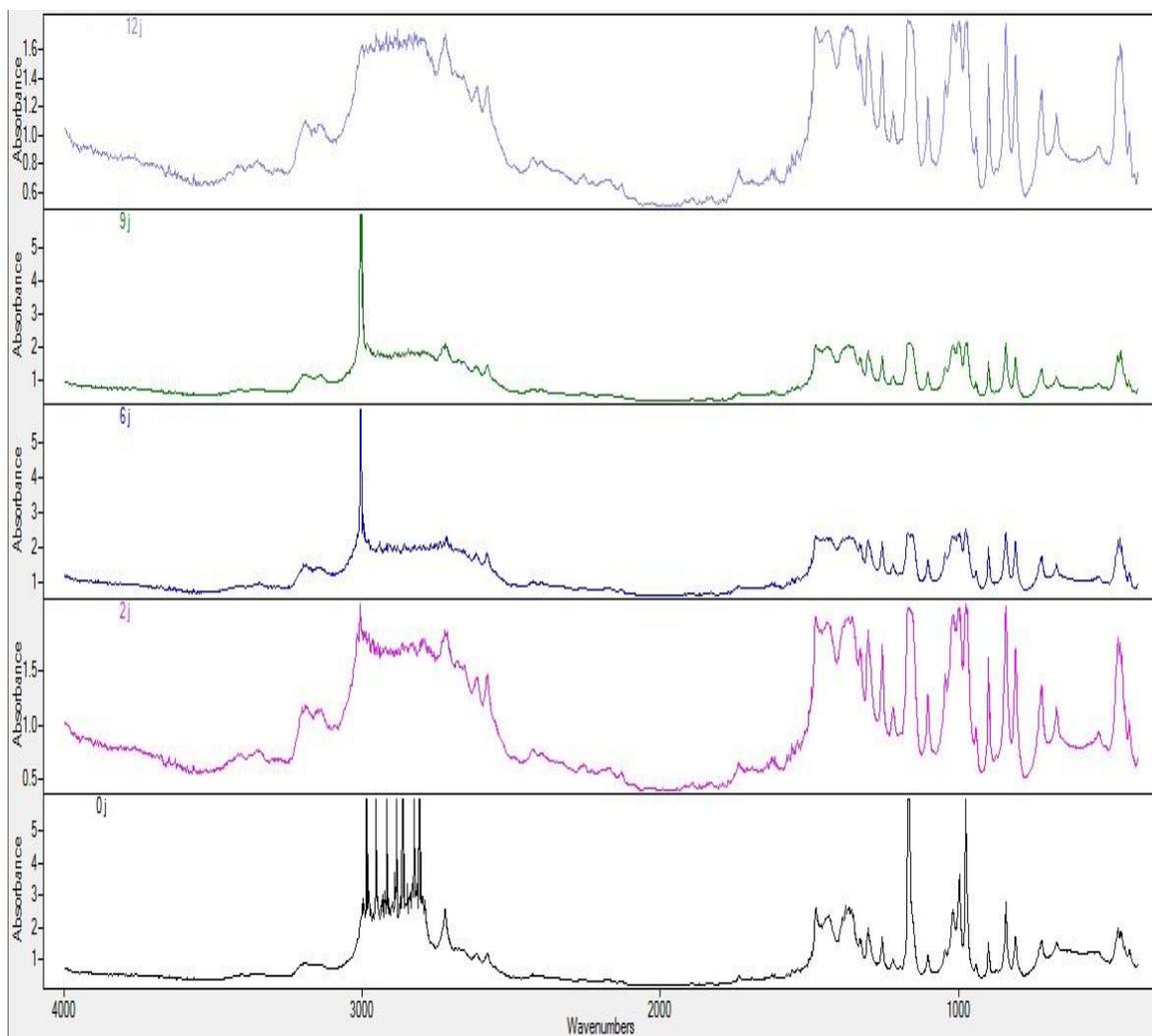


Figure VII.2 : Spectre infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C

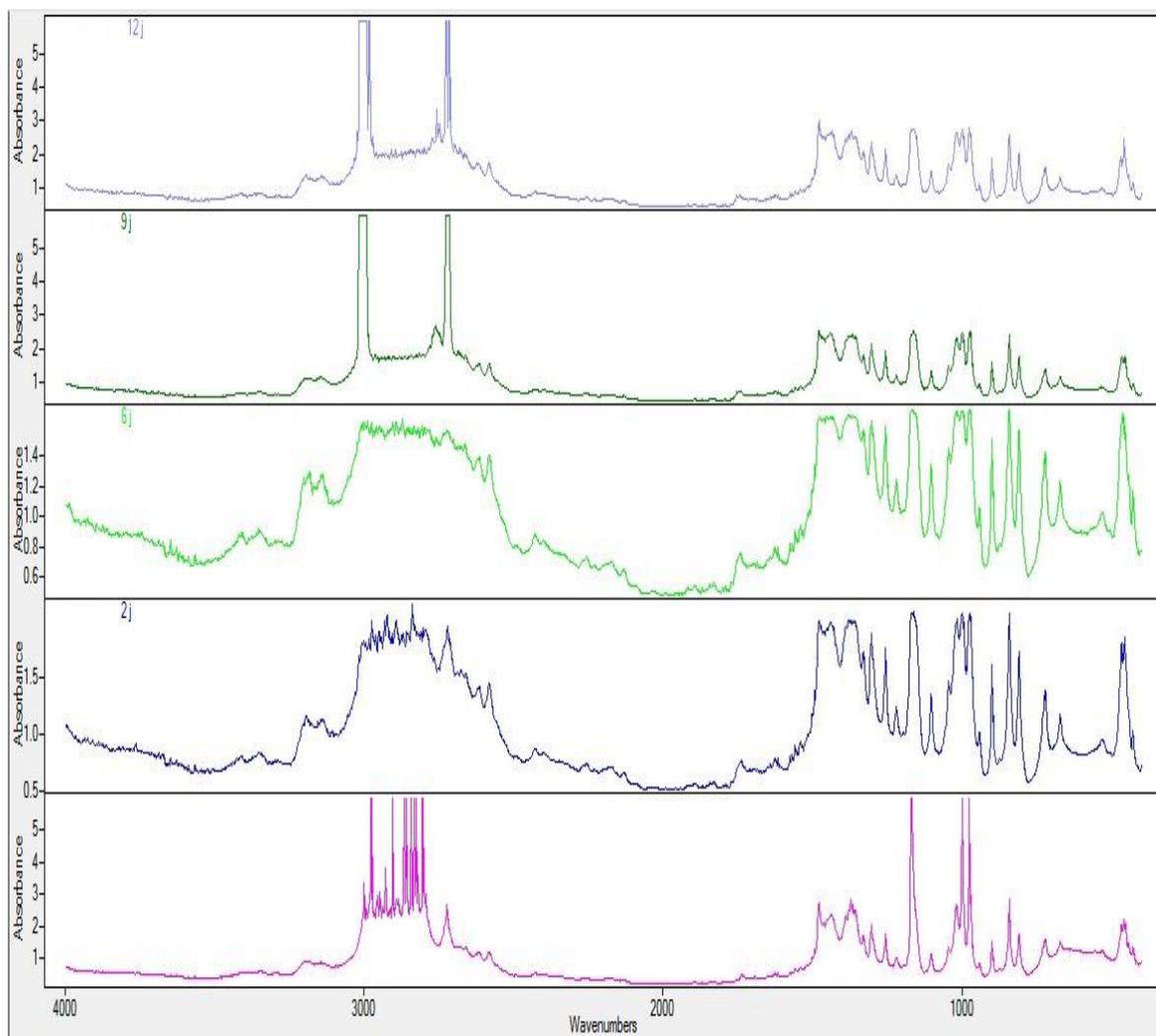


Figure VII.3 : Spectre infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C

Une estimation semi quantitative de la migration des additifs s'avère nécessaire car les différents spectres obtenus ont montré qu'il y a effectivement des changements des bandes de vibration . Pour cela on prend comme bande de référence le pic à 1374 cm^{-1} puis on calcule les rapports d'absorbance suivants :

