

**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

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de  
l'environnement**

**Thème**

**Application du procédé de pré-trempage en vue de la  
réduction de la migration à partir du polystyrène**

Réalisé par :

**SEMRA ABDELHAMID**

**Soutenu le 23/06/2015 devant le jury :**

**Président de jury : Mr R.KERBACHI Professeur à l'ENP**

**Examineur : Mr H.BALOUL, MAA, Université de Boumerdes (FSI)**

**Promotrices : Mme D.ATEK, MCB, Université de Boumerdes (FS)**

**Mme N.BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP**

**Promotion juin 2015**

# 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 : **IMAD** et **HOUSSAM** ;

✚ A mes sœurs : **MANEL** et **IMAN** ;

✚ A mes amis : spécialement **ABED KHALED** ;

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



## *Remerciements*

Je remercie tout d'abord Dieu pour tout ce qu'il m'a donné pour achever ce travail.

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

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

Je remercie également, **Mr BALOUL**, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de donner une partie de son précieux temps en tant qu'examineur et d'avoir ainsi partagé une partie de son savoir.

Je tiens à remercier **Mme KARIMA** responsable du spectromètre d'absorption atomique au niveau du laboratoire ONEDD pour m'avoir permis d'effectuer des analyses par cette technique.

Que madame **S.BELHOUSSE** soit remerciée pour m'avoir permis d'analyser mes échantillons (PS) par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Que tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, par leur encouragement et conseils à l'accomplissement de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance

# **Table des matières**

<b>Liste des abréviations</b> .....	i
<b>Liste des figures</b> .....	ii
<b>Liste des tableaux</b> .....	iv
<b>Introduction générale</b> .....	1

## **Chapitre I : Notions sur les emballages plastiques-polystyrène**

I.1-Emballages plastiques.....	4
I.1.1-Introduction .....	4
I.1.2-Définition des matières plastiques.....	4
I.1.3- Les polymères et les plastiques.....	5
I.1.3.1- Les thermoplastiques.....	6
I.1.3.2- Les thermodurcissables.....	6
I.1.3.3- Les élastomères.....	7
I.1.4-Les additifs d'emballages.....	7
I.1.4.1- Les plastifiants.....	7
I.1.4.1.1- Le rôle des plastifiants.....	7
I.1.4.1.2- La nature des plastifiants.....	8
I.1.4.1.3- La toxicité des plastifiants.....	8
I.1.4.2- Les lubrifiants.....	8
I.1.4.2.1-Le rôle des lubrifiants .....	8
I.1.4.2.2-La nature des lubrifiants.....	8
I.1.4.2.3-La toxicité des lubrifiants.....	9
I.1.4.3- Les stabilisants et les anti-oxydants.....	9
I.1.4.3.1-Le rôle des stabilisants.....	9
I.1.4.3.2-La toxicité des stabilisants et d'antioxydants.....	9
I.1.4.4-Les colorants et pigments.....	10
I.1.4.4.1- Les colorants artificiels.....	10
I.1.4.4.2-La nature des colorants.....	10
I.1.4.4.3-La toxicité des colorants et des pigments.....	10

I.2- Le polystyrène.....	12
I.2.1- Introduction.....	12
I.2.2-Polymérisation du PS.....	13
I.2.2.1-Polymérisation en masse.....	14
I.2.2.2-Polymérisation en suspension.....	14
I.2.3-Les additifs de mise en œuvre.....	14
I.2.4-Propriétés du polystyrène.....	15
I.2.4.1-Propriétés physiques.....	15
I.2.4.2-Propriétés chimiques.....	15
I.2.4.3-Caractéristiques spécifiques du polystyrène.....	16
I.2.5-Application du PS.....	16
I.2.6-La toxicité du polystyrène.....	17
I.2.7- La toxicité de son monomère et les additifs.....	17

## **Chapitre II : Principe d'inertie et approches pour diminuer la migration des additifs**

II.1.Introduction.....	19
II.2. Rôle technique de l'emballage.....	19
II.3.Principe d'inertie et migration.....	20
II.3.1. Les interactions emballage / Aliment.....	20
II.3.1.1.La perméation.....	21
II.3.1.2.La sorption .....	21
II.3.1.3.La migration.....	21
II.3.2.Phénomène de migration polymère / aliments.....	23
II.3.3.Les facteurs influençant sur la migration.....	24
II.3.3.1.La nature des constituants du polymère.....	24
II.3.3.2.Le milieu au contact.....	25
II.3.4.Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires.....	25
II.3.5.Les effets de la migration.....	26
II.4.Approches pour diminuer la migration des additifs.....	27
II.4.1.Modification de la surface.....	27
II.4.1.1.La réticulation extérieur.....	27
II.4.1.2.La modification de la surface hydrophile/ lipophile.....	27

II.4.1.3.Le revêtement extérieur.....	28
II.4.1.4.L'extraction à partir de la surface.....	28
II.4.2.L'utilisation de plastifiants permanents.....	28
II.4.3.Utilisation d'un mélange de deux plastifiants.....	29
II.4.4.Utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères.....	29
II.5. Les traitement plasma.....	29

### **Chapitre III : Description Des Techniques D'analyses Utilisées**

III.1- Introduction.....	31
III.2-Spectrométrie d'absorption atomique.....	31
III.2.1-Introduction.....	31
III.2.2-PRINCIPE.....	31
III.2.3- INSTRUMENTATION DE BASE.....	32
III.3-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	34
III.3.1-Le Principe de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	35
III.3.2-Fonctionnement du spectromètre IRTF.....	35
III.3.3- Avantages de la spectroscopie IRTR.....	38

### **Chapitre IV : Produits Utilisés Et Méthodologie Expérimentale**

IV.1.Produits utilisés.....	39
IV.2.Mode opératoire des essais de migration.....	39
IV.2.1.Description de la cellule de migration.....	40
IV.2.2.Description du dispositif expérimental.....	40
IV.3.Mode opératoire des essais de prétrempage.....	41
IV.4.Mesure de la variation de masse des pastilles.....	41
IV.5.Appareillages et méthodes d'analyse de la migration.....	42
IV.5.1.La spectrométrie d'absorption atomique.....	42
IV.5.2.Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier IRTF.....	43

### **Chapitre V : Résultats Et Discussions**

V.1.Etude préliminaire de la migration globale basée sur la variation de masse de la pastille avant prétrempage.....	44
--	----

V.1.1.Effet de la nature du milieu simulateur d'aliment sur la variation de masse des pastilles n'ayant pas subi le prétrempage.....	44
V.1.2.Effet de la de la température sur le taux de variation de masse.....	46
V.1.3.Effet de prétrempage sur la variation de masse des pastilles en PS.....	47
V.2.Application de la spectrométrie d'absorption atomique.....	50
V.2.1.Effet de la nature du milieu simulateur d'aliment sur la variation des teneurs en métaux dans les pastilles en PS n'ayant pas subi le prétrempage.....	50
V.2.2.Effet de prétrempage sur les pastilles en PS.....	52
V.3. Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier à l'étude des interactions.....	56
V.3.1.Introduction.....	56
V.3.2. Identification des additifs utilisés dans la formulation du PS.....	56
V.3.3.Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs.....	58
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>61</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>63</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>68</b>

# Liste des abréviations

**AA** : Acide acétique

**Ca**: Calcium

**Fe**: Fer

**HOB**: Huile d'olive brute

**IRTF** : Infrarouge à Transformée de FOURIER

**LMG** : Limite de migration globale

**LMS** : Limite de migration spécifique

**PS** : polystyrène

**SAA** : spectroscopie a absorption atomique

**T** : Température

**Zn** : Zinc

**%** : Pourcentage

**°C** : Degré Celsius

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Schéma représentatif d'un polymère plastifié.....	7
<b>Figure I.2</b> : Schéma représentatif de polymérisation.....	14
<b>Figure II.1</b> : Transferts de matières emballage/aliment.....	20
<b>Figure II.2</b> : Migration spécifique et migration globale.....	22
<b>Figure III.1</b> : La composition du dispositif expérimental de la SAA.....	32
<b>Figure III.2</b> : La lampe à cathode creuse.....	33
<b>Figure III.3</b> : La flamme.....	34
<b>Figure III.4</b> : Schéma de principe d'un spectromètre IRTF.....	35
<b>Figure III.5</b> : Interféromètre de Michelson.....	36
<b>Figure III.6</b> : Interférogramme en sortie du détecteur.....	37
<b>Figure III.7</b> : Schéma représentatif des deux détecteurs.....	37
<b>Figure IV.1</b> : Schéma représentatif de la cellule de migration.....	40
<b>Figure IV.2</b> : Installation expérimentale des essais de migration.....	41
<b>Figure IV.3</b> : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	43
<b>Figures V.1</b> : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des pastilles en PS pendant 10 jours avec agitation : a-20°C, b-40°C Figures.....	45
<b>Figures V.2</b> : Influence de la température sur le taux de variation de masse des pastilles en PS pendant 10 jours avec agitation : a- huile d'olive brute, b- acide acétique à 3%.....	46
<b>Figures V.3</b> Influence du prétrempage sur le taux de variation de masse pastilles en PS mises en contact avec l'acide acétique à 3% pendant 10 jours : a-20°C, 40°C.....	48
<b>Figures V.4</b> : Influence du prétrempage sur le taux de variation de masse des pastilles de PS mises en contact avec l'huile d'olive brute pendant 10 jours : a-20°C, b-40°C.....	49
<b>Figures V.5</b> : Variation de la teneur en Mg dans les pastilles de PS ayant été en contact avec l'HOB et l'AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	51
<b>Figures V.6</b> : Variation de la teneur en Ca dans les pastilles de PS ayant été en contact avec l'HOB et l'AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	51
<b>Figures V.7</b> : Variation de la teneur en Cu dans les pastilles de PS ayant été en contact avec l'HOB et l'A AC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	52