-migration liée au groupe -C-O : A_{1166}/A_{1374}

- migration liée au groupe C=O : A_{1600}/A_{1374}

La variation des rapports d'absorbance en fonction du temps est représentée dans les figures VII.4, VII.5:

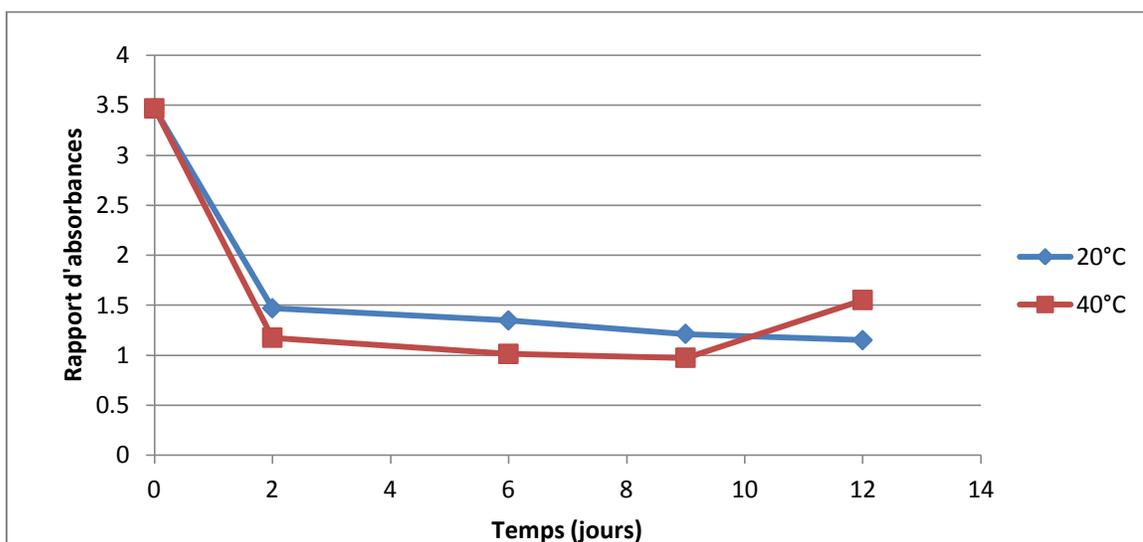


Figure VII.4 : Evolution du rapport d'absorbances A 1166/A 1374 (-C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

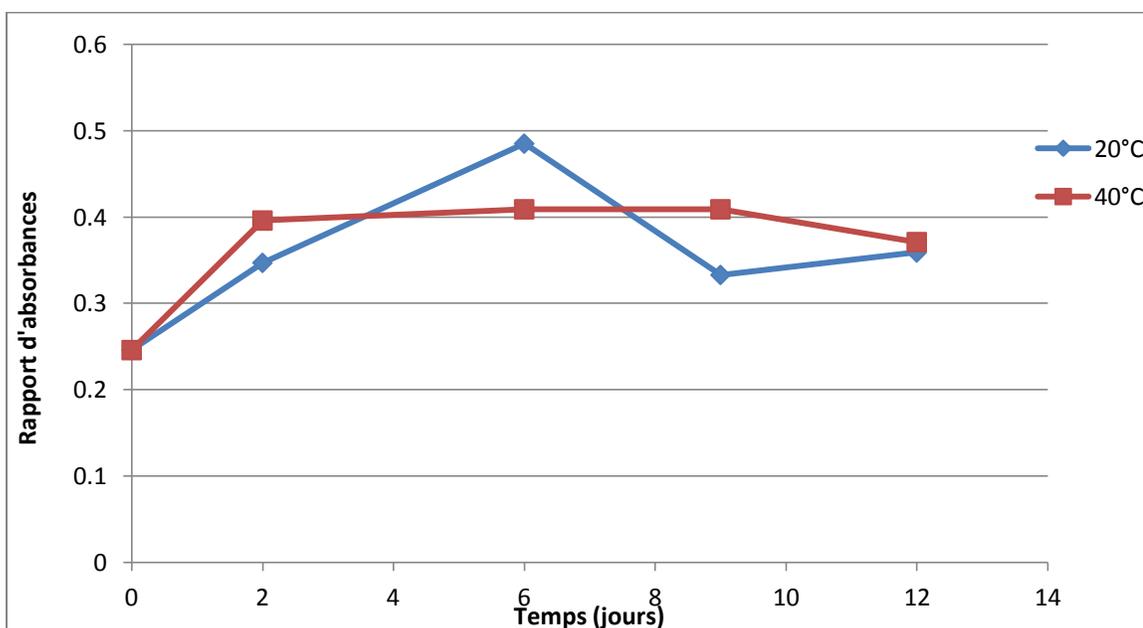


Figure VII.5 : Evolution du rapport d'absorbances A 1600/ A 1374 (-C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

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 y 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 il y a une diminution du rapport d'absorbance, surtout à 40°C, alors il ya plutôt migration des substances contenant ce groupement.

Concernant le groupement-C=O il ya augmentation du rapport d'absorbance, surtout à 40°C, alors il ya plutôt sorption des substances contenant ce groupement.

On remarque aussi que les rapports d'absorbances sont plus élevé à 40°C qu'a 20°C .

VII.2.2. Analyse du spectre infrarouge du PET avant et après contact avec le milieu simulateur

VII.2.2.1. Analyse du spectre infrarouge du PET témoin

Le spectre infrarouge de la pastille PET témoin (qui n'a subi aucun essai de migration) est illustré dans la figure VII.6

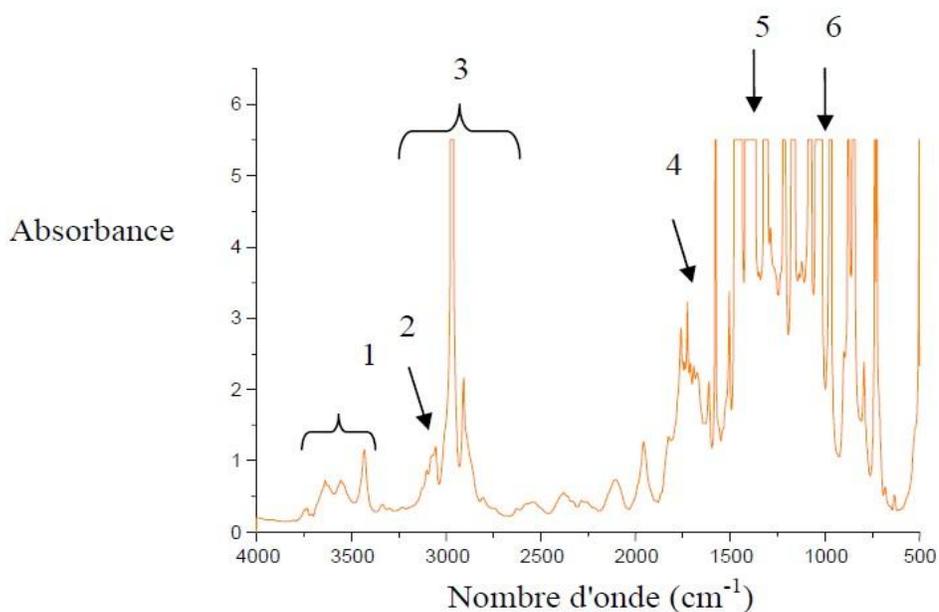


Figure VII.6: Spectre infrarouge de la pastille de PET témoin[23]