<b>Figures V.8 :</b> Variation de la teneur en Mg dans les pastilles en PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l'HOB pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	53
<b>Figures V.9 :</b> Variation de la teneur en Ca dans les pastilles de PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l'HOB pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	53
<b>Figures V.10 :</b> Variation de la teneur en Cu dans les pastilles en PS avant et après prétrempage mises en contact avec l'HOB pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	54
<b>Figures V.11 :</b> Variation de la teneur en Mg dans les pastilles de PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l'AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	54
<b>Figures V.12 :</b> Variation de la teneur en Ca dans les pastilles de PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l'AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	55
<b>Figures V.13 :</b> Variation de la teneur en Cu dans les pastilles de PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l'AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.....	55
<b>Figures V.14 :</b> Les spectres infrarouges des pastilles en PS ayant été en contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation : avec prétrempage, et sans prétrempage.....	58
<b>Figures V.15 :</b> Evolution du rapport d'absorbances $A_{1501.66} / A_{1666.61}$ ( $\text{CH}_2-\text{CH}$ ) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive brute à 40°C .....	59
<b>Figures V.16 :</b> Evolution du rapport d'absorbances $A_{1644} / A_{1666.61}$ ( $\text{CH}_2-\text{CH}$ ) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive brute à 40°C. ....	60

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Principales propriétés des matières plastiques.....	5
<b>Tableau I.2</b> : Principaux additifs incorporés dans les matières plastiques.....	11
<b>Tableau I.3</b> : Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages..	12
<b>Tableau I.4</b> : Avantages et inconvénients du polystyrène.....	16
<b>Tableau I.5</b> : Capacité de recyclage.....	20
<b>Tableau II.1</b> : Rôles de l'emballage.....	19
<b>Tableau II.2</b> : Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire.....	25
<b>Tableau IV.1</b> : Produits utilisées.....	39
<b>Tableau V.1</b> : Principaux bandes caractéristiques du PS.....	57

# *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 les emballages figurent aux en matière plastique qui sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification.

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine. Les emballages en plastiques représentent 33% de la consommation totale des polymères. Ils se trouvent sous la forme d'emballages primaires (bouteilles, flacons, boîtiers, bocaux, barquettes, sacs, films alimentaires, tubes), d'emballages secondaires (casiers, caisses, manchons, . . .) et d'emballages tertiaires (palettes, conteneurs films, éléments de calage . . .) [1].

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 influé 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.

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 le plan organoleptique que toxicologique. Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants technologiques qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments [2].

En effet, la grande diversité de formulation des polymères pose le problème du contact alimentaire et oblige les utilisateurs à faire des études d'interactions spécifiques pour chaque aliment [3]. Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec une denrée alimentaire peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant. Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit [4].

Dans le cas de ces applications, la réglementation impose la protection du consommateur ou de l'utilisateur. Pratiquement, cela suppose [5] :

- Des additifs agréés alimentaires ;
- L'inertie des matériaux de l'emballage vis-à-vis du contenu et la non altération de ses propriétés organoleptiques (goût, odeur et aspect visuel).

En outre, la réglementation envisage deux notions [6] :

- Migration globale qui évalue la masse des migrants perdus par l'emballage, sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ses migrants ;
- Les migrations spécifiques qui, au contraire, visent à identifier et à estimer quantitativement chaque élément migrant.

Dans un souci de préserver la qualité du produit fini et donc la santé du consommateur, des travaux ont été consacrés pour trouver des méthodes afin de réduire cette migration [7,8].

Les principales méthodes qui ont été proposées afin de diminuer la migration des plastifiants sont [9] :

1- La modification de surface

- a – Réticulation de surface ;
- b – Modification de l'hydrophilie / lipophilie de la surface ;
- c – Revêtement de la surface ;
- d – Extraction à partir de la surface.

2- L'utilisation de plastifiants polymériques permanents,

3- L'utilisation d'autres plastifiants,

4- L'utilisation d'autres polymères.

Notre travail s'inscrit dans l'optique d'appliquer un procédé de prétrempage dans le n-héptane afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans le polystyrène (PS).

Dans le cadre de ce travail, une formulation en PS commerciale de composition inconnue a été utilisée. Des essais de migration sont effectués avec agitation à 40°C et 20°C dans deux milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute et l'acide acétique à 3% avec et sans prétrempage dans le n-heptane.

Pour mener à bien cette étude, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques d'analyse telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et le spectromètre d'absorption atomique.

Par ailleurs, la variation de masse des éprouvettes en PS ayant été en contact avec les différents liquides d'essais considérés a été suivie en fonction du temps pendant 10 jours.

Le présent mémoire est constitué de deux grandes parties :

La première partie contient trois chapitres portant, respectivement, sur des notions sur les emballages plastiques et le polystyrène, le principe d'inertie et les approches pour diminuer la migration des additifs et la description des techniques d'analyses utilisées.

La deuxième partie comporte le quatrième chapitre qui traite de la méthodologie expérimentale adoptée et le dernier chapitre qui regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

# **Chapitre I**

## ***Notions sur les emballages plastiques et le polystyrène***

## **I.1.Emballages plastiques**

### **I.1.1.Introduction**

L'emballage doit avant tout conserver et protéger le produit alimentaire qu'il contient jusqu'à sa consommation. Mais actuellement, cette fonction n'est plus la seule : l'emballage doit aussi attirer et informer le consommateur, l'aider à utiliser le produit et, après sa consommation, pouvoir éventuellement lui être utile ou, du moins, ne pas lui devenir nuisible en dégradant son environnement [10].

L'emballage est devenu un sujet de réflexion, de travail à part entière : il forme avec le produit alimentaire, un ensemble fusionné ; on n'imaginerait pas actuellement de lancer un nouveau produit sans élaborer- dans la même démarche- un nouvel emballage qui va contribuer à donner à ce produit une identité, une personnalité, mais également une qualité, une durée de vie, et une sécurité pour le consommateur. Avant de devenir un déchet dont il faut se préoccuper, cet emballage aura rempli plusieurs fonctions dont le consommateur final n'a pas toujours conscience [11].

### **I.1.2.Définition des matières plastiques**

Le plastique est une matière synthétique constituée de macromolécules et qui peut être moulée ou modelée [12].

Sous la désignation « plastique » figurent aujourd'hui de nombreux objets aussi différents qu'une bouteille d'eau, une gouttière, un sac poubelle ou des fleurs artificielles.

Cette énumération d'objets pourrait être encore élargie puisque les matières plastiques ne représentent qu'une partie des matériaux macromoléculaires encore appelés polymères. Ainsi, les tissus synthétiques (Nylon, polyesters, acryliques, ...), le revêtement en Téflon des ustensiles de cuisine ou les colles et peintures font également partie des matériaux rassemblés sous la dénomination « polymères » [13].

D'un point de vue général, on peut résumer les principales propriétés des matières plastiques comme suit [14] :

Tableau I.1 : Principales propriétés des matières plastiques [14].

Propriétés des plastiques	Description
Légereté	Les densités comprises entre 1 et 2.
Prix	Le prix de la matière de base peut être élevé. Cout de transformation reste toujours relativement faible.
Tenue chimique	Une bonne résistance vis-à-vis des acides et des bases et souvent supérieur à celle des métaux.
Inaltérabilité	Un comportement meilleur que les métaux, en particulier vis-à-vis de l'humidité et de la plupart des agents chimiques.
Transparence	Pour certains produits plastiques ayant un coefficient de transmission supérieur au verre.
Imperméabilité	Sous forme de film, elles constituent une bonne barrière aux gaz ou à l'eau.
Inflammabilité	Certains polymères peuvent avoir une déformation d'aspect visible à cause du stockage.
Isolation	Electriquement sont des bons isolants. Thermiquement les mousses plastiques ont des coefficients de transmission de chaleur les plus bas.
Vieillessement	Ils se dégradent dans le temps à cause des contraintes mécaniques.

### I.1.3. Les polymères et les plastiques

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne.

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères [15].

### **I.1.3.1. Les thermoplastiques**

Un polymère thermoplastique (TP) est un polymère à chaîne macromoléculaire linéaire ou ramifiée obtenue par l'addition de monomères qui sont en général peu réactifs. Sous l'effet de la chaleur, le polymère se ramollit et donne après refroidissement un matériau solide ; cette caractéristique permet le recyclage du polymère [16-18].

#### **Avantages [19] :**

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

#### **Inconvénients [19] :**

- Combustibles ;
- Sensibles aux ultraviolets ;
- Electrostatiques, ils "attirent les poussières".

Parmi les polymères thermoplastiques, on trouve :

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

### **I.1.3.2. Les 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. Dans cette catégorie se trouvent : les phénoplastes, les polyépoxydes, les polyuréthanes, les silicones, et les mélamines [16].

#### **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.

### I.1.3.3. Les élastomères

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

Parmi les élastomères, on trouve [19] :

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

### I.1.4. Les additifs d'emballages

De nombreux additifs entrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter plus finement leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont de plusieurs types avec des rôles spécifiques, en fonction de la quantité incorporée.

#### I.1.4.1. Les plastifiants

les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des matières plastiques. Leur présence peut être permanente ou temporaire (introduits lors de la synthèse des polymères, ils en facilitent la mise en œuvre et sont ensuite éliminés) [20].