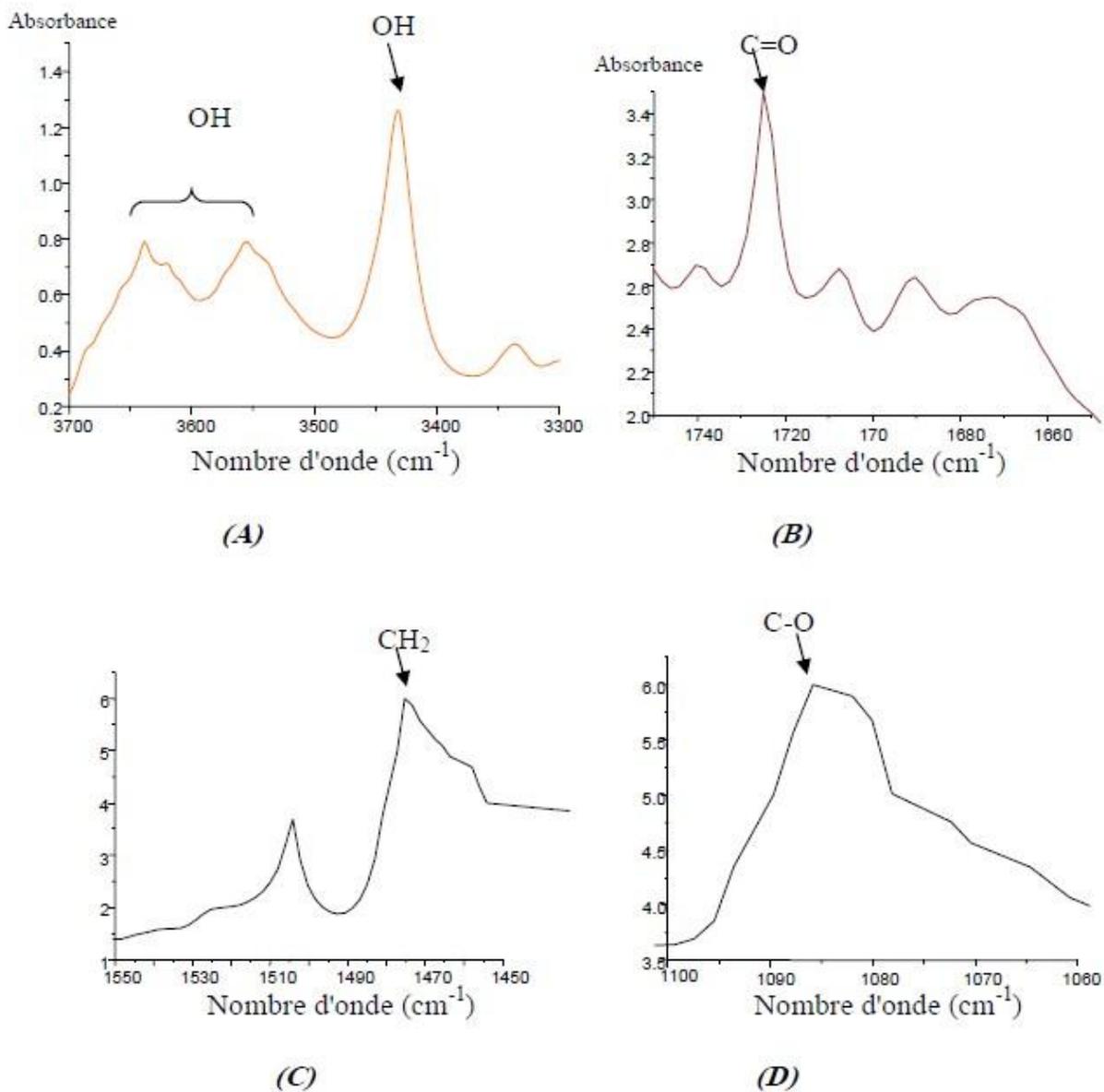


Figure VII.7: Zoom sur les fonctions étudiées du spectre infrarouge de la pastille du PET témoin[23]

Le tableau VII.2 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge de la pastille.

Tableau VII.2 : Principales bandes caractéristiques[23].

N°	Nombre d'onde(cm^{-1})	Groupements Caractéristiques
1	3639-3556	OH
2	3054	CH aromatique
3	2971-2908	CH
4	1725	C=O
5	1475	CH ₂
6	1074	C-O

VII.2.2.2. Analyse des spectres des films du PET après contact avec l'huile d'olive

Les figures VII.8 et VII.9 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40 °C, respectivement pendant, 2 jours, 6 jours, 9 jours et 12 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

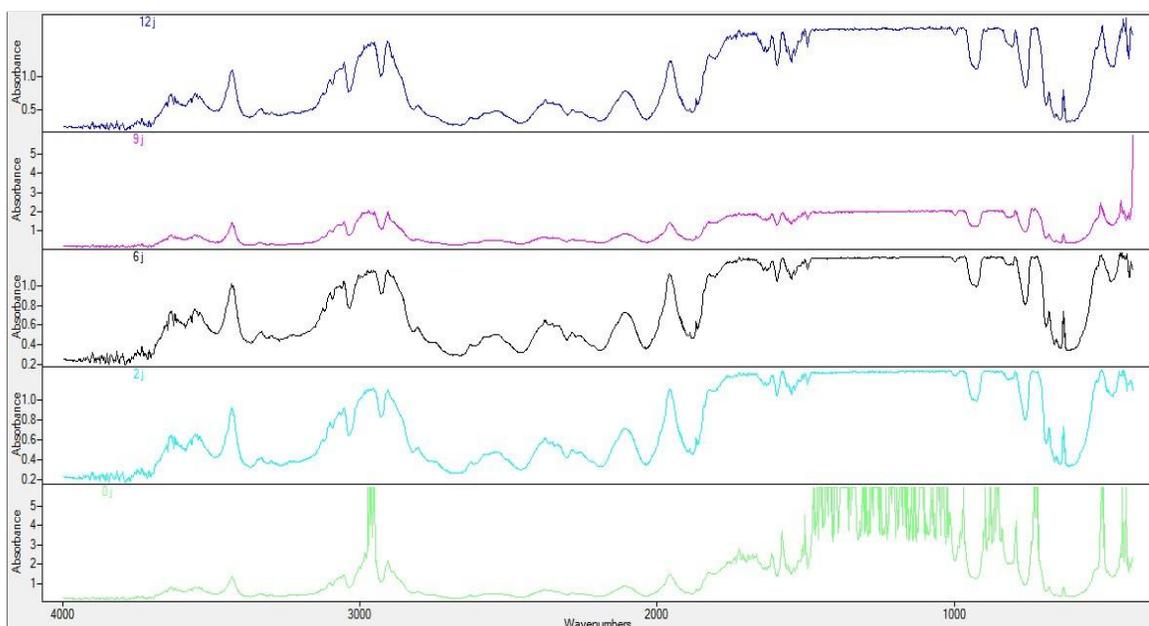


Figure VII.8 : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C

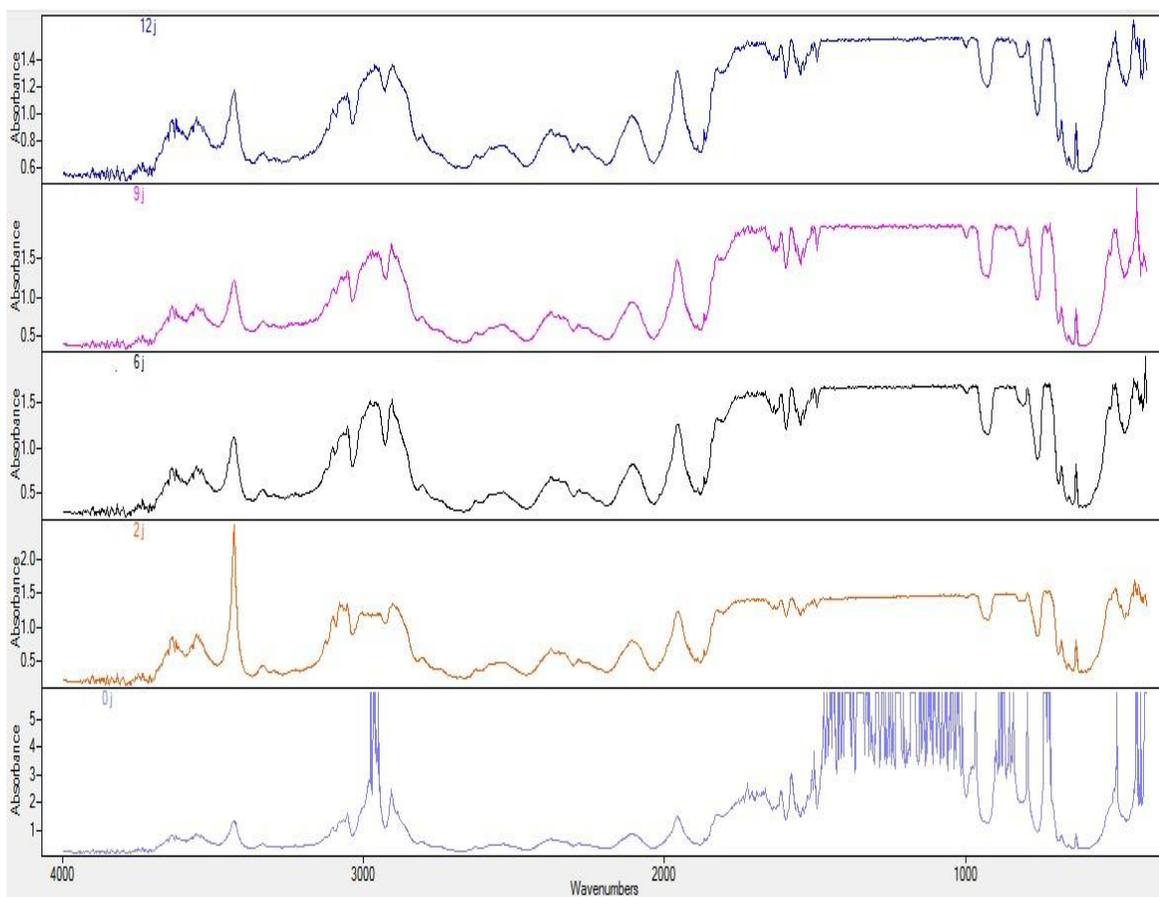


Figure VII.9 : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C

Dans le but d'une estimation semi quantitative, on calcule les rapports d'absorbance des bandes n'appartenant pas au PET par rapport à une bande caractéristique fixe que l'on choisit (1409 cm^{-1}) :

- migration liée au groupe C-O: A_{1074} / A_{1409}
- migration liée au groupe CH_2 : A_{1475} / A_{1409}
- migration liée au groupe C=O: A_{1725} / A_{1409}
- migration liée au groupe OH: A_{2971} / A_{1409}
- migration liée au groupe CH: A_{3054} / A_{1409}
- migration liée au groupe OH: A_{3639} / A_{1409}

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les VII.10 à VII.15 graphes:

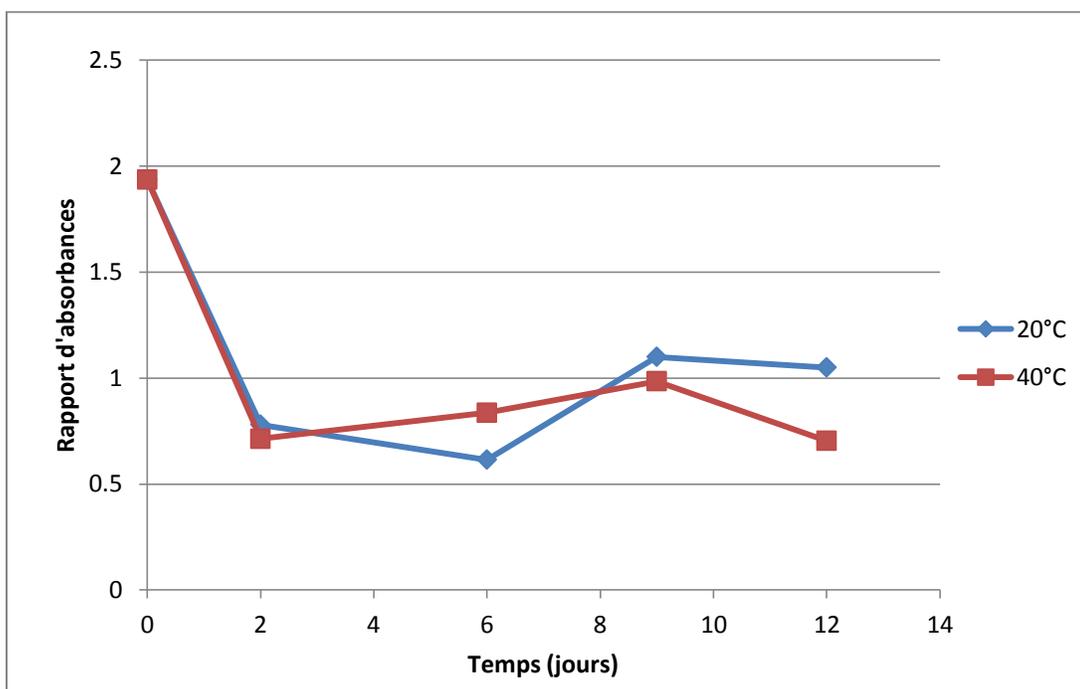


Figure VII.10 : Evolution du rapport d'absorbances A1074/ A1409 (C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