##### I.1.4.1.1. Le rôle des plastifiants

Ils facilitent la mise en œuvre des macromolécules en permettant d'abaisser la température de travail ;

D'autre part, ils donnent à l'objet fini une plus grande souplesse et une fragilité moindre, augmentant aussi l'allongement permanent et l'élasticité ainsi que la résilience. La Figure I.1 illustre un schéma représentatif d'un polymère plastifié.

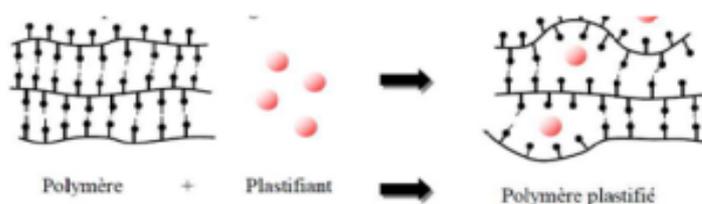


Figure I.1 – Schéma représentatif d'un polymère plastifié [15]

#### **I.1.4.1.2.La nature des plastifiants**

Les plastifiants sont généralement des liquides et quelques-uns sont solides, il existe une multitude de le plastifiants sur le marché. Parmi les plus utilisés, on citera : Le dioctyle phtalate, phosphate de trioctyle, le phosphate de tricrésyle et le phosphate de triphényle.

#### **I.1.4.1.3.La toxicité des plastifiants**

Les plastifiants sont légèrement irritants pour la peau et les muqueuses, à titre d'exemple, le dioctyle phtalate (DOP) présente une faible toxicité par voie orale, mais il semble pourtant provoquer des troubles de la croissance et des tumeurs cancéreuses par l'intermédiaire de son principal métabolite [21].

#### **I.1.4.2.Les lubrifiants**

Les lubrifiants tels que les cires et paraffines facilitent la mise en œuvre des polymères et réduisent leur adhérence aux parois des machines de transformation. Des lubrifiants solides peuvent également être ajoutés pour améliorer les propriétés de glissement et d'usure des matières plastiques [22].

##### **I.1.4.2.1.Le rôle des lubrifiants**

Le rôle principal des lubrifiants est d'éviter le collage sur les machines pendant la mise en œuvre.

##### **I.1.4.2.2.La nature des lubrifiants**

Les lubrifiants les plus utilisés sont généralement des cires organiques, des acides gras (acide stéarique ...), des alcools gras, des stéarates ou laurates de métaux alcalinoterreux, les esters et les sels métalliques.

### **I.1.4.2.3. La toxicité des lubrifiants**

La toxicité directe des lubrifiants pour l'homme provient de la présence éventuelle d'hydrocarbures polycycliques aromatiques dont certains sont reconnus cancérogènes. Ils peuvent également avoir un effet dégraissant sur la peau, tandis que les brouillards d'huile sont susceptibles de provoquer des affections respiratoires [23].

### **I.1.4.3. Les stabilisants et les anti-oxydants**

Les stabilisants et anti-oxydants sont tous deux destinés à s'opposer au vieillissement du plastique. On parle plus spécifiquement de stabilisants lorsqu'il s'agit de PVC, et d'anti oxydants pour les PE et PS. Un certain nombre de stabilisants sont autorisés dans les emballages alimentaires comme les sels de barium-calcium et les sels d'étain (les meilleurs) [20,22].

#### **I.1.4.3.1. Le rôle des stabilisants**

Leur rôle est de protéger les résines contre l'agression thermique au cours de la transformation, et également de protéger les produits finis qui en découlent, contre la chaleur, les rayons lumineux et vis-à-vis de ces trois phénomènes réunis.

Les antioxydants empêchent ou retardent la dégradation aux températures normales ou élevées, pendant la mise en forme, l'entreposage ou le service. La plupart des plastiques exposés à l'extérieur pour des périodes prolongées présentent divers degrés de dégradation. Les plus vulnérables sont le polypropylène, le polychlorure de vinyle, le polyéthylène, le polystyrène standard et choc.

#### **I.1.4.3.2. La toxicité des stabilisants et des antioxydants**

La toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec le taux d'oxygène oxirane. Dans la pratique, ce taux généralement varie de 6 à 8%. Les antioxydants phénoliques peuvent engendrer, à certaines doses, une hypertrophie hépatique ainsi qu'une augmentation des dépenses énergétiques par un accroissement des oxydants dans la mitochondrie.

#### **I.1.4.4. Les colorants et pigments**

Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur. En plus de la coloration, les pigments peuvent également changer certaines propriétés des polymères dans lesquels ils sont introduits. Ils se comportent alors comme des charges [22].

##### **I.1.4.4.1. Les colorants artificiels**

Les colorants artificiels sont des additifs qui n'existent pas dans la nature et qui sont entièrement fabriqués chimiquement. Ils sont généralement moins chers, offrent une plus grande variété de couleurs, sont disponibles en grandes quantités et sont plus stables que les colorants naturels.

##### **I.1.4.4.2. La nature des colorants**

Les colorants peuvent classés en deux catégories :

- Les colorants solubles, de nature organique, qui se dissolvent dans la résine, lui conservant sa transparence ou sa translucidité. Ce sont des mono ou des diazoïques portant des groupements -OH ou -NH<sub>2</sub>, des amines d'anthraquinone, des bases de nigrosine ou d'induline, etc. ils sont essentiellement utilisés pour les matières transparentes ;
- Les pigments insolubles qui colorent et opacifient la matière plastique. Ils peuvent être minéraux (oxydes de sels métalliques de titane, plomb, chrome, manganèse, cobalt, cadmium, fer, etc.), organiques (azoïques et diazoïques copulés, certains colorants d'indanthrène, noirs d'aniline et de pétrole, etc.) ou mixtes (sels colorés d'acides organiques).

##### **I.1.4.4.3. La toxicité des colorants et des pigments**

Parmi les pigments minéraux, les sels et oxydes métalliques sont les plus dangereux. Les composés du plomb sont des produits nocifs à effet cumulatif agissant sur les systèmes nerveux, digestif, sanguin et sur les reins. Les oxydes de fer peuvent entraîner par inhalation une fibrose pulmonaire, la sidérose.

Les chromates, les bichromates et, en particulier, le chromate de zinc sont allergisants et irritants pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Ils peuvent être à l'origine d'ulcérations cutanées, nasales et dermites eczématiformes. Il en est de même pour l'anhydride chromique qui est particulièrement corrosif et qui cause certains cancers du

poumon. Le tableau I.2 récapitule les principaux additifs et adjuvants incorporés aux matières plastiques [21].

**Tableau I.2 : Principaux additifs incorporés dans les matières plastiques**

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs	Matières plastiques les incorporant
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité.	Phtalates, phosphate, adipates, sébacates, glycols.	PVC souple cellulosique.
Stabilisants	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de Pb, sels de Ba, Ca, Sn, stéarates, huiles de soja époxydées.	Vinyliques
Anti-oxydants	Lutter contre l'oxydation (UV, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , autres oxydants).	Aminés aromatiques dérivés phénoliques	Polyoléfines, Polystyrènes
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones, Benzotriazotes, Salicylates organiques.	
Anti-statiques	Dissiper l'énergie électrostatique (en accélérant la décharge)	Alkylphénols, Alkylsulfonates, Ammoniums quaternaires, Dérivés aminés et amides	Styréniques PS, ABC, PVC, Polyoléfines.
Fongicides	Accroître la résistance aux microorganismes, détruire ou changer l'odeur résiduelle.	Acide organiques, Dérivés halogénés du phénol, Dérivés organique de l'étain, Alamasks	Polyesters, PVC

Désodorisants	Emulsionnant, dispersant, mouillant, anti-buée, antistatiques	Anioniques (alkysulfates,..)	
Tensio-actifs	Apporter une structure cellulaire.		
Gonflants	Faciliter la séparation du moule	Pentanes bicarbonates de sodium, Dichlorofluoromé-thanes	Mousse PSE, Mousse PU
Démulants		Cires, paraffines, stéarates, aérosols siliconés et fluorés.	Pratiquement toutes
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxydant métalliques Cd, Cr, Fe, Mb, Ti, ...) pigments organiques, noir de carbone, phtalocyanine.	Toutes

## I.2. Le polystyrène

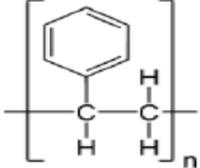
### I.2.1. Introduction

Le polystyrène a été découvert en 1930 et le polystyrène expansible en 1951. Le polystyrène est un thermoplastique très utilisé dans beaucoup de domaines de la vie de tous les jours. Il est obtenu par la polymérisation du styrène. Le styrène est obtenu de l'action du benzène sur l'éthylène. Il existe trois types de polystyrène [25]:

- **Le polystyrène cristal ou dense :** Celui-ci regroupe par exemple les ustensiles ou les barquettes en plastique qui sont couramment utilisés.
- **Le polystyrène choc ou haut impact :** Celui-ci est utilisé le plus souvent dans le domaine de l'industrie. Il s'agit d'ajouter, lors de la fabrication du polystyrène, un agent spécial permettant d'augmenter sa résistance aux chocs.

- **Le polystyrène expansé ou PSE :** Celui-ci peut être également appelé le styromousse. Il s'agit de polystyrène dans lequel a été ajouté un agent expanseur lors de sa fabrication. Le polystyrène expansé, mousse blanche et rigide, est très employé pour l'isolation thermique dans le bâtiment et dans l'emballage ainsi que pour la protection contre les chocs. Il est aussi utilisé pour la construction des décors de cinéma et de télévision. Cela en fait une matière légère constituée de plus de 80% d'air.

**Tableau I.3 :** Champs d'applications du polystyrène [23,24].

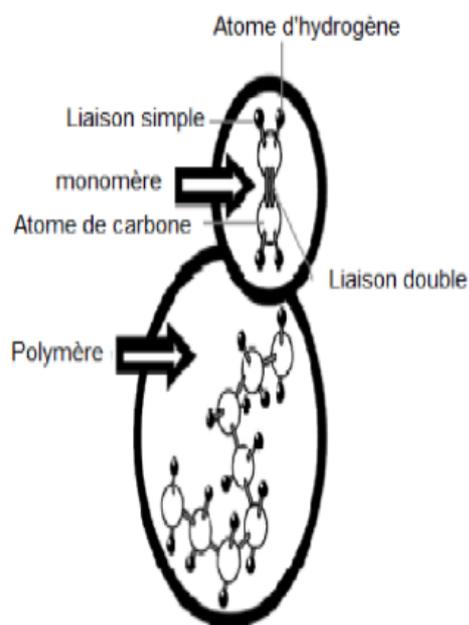
Nomenclature	Formule	Champs d'applications
 <p>Polystyrène</p>	 <p><math>(C_8H_8)_n</math></p>	<p>Utilisé principalement pour les gobelets et contenants thermoformés ou par injection. En alimentaire, surtout présent dans les barquettes et contenants en styromousse pour les produits frais et emballage 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>

### • I.2.2. Polymérisation du PS

Les matières plastiques sont toutes dérivées du carbone. Elles sont donc classées parmi les composés organiques [26].

Les polymères synthétiques sont issus de réactions dites de polymérisation qui transforment des molécules simples appelées monomères en un assemblage appelé polymère, comme le montre la figure I.2.

Le PS est fabriqué selon les modes suivants :



**Figure I.2.**Schéma représentatif de la polymérisation [27, 28].

### **I.2.2.1. Polymérisation en masse**

Le styrène sert de solvant au polymère ; la polymérisation a lieu entre 110 et 150°C en présence d'un initiateur (peroxyde de benzoyle) ou sans initiateur.

### **I.2.2.2. Polymérisation en suspension**

En phase aqueuse, la polymérisation se fait en présence d'un colloïde protecteur (alcool polyvinylique ou éther cellulosique) et d'un initiateur (peroxyde de benzoyle) à 50-60°C. Dans les deux cas, un dégazage sous vide permet de réduire la teneur en monomère résiduaire à moins de 0,1%.

Dans certaines fabrications, on utilise pour contrôler la masse moléculaire un limiteur de chaîne qui peut être un dérivé halogéné, un dimère de méthyl styrène ou un dérivé mercaptan. Le limiteur de chaîne vient se fixer sur la double liaison terminale de macromolécule.

### **I.2.3. Les additifs de mise en œuvre**

Après le dégazage, le PS est additionné de quelques adjuvants nécessaires à l'amélioration de certaines de ses propriétés physiques chimiques et à sa bonne transformation [29] :

- 1– Plastifiant, à la dose de 1 à 3,5 %, pouvant jouer également le rôle de lubrifiant : les plus courants sont l'huile minérale ou les esters phtaliques ;
- 2– Lubrifiant, à la dose de 0,1 à 0,4 %, constitué par un acide gras (stéarique ou béhénique) et/ou un savon (stéarate de zinc) ;
- 3– Antistatique, amine ou amide d'acide gras : N-N' éthylène bis-stéaramide ;
- 4– Absorbant d'ultra- violets (éventuellement) : dérivés de la benzophénone ou du phénylbenzotriazole ;
- 5– Pigment ou charge : carbonate de calcium, oxyde de titane ou mélange des deux et divers colorants appropriés ;
- 6– Anti oxydant : choisi parmi les phosphites 2-4 dinonylphényl di-(4-mononyl phényl) phosphite et les phénols substitués (butylhydroxytoluène(BHT), 2-2' méthylène bis (4-méthyl-6-tert-butyl phénol).

## I.2.4. Propriétés du polystyrène

### I.2.4.1. Propriétés physiques

Les principales propriétés physiques du polystyrène sont [29] :

- Couleur : incolore, transparent pour les qualités non pigmentées ;
- Densité (20°C) : 1,04 à 1,09 ;
- Toucher : sec ;
- Température de déformation (sous charge) : 95°C ;
- Tenue à la chaleur : 73 à 80°C ;
- Tenue à froid :  $\geq -20^{\circ}\text{C}$  ;
- Les objets finis sont rigides, durs, assez fragiles au choc ;
- Craquelage (crazing) : certains produits chimiques, solvants (kérosène, adhésifs à solvants, arômes naturels sont susceptibles d'engendrer dans les zones des pièces soumises à des contraintes internes l'apparition de craquelures se traduisant assez vite par la rupture de l'objet. Cet inconvénient peut être mis à profit pour déterminer la présence de zones plus fragiles et modifier en conséquence soit le dessin de l'objet, soit les conditions de moulage.

### I.2.4.2. Propriétés chimiques

A la température ambiante, le polystyrène est compatible avec de nombreux produits chimiques. Il est cependant altéré par l'acide acétique glacial, l'acide acétique à 10%, les

hypochlorites, certains plastifiants, bon nombre de solvants (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, cétones, solvants chlorés, divers alcools, alcools benzyliques par exemple).

Dans certaines conditions, il peut être sulfoné ou quaternarisé, conduisant ainsi à des résines échangeuses d'ions [29].

### I.2.4.3. Caractéristiques spécifiques du polystyrène

Les principales caractéristiques de polystyrène sont consignées dans le Tableau I.6 [21].

**Tableau I.4 – Avantages et inconvénients du polystyrène [21].**

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rigidité ;</li> <li>- Stabilité et précision de formes et de dimensions ;</li> <li>- Tenue aux climats tropicaux et à froid ;</li> <li>- Transparence possible (cristal).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fragilité aux chocs (diminuée par l'adjonction de butadiène ;</li> <li>- Combustibilité avec émission de fumées charbonneuses salissantes ;</li> <li>- Sensibilité élevée aux solvants, huiles, hydrocarbures ;</li> <li>- Peu étanche à la vapeur d'eau ;</li> <li>- Electrostaticité.</li> </ul>

### I.2.5. Applications du PS

Le polystyrène est utilisé dans divers domaines, on cite [29,30] :

- 1- Alimentation** : pots laitiers (opaques) pour yaourt, crème fraîche ou glacée, dessert, miel . . . barquettes ; Bouchons, flaconnage pour produits secs (confiserie, épices), plateaux, ustensiles divers (spatules), cuve thermoformées (réfrigérateurs) ;
- 2- Pharmacie et cosmétologie** : Boîtes et piluliers, poudriers, flaconnage et tubes cosmétologiques, compte-gouttes et pipettes doseuses, flacons stilligouttes, plateaux thermoformés ou injectés, calages en mousse ;
- 3- Biomédical** : Éléments de reins artificiels, seringues, abaisse-langue ;
- 4- Laboratoire** : Tubes à essai, boîtes de pétri, pipettes ;
- 5- Chimie** : Boîtes en polystyrène expansé moulé pour le transport des réactifs.
- 6- Automobile** : Tableaux de bord, poignées, entourage de vitres, accoudoir, grille de conditionnement d'air ;

**7- Electroménager :** Corps d'aspirateur, cuve de réfrigérateur, carter de mixer, carcasse de cireuse, panier de machines à laver ;

**8- Machine de bureaux :** Tiroir de caisse enregistreuse, carté pour machine portative, touches de machine ;

**9- Télévision et radio :** Boîtier de transistor, grille de haut-parleur, bras de pick up, platine d'électrophone.

### **I.2.6.La toxicité du polystyrène**

Le polystyrène est un produit relativement stable dans le temps. Sa durée de vie est d'environ 1000 ans. La résine ne représente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel du aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente [31,32].

Les polymères styréniques vendus pour contact alimentaire peuvent être utilisés pour fabriquer des emballages en contact avec les aliments. Ils ne sont pas toxiques [33].

### **I.2.7.La toxicité de son monomère et des additifs**

Les études qui ont été faites montrent que le styrène est moins toxique que le benzène et qu'il est dans tous les cas difficile de séjourner et de travailler dans une atmosphère contenant suffisamment de styrène qui peut causer une intoxication aigüe, ceci du fait de son odeur et de l'irritation des yeux et du nez qu'il produit. Il a été prouvé qu'une concentration d'environ 400 ppm est admissible pour le personnel. Cette concentration donne une odeur très nette, mais ne produit pas d'irritation sensible.

Bien entendu, le styrène monomère serait toxique s'il était absorbé par la bouche comme la plupart des produits chimiques. Donc le styrène peut être manipulé sans danger à condition de prendre les précautions élémentaires [34].

Les additifs sont ajoutés en faibles quantités ce qui n'exclut pas les risques du danger au moment de leur incorporation [35].

1- Plastifiants : parmi les plastifiants, les phtalates sont légèrement irritants pour la peau et les muqueuses.

2- Solvants : à côté des solvants tels que cétones et esters, les opérations de collage et d'imprégnation utilisent les monomères et les hydrocarbures benzéniques sont les plus dangereux :

- Le styrène a d'abord une action irritante sur les yeux et les voies respiratoires.

A plus forte concentration, il peut exercer une action dépressive sur le système nerveux central.

3- Stabilisants : la benzophénone est légèrement irritante.

4- Charges : les fibres de verre sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau.

5-Antistatiques : les amines et les sels d'ammonium quaternaires sont irritants pour la peau et certains sont allergisants.

## **Chapitre II**

***Principe d'inertie et  
approches pour diminuer la  
migration des additifs***

## **II.1.Introduction**

Depuis longtemps, l'homme a utilisé les récipients de peau, de feuilles, laalebasse, les paniers en bois, la poterie et, à partir de 1500 av. J.-C., les récipients en verre pour protéger les aliments.