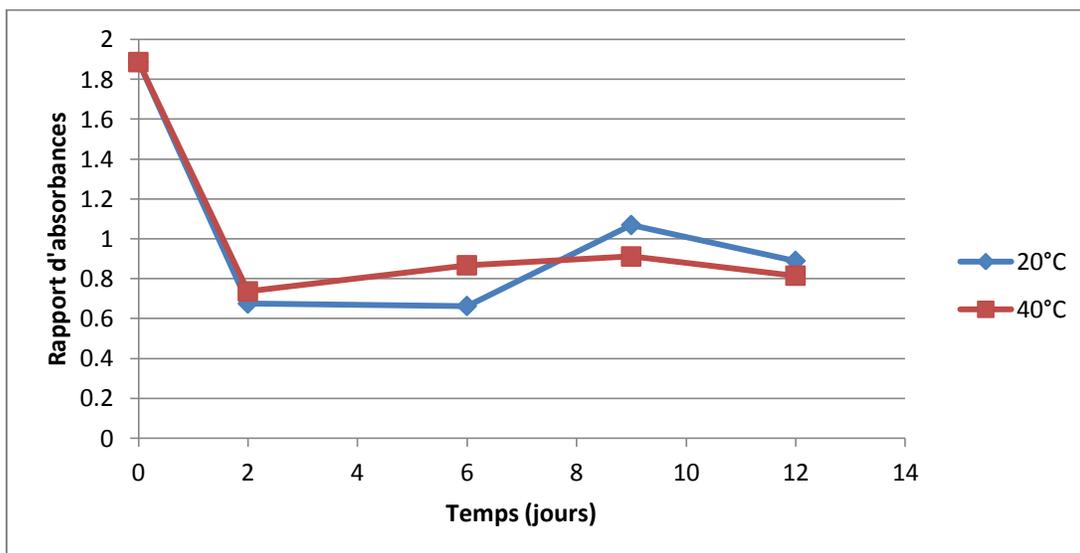


Figure VII.11 : Evolution du rapport d'absorbances A1475/ A1409 (CH₂) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

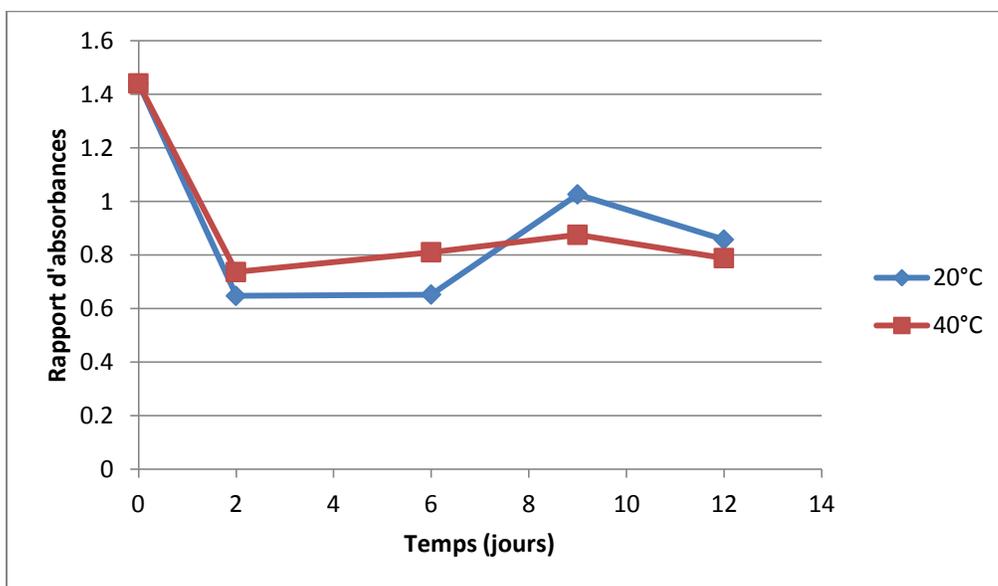


Figure VII.12 : Evolution du rapport d'absorbances A1725/ A1409 (C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

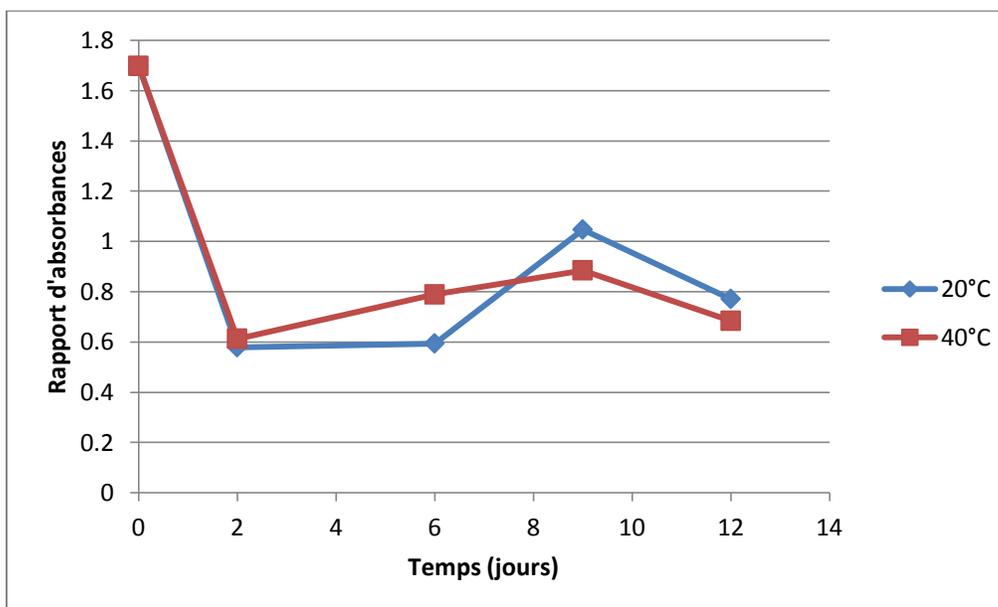


Figure VII.13 : Evolution du rapport d'absorbances A2971/ A1409 (OH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

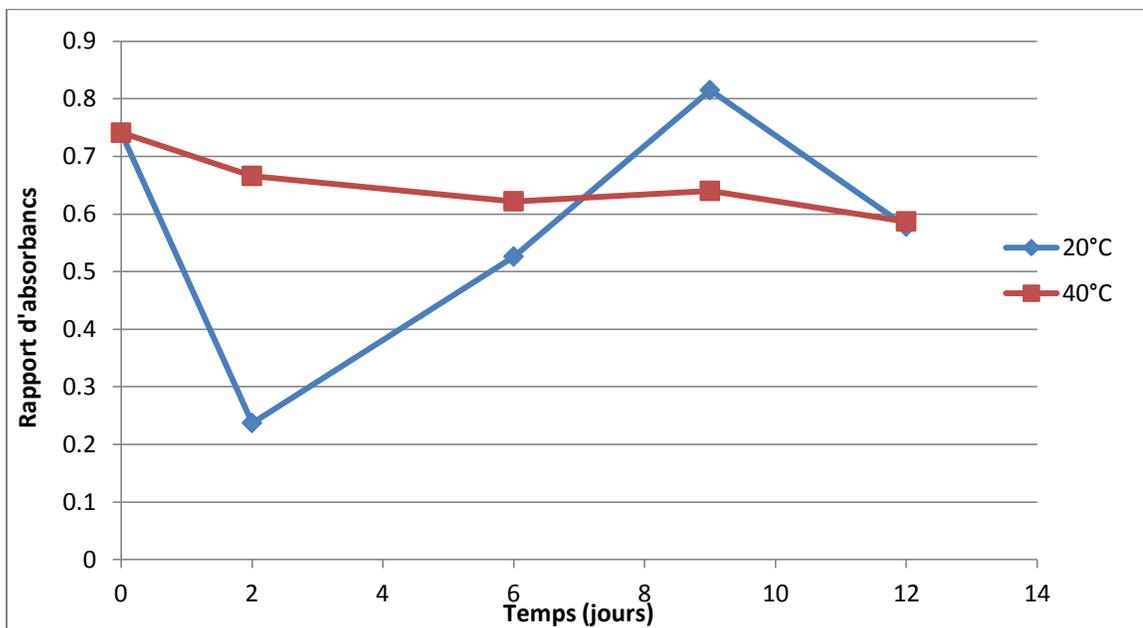


Figure VII.14 : Evolution du rapport d'absorbances A3054/ A1409 (CH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