Avec les développements scientifiques et les avancées technologiques récentes notamment en matière de conservation des aliments, l'industrie des emballages alimentaires n'a cessé de se développer pour d'une part, suivre ces développements, et d'autre part, répondre aux exigences croissantes du consommateur.

Aujourd'hui, on assiste à une myriade d'emballages alimentaires qui remplissent des fonctions au-delà de la protection des aliments : (séduction, répondre aux exigences réglementaires, etc.). Les matériaux utilisés sont aussi divers ; on trouve les matériaux simples comme le bois, le verre, les métaux, mais aussi des matériaux complexes faisant intervenir plusieurs matériaux à la fois comme les plastiques. [36]

## **II.2. Rôle technique de l'emballage**

Les emballages ont pour rôle de contenir le produit, de le préserver de toute contamination, de permettre son transport, sa distribution, son stockage, son étalage, son utilisation et enfin sa disposition finale.

Le tableau II.1 résume les différents rôles et intervenants dans l'emballage alimentaire.

**Tableau II.1 – Rôles de l'emballage [37].**

<b>Rôle technique</b>	<b>Rôle marketing</b>	<b>Intervenants</b>
Contenir	Vendre	Fabricants
Préserver	Communiquer	Transformateurs
Transporter	Motiver	Détaillants /grossistes
Utiliser	Informé	Consommateurs

Il est cependant rare de trouver un seul emballage qui répond à tous ces rôles, d'où la nécessité d'un ensemble de matériaux qui forment un système d'emballage parfaitement adapté au produit. L'emballage est donc un système de formes interdépendantes qui nécessite une approche globale afin de composer un système efficace.

L'approche système intègre plusieurs facteurs pour le design de l'emballage : le design du produit, sa fabrication, son entreposage, sa distribution, la vente au détail et la consommation en tenant compte de l'image de marque et de l'environnement législatif [37].

## II.3.Principe d'inertie et migration

### II.3.1. LES INTERACTIONS EMBALLAGE / ALIMENT

Les emballages alimentaires sont rarement inertes, l'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière, ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques [38].

Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption et la migration. Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans la figure II.1

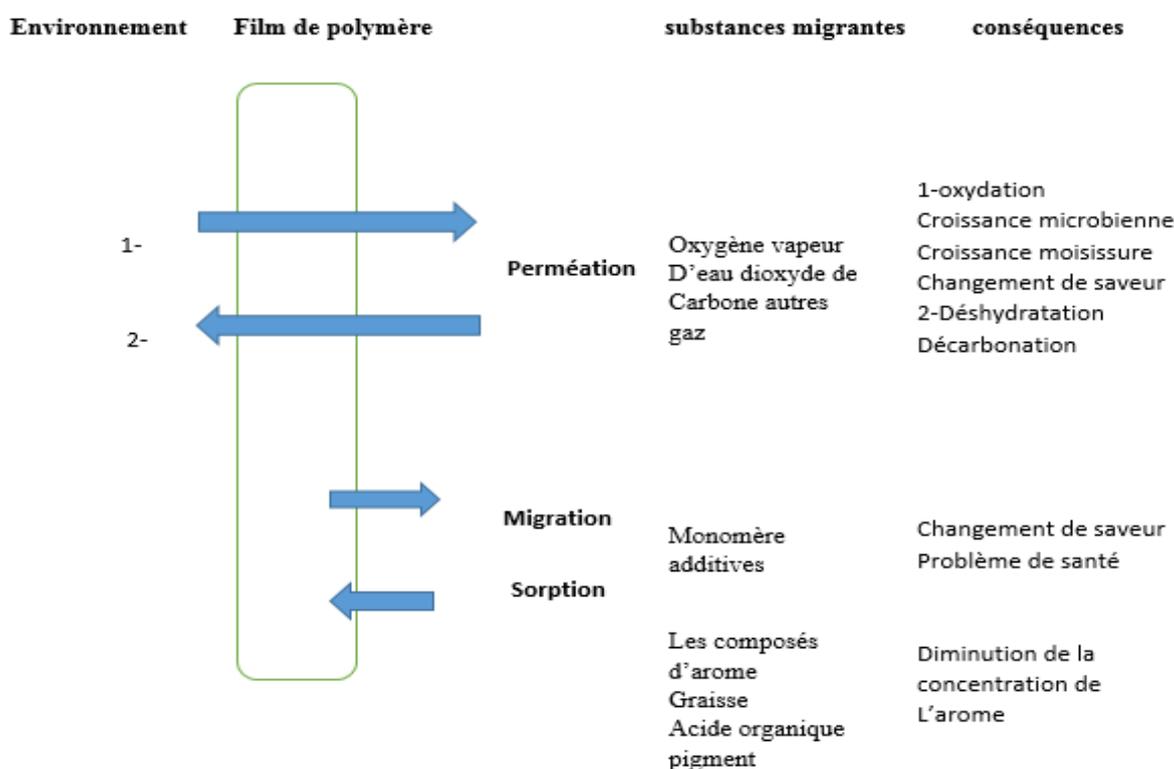


Figure II.1 : Transferts de matières emballage/aliment [39]

### **II.3.1.1.La perméation**

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O<sub>2</sub> vers l'aliment, le CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment.

Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit)[40].

### **II.3.1.2.La sorption**

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi d'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [41].

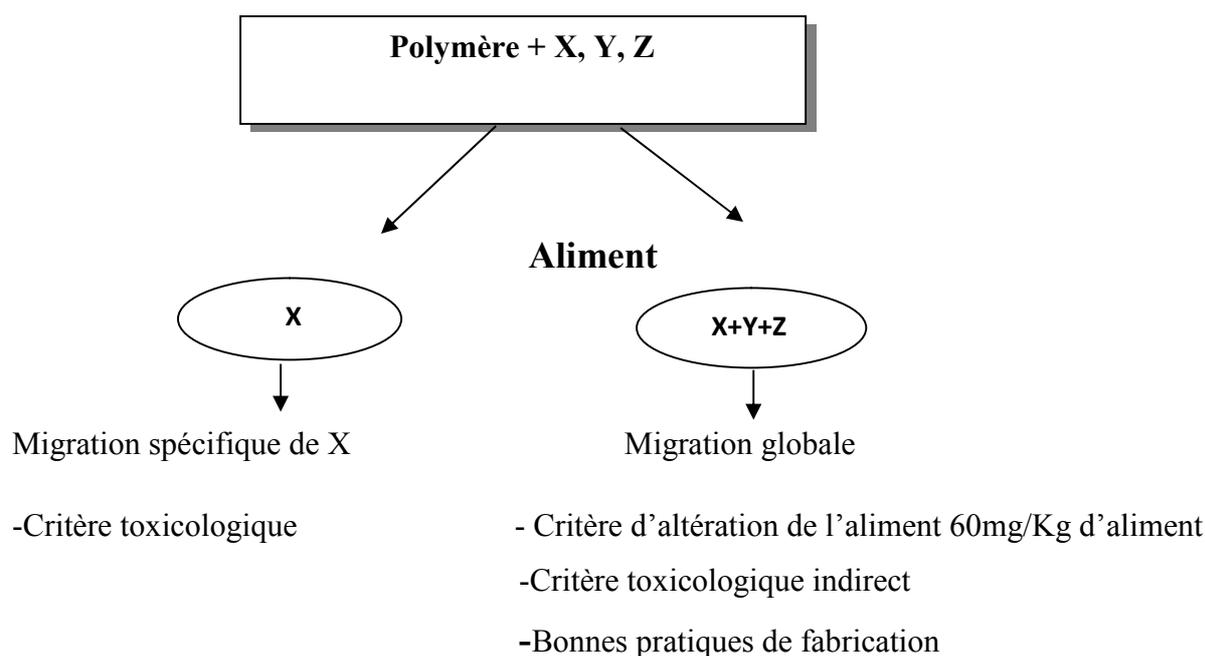
En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [42].

Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PS, PET, PE, PP) [40]

### **II.3.1.3.La migration**

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire.

Le terme migration désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en mg/kg d'aliment ou en mg/dm<sup>2</sup> de surface en contact avec l'emballage. On distingue deux types de migrations (figure II-2)



**Figure II-2 : Migration spécifique et migration globale [43,44]**

- La migration spécifique d'une substance donnée, est un critère toxicologique ; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable ;

- La migration globale est la masse totale cédée par un emballage aux aliments à son contact. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants.

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. La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique. L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...) qui peuvent également altérer l'aliment. En règle générale, la migration augmente avec la durée et la température de stockage [45].

Il est impossible de réduire tous les phénomènes possibles en matière de migration à un même dénominateur ni de les présenter dans une formule générale [46]. Le phénomène de migration se présente sous divers aspects :

✚ Il peut s'agir uniquement d'une action de surface :

-C'est le cas d'un solide au contact d'une matière plastique ou, encore, d'un liquide qui ne pénètre pas dans la matière plastique ; les faibles quantités d'adjuvants situés en surface migrent éventuellement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

- S'il y a agitation du liquide, la migration peut être plus marquée puisqu'il y a renouvellement de la couche de liquide au contact des parois, mais il s'agit toujours d'une action de surface.

✚ Mais il peut y avoir pénétration du liquide dans la matière plastique, à la faveur d'une certaine solubilité par exemple ; il y a alors un phénomène de double diffusion, l'un vers l'intérieur de la matière plastique, l'autre vers l'extérieur.

-Si ces phénomènes sont de faible intensité, la migration restera limitée,

-Si la pénétration du liquide se poursuit dans le temps, il peut y avoir gonflement de la matière plastique ; nous sommes à la limite de la compatibilité contenue - contenant.