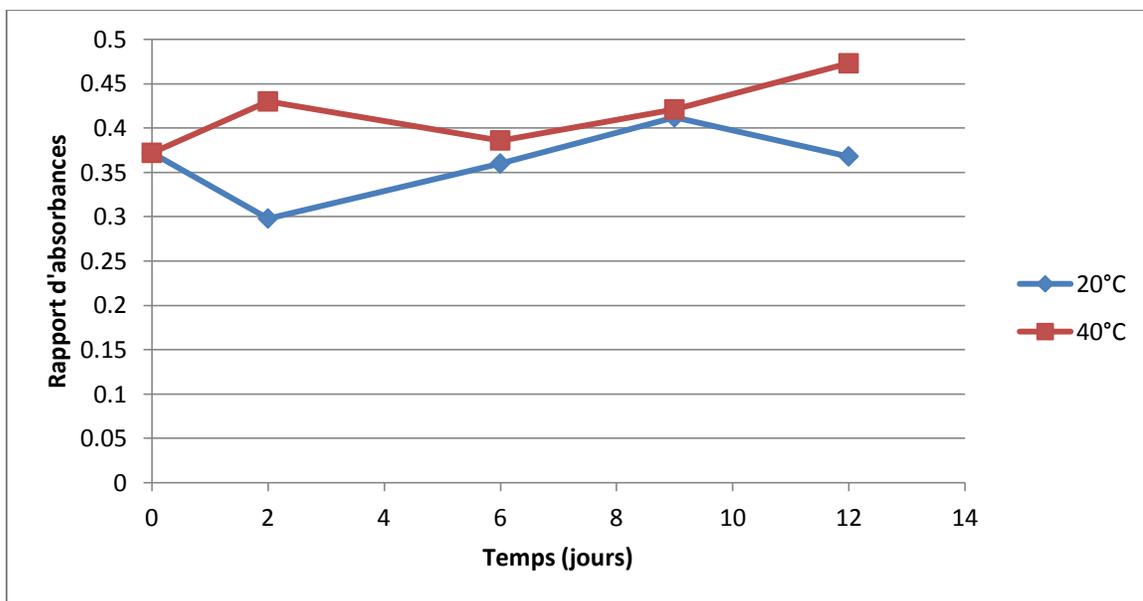


Figure VII.15 : Evolution du rapport d'absorbances A3639/ A1409 (OH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

De toutes ces courbes, il ressort :

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

Toutes les autres courbes ont une allure décroissante en fonction du temps, ce qui indique qu'il y a eu migration des additifs correspondants et des résidus de synthèse du PET .

VII.3. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est appliquée pour déterminer la teneur en métaux dans les échantillons de PP et de PET qui ont été mis en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40°C. Les éléments dosés sont: le zinc (Zn) et le calcium (Ca) .

VII.3.1. Cas du PP

Le tableau VII.3 regroupe les concentrations des métaux présents dans le polypropylène avant et après contact avec l'huile d'olive.

Tableau VII.3: Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles de PP avant et après contact avec l'huile d'olive.

température	Temps (jours)	Ca (mg.g ⁻¹)	Zn (mg.g ⁻¹)
	0	0.91	0.70
20 ⁰ C	3	2.51	0.69
	7	0.46	0.63
40 ⁰ C	3	1.48	0.81
	7	1.54	0.33

En observant le tableau VII.3, il paraît clair que la concentration des divers éléments dosés varient en fonction du temps :

Le **Ca**, augmente en fonction du temps de contact, ce qui s'explique par une prédominance du phénomène de sorption .

Pour le **Zn**, il ya une diminution de la concentration, ce qui s'explique par l'existence du phénomène de migration

VII.3.2. Cas du PET

Le tableau VII.4 regroupe les concentrations des métaux présents dans le PET avant et après contact avec l'huile d'olive.

Tableau VII.4 : Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles de PET avant et après contact avec l'huile d'olive.

température	Temps (jours)	Ca (mg.g ⁻¹)	Zn (mg.g ⁻¹)
	0	0.69	4.50
20 ⁰ C	3	0.81	1.24
	7	0.87	3.12
40 ⁰ C	3	1.09	3.28
	7	2.33	4.33

De ce tableau on remarque :

La présence simultanée des deux phénomènes, à la fois la pénétration de ces éléments dans les éprouvettes de PET et la migration des additifs les contenant dans l'huile d'olive.

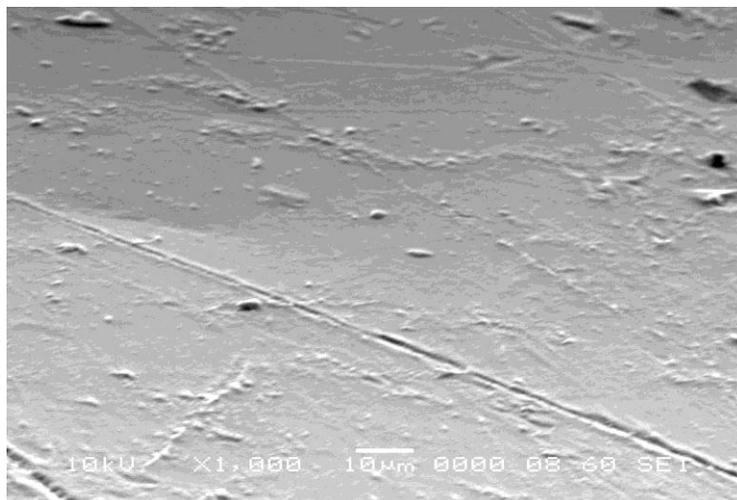
L'augmentation de la concentration du Ca indique sa pénétration dans les éprouvettes en PET.

VII.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

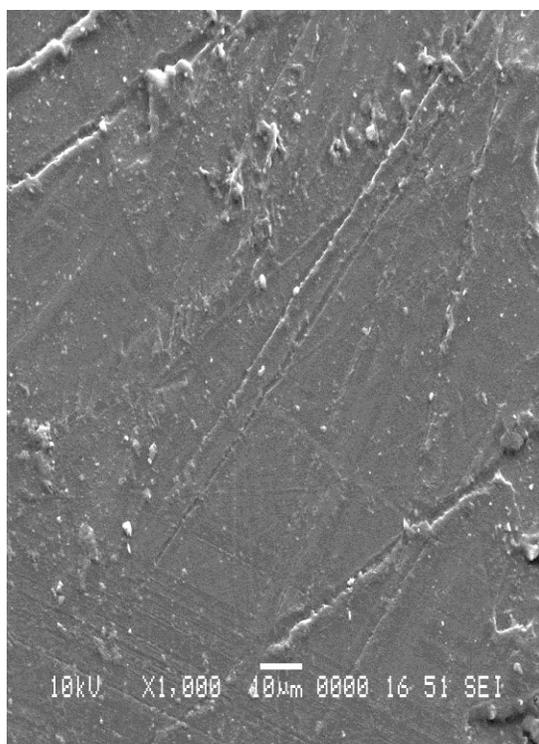
Les figures VII.16 et VII.17 illustrent, respectivement, les images des échantillons de PET et de PP analysés par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons de PET et PP avant et après contact avec l'huile d'olive pendant 11 jours.