### **II.3.2. Phénomène de migration polymère / aliments**

La migration peut se définir comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment [47].

Le processus de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrit en trois étapes étroitement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes [48] :

- La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion (D).
- La solvatation de l'interface polymère / aliment contrôlée par le coefficient de partage (K).
- La dispersion de la molécule diffusante dans l'aliment qui dépend de la solubilité et du coefficient de diffusion.

### **II.3.3. Les facteurs influençant la migration**

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage.

Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère.

Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la diffusivité.

#### **II.3.3.1. La nature des constituants du polymère**

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

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules [40].

Le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse moléculaire augmente.

Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau II-2 ont été listées.

Tableau II-2: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire

Poids moléculaire (PM) du migrant (g/mole)	Type de migrant	Caractéristiques
PM < 250 - 300	Monomères les plus communs. Quelques additifs (BHT).	Migration spontanée due à la volatilité des composés.
200 < PM < 1200	Peu de monomères. Additifs communs. Produit de dégradation.	Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux/gras).
PM > 1200	Autres additifs. Oligomères. Produits de dégradation des additifs de grande masse.	Migration très basse.

D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids moléculaire supérieur à 1000 g/mol ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent pas un risque pour la santé humaine [41]

### **II.3.3.2. Le milieu au contact**

Le caractère lipophile ou hydrophile du migrant va déterminer sa capacité à diffuser vers l'aliment. Les monomères, stabilisants et adjuvants technologiques sont habituellement des molécules lipophiles. Même si leur diffusion est possible dans les aliments aqueux, ils migrent davantage dans les aliments gras. En termes d'interaction, il existe une possibilité de pénétration du milieu de contact dans l'emballage polymérique en fonction de leurs affinités. [40]

### **II.3.4. Cadre réglementaire européen sur les matériaux entrant en contact avec les denrées alimentaires**

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments.

- La Directive 2002/72/CE contient la liste des substances autorisées (liste positive) pouvant entrer dans la composition des matières plastiques avec leurs restrictions et/ou spécifications (LMG,LMS ,CM, CMA et R) évaluées au regard de leur migration ou leur potentiel toxique.

➤ **Les limites de migration globale (LMG) :** La migration globale est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire. Elle est définie comme la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment à son contact, appelé migrât. La LMG est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm<sup>2</sup> de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.

➤ **Les limites de migration spécifique (LMS) :** La migration spécifique est la masse totale d'un constituant connu et bien identifié qui migre de l'emballage vers l'aliment, on parle de migrant. La LMS est basée sur des critères toxicologiques et peut s'exprimer en mg de migrant / kg d'aliment ou bien mg de migrant / dm<sup>2</sup> de matériau.

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

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

➤ **La restriction R :** C'est une restriction de la migration, pour les substances dont la migration est très faible et dont le dossier est acceptable sur la base d'un dossier toxicologique restreint, sans connaissance de la dose journalière tolérable (DJT).

### **II.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 où les additifs utilisés sont de la famille des phtalates ;

## **II.4.Approches pour diminuer la migration des additifs**

La migration des additifs à partir des emballages vers les aliments entraîne une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celles-ci. En vue de diminuer ce phénomène, différentes approches ont été développées, parmi elles on cite :

### **II.4.1.Modification de la surface**

La modification de la surface des polymères est un domaine de recherche important en raison de ses applications multiples.

Le traitement de surface des polymères confère de nouvelles propriétés de surface au matériau tout en conservant les propriétés du matériau de base [49].

Comme procédé, on peut citer :

#### **II.4.1.1.La réticulation externe**

La réticulation est la formation d'un réseau tridimensionnel qui rend la surface plus dure (moins élastique).

Dans ce cas, la surface du plastique réticulée agit comme une barrière au transfert des molécules à l'interface.

Les irradiations UV sont connues pour induire une réticulation en surface, celles-ci peuvent faire diminuer la migration des plastifiants de 50% [50].

Cependant, cette réticulation est accompagnée d'un effet de dégradation, ces deux actions dépendent de la dose d'irradiation i.e. le temps d'irradiation. La réticulation confère une certaine insolubilité, quant à la réaction de dégradation, elle provoque un jaunissement du polymère [51].

La réticulation en surface (par plasma) permet aussi de réduire l'attachement, l'adhésion et la prolifération des cellules microbiennes sur la surface du polymère plastifié [52].

#### **II.4.1.2.La modification de la surface hydrophile/ lipophile**

La nature de la surface du polymère régit souvent l'interaction avec certains milieux liquides. La migration des plastifiants du polymère vers les milieux liquides

peut donc être contrôlée en modulant les caractéristiques de la surface. Ce procédé a surtout été testé dans le domaine des biomatériaux. Ainsi, comme techniques de modification, le greffage de groupements spécifiques sous l'action de radiations ionisantes ou des substitutions nucléophiles des atomes ont été testées [53].

#### **II.4.1.3. Le revêtement extérieur**

La migration du plastifiant de la surface du polymère peut être réduite en enduisant la surface du polymère par un matériau non migrant. Mais ces enduits sont habituellement épais et peuvent souvent causer une réduction de la flexibilité des matériaux polymères. Comme technique de modification, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur qui est généralement employée pour enduire les substrats complexes comme les fibres ou les surfaces intérieures des tubes. Cependant, cette technique nécessite d'opérer à haute température, ce qui la rend impossible à pratiquer sur les substrats thermosensibles [54].

#### **II.4.1.4. L'extraction à partir de la surface**

C'est un procédé simple et efficace qui permet de réduire et de diminuer considérablement les transferts de matière. Il se déroule en deux étapes dont la première consiste à tremper le matériau dans un liquide comme le n-heptane dans des conditions bien déterminées de temps et de température et la deuxième est de le sécher. Ce traitement donne un polymère avec une distribution de plastifiant non uniforme et une surface rigide qui va bloquer le phénomène de migration à l'interface. Les liquides de pré trempage doivent solubiliser le plastifiant sans dissoudre le polymère et doivent également s'évaporer facilement [55].

#### **II.4.2. L'utilisation de plastifiants permanents**

Les plastifiants permanents présentent un grand avantage du fait de leur faible volatilité.

Actuellement, ils sont étudiés comme alternative aux plastifiants traditionnels. Ils sont conçus de façon à être compatibles avec le polymère, et permettent de réduire de façon significative les problèmes de migration posés lors de l'utilisation de plastifiants traditionnels.

Ce sont des copolymères qui présentent des poids moléculaires nettement plus élevés (en moyenne cinq fois supérieurs à ceux des plastifiants), leur migration se voit donc réduite [56].

En effet, il a été prouvé que les phénomènes de diffusion et de migration sont directement liés aux poids moléculaires des plastifiants utilisés.

Outre leur coût élevé, ces plastifiants permanents présentent des propriétés plastifiantes moindres par rapport aux plastifiants traditionnels, réduisant ainsi la flexibilité du polymère. Ils sont donc en général utilisés en combinaison avec les plastifiants traditionnels, ce qui permet de réduire la migration du plastifiant, mais aussi la migration des autres additifs en augmentant la cohésion au sein de la molécule rendant la diffusion des additifs plus difficile [57].

Un remplacement partiel des plastifiants par ces copolymères permet donc de réduire les interactions contenant-contenu tout en conservant les propriétés du polymère.

### **II.4.3. Utilisation d'un mélange de deux plastifiants**

L'incorporation d'un mélange de deux plastifiants diminue la migration. En effet, les interactions créées entre les deux plastifiants sont si fortes qu'ils ne diffusent pas aussi facilement vers le milieu avec lequel ils sont en contact. Le plastifiant qui diffuse le plus rapidement est retenu par le plus lent. Il a été démontré que l'utilisation d'un mélange de deux plastifiants diminue de 100 à 1000 fois la migration par rapport à des échantillons contenant un seul plastifiant [58].

### **II.4.4. Utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères**

Des travaux de recherche sont en cours notamment dans le domaine des applications médicales. Le problème demeure le manque d'informations toxicologiques pour ces nouveaux produits.

## **II.5. Les traitement plasma**

Lors du traitement plasma, quatre effets importants sont observés [59] :

**-Le nettoyage de la surface**, par le retrait des contaminants organiques et des produits de basse masse molaire; c'est une des plus importantes actions d'amélioration des surfaces traitées par plasma. Les autres procédures de nettoyage laissent une couche de contaminants organiques. Il est très difficile et cher d'obtenir des solvants ou de l'eau, en quantité industrielle, qui contiennent moins de 10 ppm de produits non volatils, ce qui entraîne qu'une surface nettoyée avec des liquides reste contaminée.

**-L'ablation ou l'attaque du polymère** peut créer une forte rugosité de la surface ; elle se distingue du nettoyage par la quantité de matériau enlevé. L'érosion est nécessaire sur les polymères extrêmement contaminés. Pour les matériaux semi-cristallins, la partie amorphe est attaquée plus vite que la partie cristalline, une rugosité apparaît où les zones amorphes sont en creux ;

**-La réticulation des couches de surface** a été le premier effet reconnu d'un traitement plasma. Elle intervient lorsque le polymère est exposé à un plasma de gaz noble (He, Ar...) qui peut créer des radicaux libres, mais n'ajoute pas de nouvelles fonctions chimiques. Les radicaux libres créés peuvent réagir avec des radicaux de la surface ou avec d'autres chaînes du polymère par une réaction en chaîne. Si le radical peut migrer le long de la chaîne, il peut y avoir recombinaison, ramification ou réticulation.

**-La modification de la composition chimique** qui peut intervenir durant le traitement ou lors de la remise à l'air.

**Chapitre III**  
***Description Des Techniques***  
***D'analyses Utilisées***

## III.1- Introduction

L'analyse d'éléments à l'état de traces concerne des secteurs d'activité aussi variés que les technologies de pointe, les domaines de la santé, des produits de consommation alimentaires, des fluides biologiques, de l'environnement (eau, sol, air ...), la géochimie .... La demande la plus communément formulée consiste en la détermination de la teneur globale en un ou plusieurs éléments dans des matrices de toutes natures, de toutes origines.

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales utilisées afin de détecter la migration des éléments présents dans les bouteilles en PS étudiées sont décrites.

## III.2-Spectrométrie d'absorption atomique

### III.2.1-INTRODUCTION

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1<sup>ère</sup> fois par Walsh (1955).

La SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

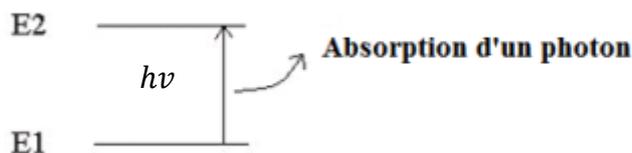
### III.2.2-PRINCIPE

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution.

Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites [60].

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre :  $\Delta E = h\nu$  où h est la constante de Planck

et  $\nu$  est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



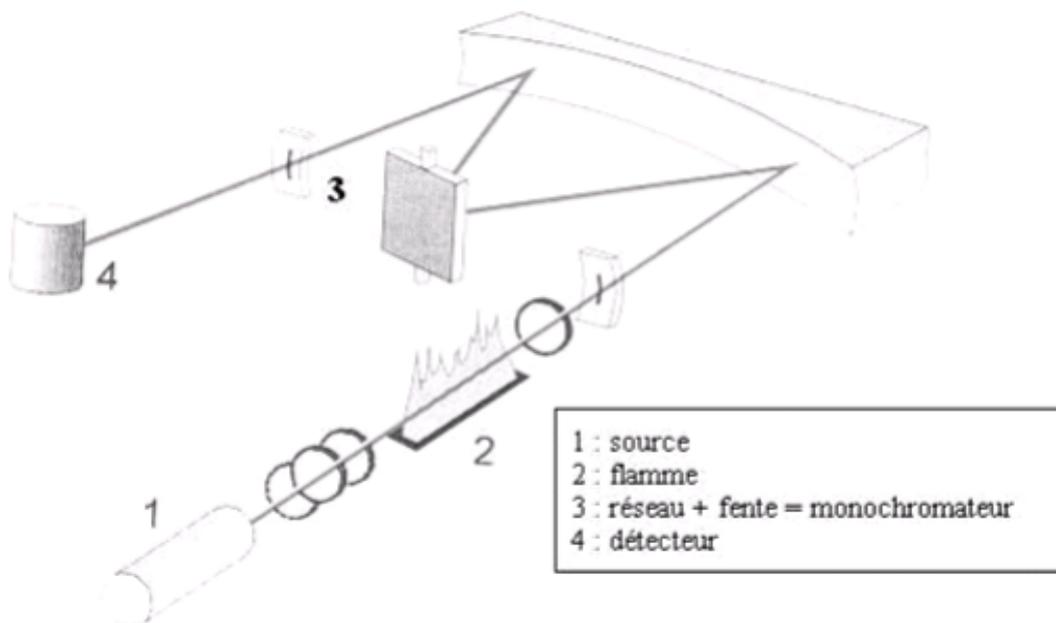
Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser [61].

L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert.

S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter pour analyse [62].

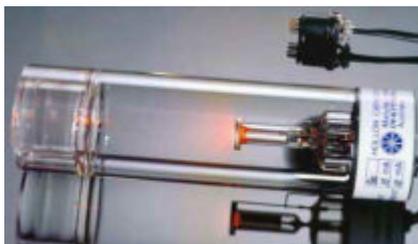
### III.2.3- INSTRUMENTATION DE BASE

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse<sup>1</sup>, d'un brûleur et un nébuliseur<sup>2</sup>, d'un monochromateur<sup>3</sup> et d'un détecteur<sup>4</sup> relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition [60].



**Figure III.1** : La composition du dispositif expérimental de la SAA

- **La lampe à cathode creuse :**



**Figure III.2 :** La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

- **Le nébuliseur**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

- **La flamme – atomisation**

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.



**Figure III.3 : La flamme**

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- les raies de l'élément à doser,
- les raies du gaz de remplissage dans la source,
- les raies d'éventuelles impuretés,
- les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travail.

- **Le détecteur**

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine :

**Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique**

L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice.

### **III.3-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des

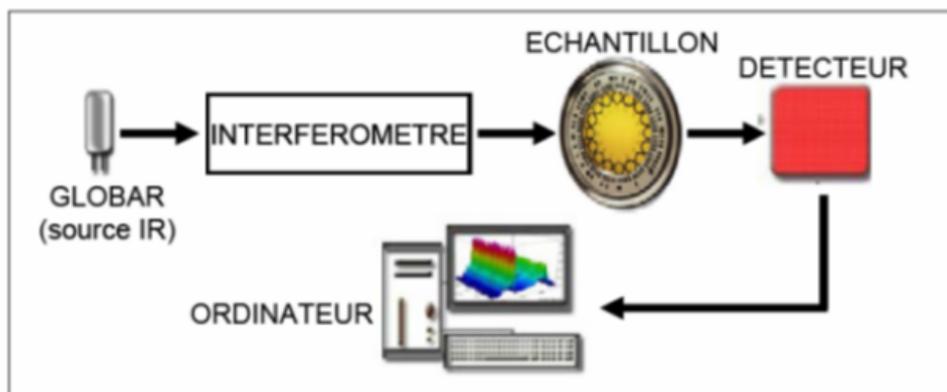
vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [63].

### III.3.1-Le Principe de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le principe est basé sur le fait que chaque fonction peut être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales, chaque fonction sinusoïdale étant définie par deux valeurs : sa fréquence (longueur d'ondes) et son amplitude (intensité). La Transformation de Fourier est une procédure mathématique qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales, représentant chacune une onde donnée. La fréquence et l'amplitude de ces ondes sont calculées à partir des données de l'interférogramme. En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon [63].

### III.3.2-Fonctionnement du spectromètre IRTF

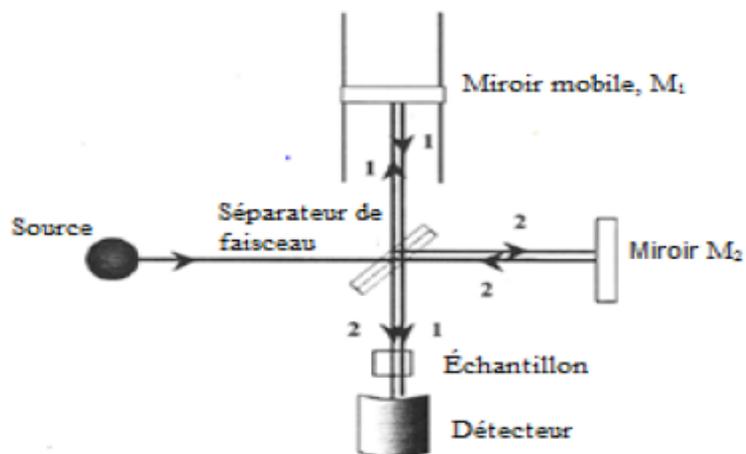
Un spectromètre IRTF représenté par la **Figure III.4** comporte essentiellement cinq parties qui sont les suivantes :



**Figure III.4** : Schéma de principe d'un spectromètre IRTF [64].

- ✓ **Une source lumineuse** : Elle est constituée d'un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C) [65].

- ✓ Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson **Figure III.5** qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.



**Figure III .5** : Interféromètre de Michelson.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice, et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [64].

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme **Figure III.6**, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Ce dernier est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [64].

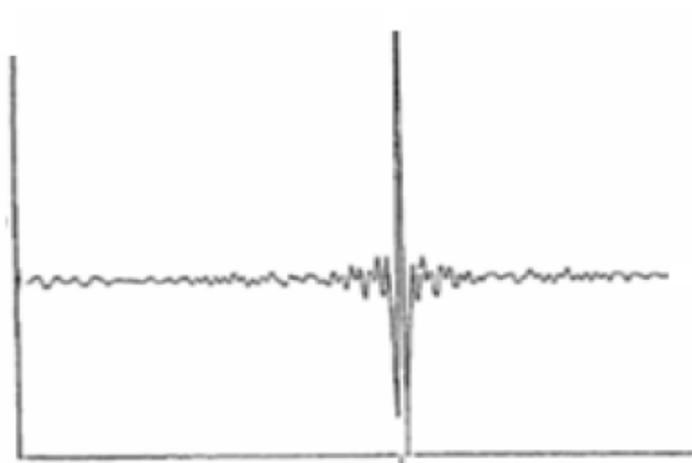


Figure III.6 : Interférogramme en sortie du détecteur.

- ✓ **Compartment échantillon** : Il permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (port échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission) [65].
- ✓ **Détecteur ou capteur photosensible** : Le spectromètre TFIR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être deux types. La Figure III.7 représente ces deux détecteurs :

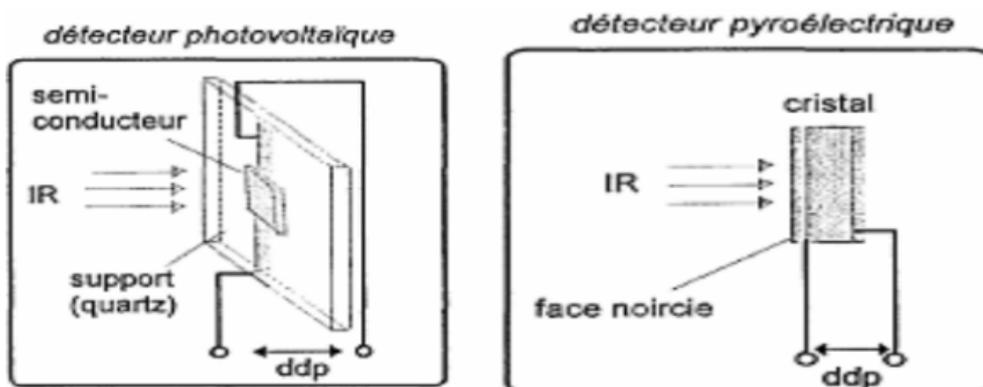


Figure III.7 : Schéma représentatif des deux détecteurs.