Par comparaison des images des échantillons de PET et de PP témoins (0j) à celles des échantillons ayant subi les essais de migration pendant 11 jours dans l'huile d'olive, on observe:

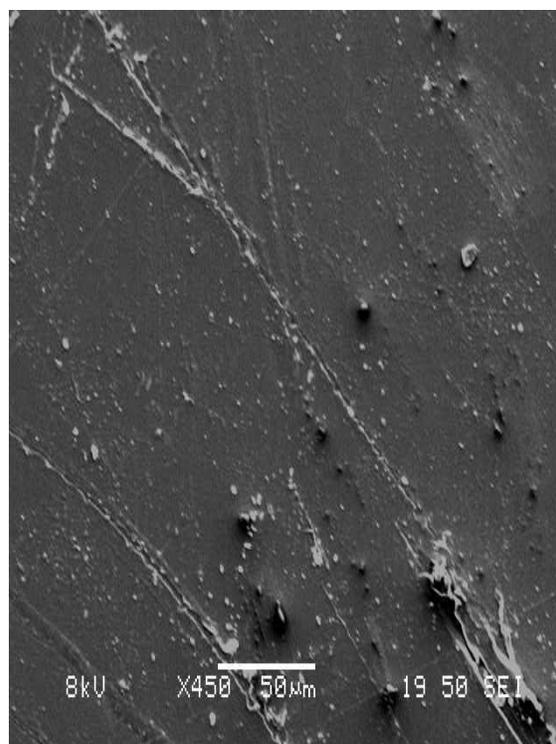
- L'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur.
- Les trous observés sont plus importants à 40°C dans les deux polymères ce qui confirme l'effet de la température sur le phénomène de migration et de sorption.
- Les surfaces des éprouvettes ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec les témoins qui présentent des surfaces beaucoup plus lisses ce qui indique qu'il y a eu migration.
- En comparant les deux polymères, on trouve que les éprouvettes de PP sont les plus altérées, ce qui indique que le PP est plus sensible aux phénomènes d'interactions.



PET témoin (0j)

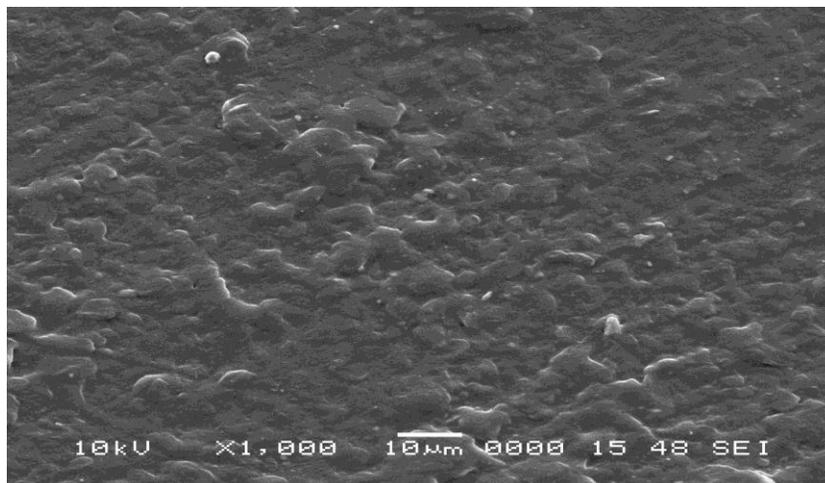


PET à 20°C

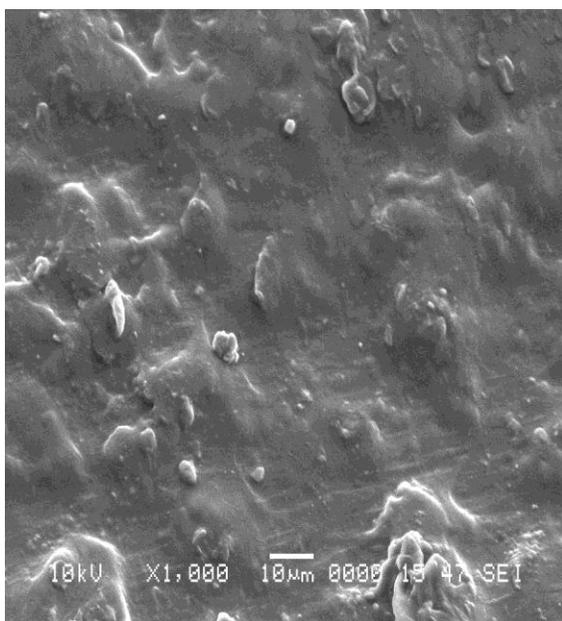


PET à 40°C

Figure VII.16 : Morphologie des films de PET après contact avec l'huile d'olive pendant 11 jours.



PP témoin (0j)



PP à 20°C



PP à 40°C

Figure VII.17 : Morphologie des films de PP après contact avec l'huile d'olive pendant 11 jours .

VII.5. Conclusion

Les résultats de la SAA, de la spectroscopies IRTF et du MEB confortent les résultats obtenus lors de l'étude de la migration basée sur la variation de masse .

Conclusion général

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a essentiellement été d'aborder la question des phénomènes d'interaction pouvant avoir lieu entre les constituants des emballages plastiques (de type PET et PP) fabriqués par le groupe CEVITAL et l'huile d'olive comme milieu simulateur.

La recherche bibliographique nous a permis de faire une analyses sur les emballages plastiques, en particulier le polyéthylène téréphtalate et le polypropylène, les corps gras en particulier l'huile d'olive, les interactions contenant contenu avec les facteurs influençant ces phénomènes, la réglementation et la législation en vigueur et en fin les migrants potentiels.

Ce travail a consisté en :

- Une étude basée sur la variation de masse des éprouvettes qui a permis d'analyser le comportement des pastilles de PET et de PP vis-à-vis du milieu simulateur (huile d'olive) ainsi que l'influence de la température (20 et 40°C).
- Une étude basée sur les résultats des différentes techniques d'analyses à savoir le MEB, la SAA, la spectroscopie IRTF qui a permis de suivre l'évolution des interactions.

Les résultats obtenus permettent de porter les conclusion suivantes:

- Deux phénomènes d'interactions ont en lieu au contact des polymères avec l'huile d'olive : les phénomènes de sorption et de migration.
- Ces mêmes phénomènes sont favorisés par une augmentation de la température et aussi par la nature des polymères.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge IRTF a permis de prouver l'existence de certains additifs ou de composés de dégradation contenant le groupement carbonyle et/ou éther dans leur chaine moléculaire. Le suivi des rapports d'absorbances a bien mis en évidence la migration et/ou la sorption des substances ayant ces groupements.
- L'analyse par SAA a montré qu'il y a eu migration de certains métaux analysés vers le milieu simulateur ainsi qu'une sorption d'autres.
- La microscopie électronique à balayage a permis de prouver l'existence des interactions entre les éprouvettes de PET, PP et le milieu simulateur suite à l'observation de zones de dépression et de l'augmentation de la rugosité des surfaces des échantillons. Ce phénomène est plus marqué à 40°C.

Enfin, cette étude mérite d'être approfondie et complétée par l'utilisation d'autres techniques d'analyses telles que la chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et l'analyse des échantillons de l'huile d'olive afin d'identifier les substances présentes dans les deux emballages et de quantifier leur migration.

Références Bibliographiques

- [1] I.Severina, A-M.Riquetb, M-C.Chagnona. Évaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire, Cahier de nutrition et diététique, (2011), 46, PP 59-66.
- [2] A.Feigenbaum, « Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives », l'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2eme édition, BUREAU G. et MULTON J.L, Edition Lavoisier Tec et Doc, 1998 , Paris, 71-103.
- [3] C.Siret, « Les composants chimiques des produits alimentaires », Techniques de l'Ingénieur, 2002, 1-19.
- [4] J.BOST, « Les matières plastiques : chimie et application », Tome I, TECH & DOC., Paris (1982).
- [5] D.GRIDAINE, Structure et propriétés des polymères, Licence méthodes et conception avancées, (2009), PP 1-36.
- [6] M.FONTANILLE, Y.GNANOU, Structure moléculaire des polymères, Technique de l'ingénieur, (2008), AM 3037, PP 1-14.
- [7] C.DUVA, Matières plastiques et environnement : recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception, Paris, France : Eds Dunod (2004), 320 p.
- [8] O. ZAKI, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », thèse de doctorat, Université de Paris.
- [9] Dossier CTAC« Guide de l'emballage alimentaire», Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de con-sommation,2009.
- [10] G.L Roberston, « Food packaging : Principles and Practice” Second Edition, 2005.
- [11] R.Dimitrion , « Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement: emballage et environnement » ,1996.
- [12] X.PAGES-XATART-PARES, Technologies des corps gras : huiles et graisses végétales, Technique de l'ingénieur, (2008), F 6070, PP 1-18.

- [13] M, OLLE. Analyse des corps gras. Technique de l'ingénieur, (2002), P 3325, PP 1-15.
- [14] Contrôle qualité des huileries, capturé par mémo web www.azaquar.com.
- [15] M, Naudet. Manuel des corps gras, tome 1, Lavoisier, Paris, 1992.
- [16] Conseil oléicole international. Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive, 2010.
- [17] Acide gras. http://tarweb.minfin.fgov.be/itarbel_ext/docs/h0015an1_F.htm.
- [18] C. Bach Campa, « Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en PET vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des mi-grants », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Novembre 2001.
- [19] Y. Bouabdallah, « Interactions contenants-contenus : cas des emballages destinés aux corps gras », Mémoire de fin d'études en Génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger , Juillet 2010.
- [20] T.Nielsen et G.L Jägerstad,« *Flavour scalping by food packaging*». Trends in FoodScience &Technology , 1994, 5(11), 353-356.
- [21] A.M. RIQUET « Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur », INRA.
- [22] A-G Melouet, « Maitriser ensemble l'emballage alimentaire », Septembre 2009.
- [23] P. Sauvegrain, « Exigences réglementaires des matériaux et objets au contact des aliments », Paris, 2010.
- [24] C. Bach, « Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en PET vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Novembre 2001.
- [25] LNE, « Laboratoire national de métrologie et d'essais » : Veille et Assistance sur la Sécurité Sanitaire des Matériaux et Emballages au contact des aliments , « Outils d'assistance à la mise en conformité et textes réglementaires», 2012,<http://www.contactalimentaire.com/>

- [26] Documents de la CEE, « Norme générale pour l'étiquetage des denrées alimentaires préemballées », 2008.
- [27] DGCCRF : Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes, Juin 2012 ; « Etiquetages des denrées alimentaires », <http://www.economie.gouv.fr/dgccrf/Etiquetage-des-denrees-alimentaires>.
- [28] G.CHRETIEN, H.HATAT, Initiation aux plastiques et aux composites, Paris, France : Eds Lavoisier TEC & Doc, Paris, (1990), 174 p.
- [29] J-P.ARLIE, Thermoplastiques de grand tonnage : caractéristiques techniques et économiques. Paris, France : Eds Technip, (1987), 117 p.
- [30] P-B.AURELIE, Interaction vin/emballage/environnement, Thèse de doctorat en biochimie, chimie et technologie des aliments, Montpellier Sup Agro : Centre internationale d'études supérieures en sciences agronomiques, (2009), n°217.
- [31] M.MOSTO, M.BOUSMINA, Les polymères dans l'emballage, Cours de chimie de l'ingénieur, Université LAVAL, Québec, Canada, capturé par mémo web <http://www.membres.multimania.fr/pmarcju/polymeres/plastique>.
- [32] T.SNNINGER, Catalyseur de polymérisation, Technique de l'ingénieur, (1998), J 1260, PP 1-22.
- [33] V.VIRKUNNEN, Polymerisation of propene with heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst-Active site and corresponding polypropylene structures. Helsinki, (2005), A 129, PP 1-48.
- [34] Polypropylène, capturé par mémo web <http://pslc.ws/french/pp.htm>.
- [35] C.DUVAL, Polypropylènes (PP), Technique de l'ingénieur, (2004), AM 3320, PP 1-16.
- [36] J-M.BECET, Polypropylènes, Technique de l'ingénieur, (1995), J 6545, PP 1-10.
- [37] Aizenshtein E. , « Polyéthylène téréphtalate », 2010.
- [38] P.Y. Pennarun ,« Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », Thèse de doctorat en chimie, Université de Reims Champagne – Ardenne ,Octobre 2001.
- [39] L.Nait Ali-Kako , « Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation », Thèse de doctorat en Science des matériaux- Université de Montpellier, Avril 2008.

- [40] **Groupe français d'études et d'applications des polymères**, 1982, « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire », 4, 235-254.
- [41] J-P.ARLIE, Thermoplastiques de grand tonnage : caractéristiques techniques et économiques. Paris, France : Eds Technip, (1987), 117 p.
- [42] L. Vouyovitch Van Schoors , « Vieillissement hydrolytique des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate) - État de l'art », 2007.
- [43] Dossier Enseignant, Cap Sciences, « Différents types de matières plastiques » , 2006.
- [44] J. L. GARDETTE. « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique ». Techniques de l'Ingénieur, 1996, PE 3 762, PP (1-10).
- [45] S. H. GORDON., S. H. IMAM., C JAMES. « A Method for Measuring Degradation of Individual Components in Multicomponent Biodegradable Plastics by Fourier Transform Infrared Spectrometry ». Journal of Polymers and the Environment, 2000, 8, 3, PP (125-134).
- [46] R. M. SILVERSTEIN., F. X. WEBSTER., D. KIEMLE. « Spectrometric Identification of Organic Compounds ». John Wiley and Sons, New York, 1998, PP 402.
- [47] M. DALIBART., L. SERVANT. « Spectroscopie dans l'infrarouge ». Techniques de l'Ingénieur, 2000, P 2 845, PP (1-26).
- [48] J. VANDEGANS., M. HOENIG., A. M. de KERSABIEC. « Spectrométrie d'absorption atomique ». Techniques de l'Ingénieur, 1997, P 2 825, PP (1-29).
- [49] M. Hesse., H. Meier., B. Zeeh. « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique ». Masson, Paris, 1997, PP .
- [50] F. ROUESSAC., A. ROUESSAC. « Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes ». Dunod, Paris, 1998, PP 404.
- [51] G. BÉRANGER., H. MAZILLE. « Approches scientifiques des surfaces. Caractérisation et propriétés ». Techniques de l'Ingénieur, 2005, M 1425, PP (1-10).
- [52] C. J. G. PLUMMER. « Caractérisation des polymères par microscopie électronique ». Techniques de l'Ingénieur, 2001, AM 3282, PP (1-7).
- [53] fiche technique du PET, CEVITAL 2009.
- [54] fiche technique du PP, CEVITAL 2009.