**1-Détecteurs pyroélectriques** : Des cristaux constitués de dipôles dont l'orientation dépend fortement de la température sont placées entre deux conducteurs [65].

- Courant proportionnel au différentiel de T entre les deux faces du détecteur.
- Courant utilisée pour la mesure de la puissance incidente (IR).

**2- Détecteurs photoélectriques :** Photoélectrique (généralant une différence de potentiel par l'absorption de photons) Constitué d'une couche mince de semi-conducteur déposé sur un support isolant (surface de verre non conductrice) [65].

- **Système de traitement du signal :** Il a pour rôle de convertir numériquement le détecteur à des intervalles réguliers transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique [65].

### **III.3.3- Avantages de la spectroscopie IRTF [65]**

1- **Rapidité :** La mesure simultanée de toutes les fréquences dure quelques secondes .Un spectre de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  de résolution = 2  $\text{cm}^{-1}$ , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en une seconde au même rapport signal/bruit ;

2- Reproductibilité et fiabilité ;

3- Haute résolution spectrale ;

4- **Simplicité mécanique :** la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile ;

5- **Calibration interne :** auto-calibrés ; jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile ;

6- **Sensibilité :** très largement.

**Chapitre IV**  
***Produits Utilisés Et***  
***Méthodologie Expérimentale***

## IV.1. Produits utilisés

Les produits utilisés pour la réalisation de cette partie expérimentale sont regroupés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 : Produits utilisés.**

Produits	Nature	Aspect
Polymère	Polystyrène (PS)	Plastique fini
Solvant de pré-trempage	n- heptane	Liquide transparent
Milieux simulateurs	Huile d'olive brute	Liquide jaune
	Acide acétique à 3%	Liquide transparent

## IV.2. Mode opératoire des essais de migration

Les pastilles en PS de périmètre 20 mm et de masse ( $0,450 \pm 0,01$ ) g ont été découpées en carrés, prélevées avec de l'eau distillée [66].

Les essais ont porté sur une durée de 10 jours avec agitation aux températures de 40 °C et 20°C avec et sans prétrempage dans le **n-heptane**, Un prélèvement d'échantillon ainsi que 10 ml de liquide simulateur a été réalisé quotidiennement. A noter que les pastilles sont essuyées puis pesées après chaque prélèvement ; pour ce faire, une balance analytique de marque SARTORIUS de précision 0,0001g a été utilisée. Ainsi, il a été possible d'étudier l'effet du prétrempage, de la température et celui de la nature du milieu simulateur sur le phénomène migratoire.

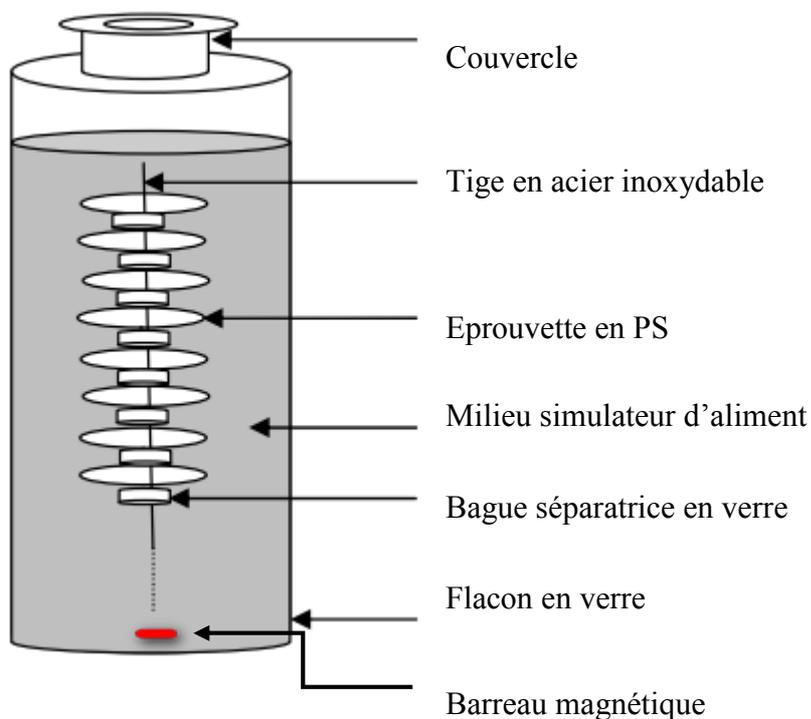
Les variations de masse des éprouvettes ont été suivies en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs d'aliment considérés à savoir :

- L'huile d'olive brute (HOB).

- L'acide acétique à 3%.

### IV.2.1. Description de la cellule de migration

La cellule de migration est constituée d'un flacon en verre de 200 ml de capacité à fermeture hermétique, dans lequel 10 pastilles en PS sont immergées dans 100 ml de milieu simulateur. Ces dernières sont séparées les unes des autres par une bague en verre et insérées dans une tige en acier inoxydable (**Figure IV.1**).



**Figure IV.1** : Schéma représentatif de la cellule de migration

### IV.2.2. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé (**Figure IV.2**) est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact. La cellule de migration est immergée dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide simulateur contenu dans la cellule.

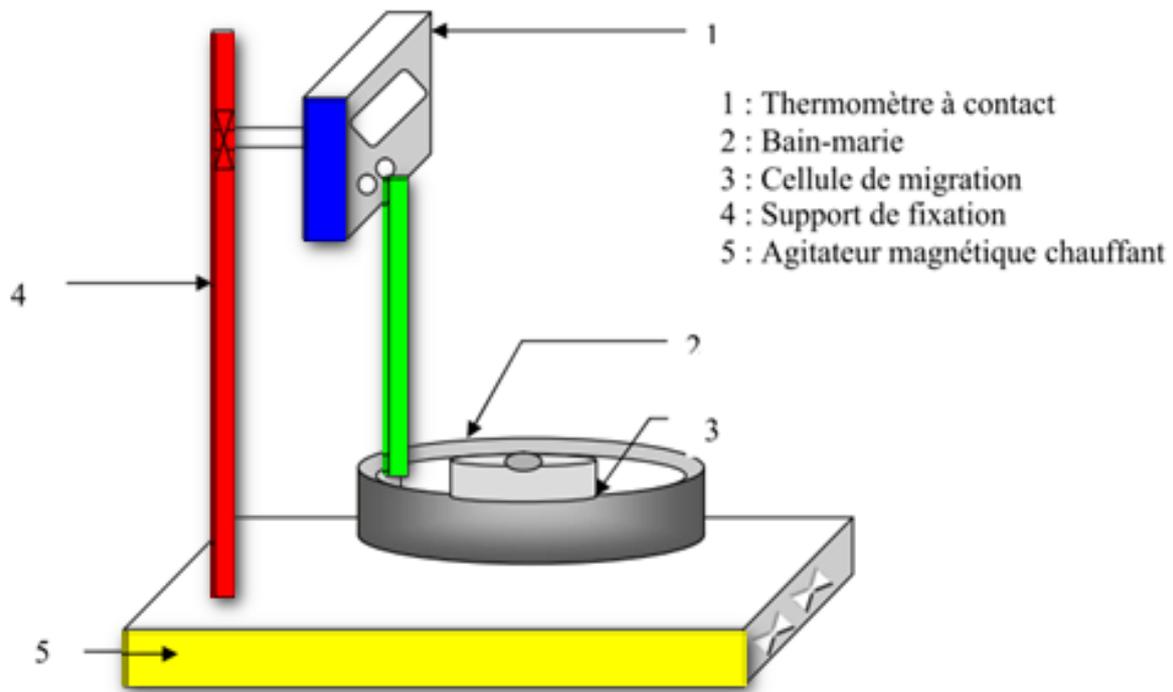


Figure IV.2 : Installation expérimentale des essais de migration.

### IV.3.Mode opératoire des essais de prétrempage

L'essai consiste à tremper le matériau dans un solvant (n-heptane) en faisant varier plusieurs paramètres à savoir le temps de prétrempage, et la température de séchage et la durée de séchage tel que [67] :

$$t_s \text{ (temps de séchage)} = [4-8] \text{ min}$$

$$t_p \text{ (temps de prétrempage)} = [5-15] \text{ min}$$

$$t_s^\circ \text{ (température de séchage)} = [45-75] \text{ }^\circ\text{C}$$

Comme on ne peut travailler sur le logiciel et que la méthode de tâtonnement prend deux à trois années pour déterminer les conditions optimales, alors pour nous avons choisi les conditions suivants :  $[t_p=10\text{min}, t_s=6\text{min}, t_s^\circ=72^\circ\text{C}]$

### IV.4.Mesure de la variation de masse des pastilles

La mesure de la variation de masse des pastilles est effectuée dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des pastilles avec les milieux simulateurs utilisés.

L'évolution du taux de variation de masse des pastilles en fonction du temps a été suivie. Elle est calculée en appliquant la relation suivante :

$$\text{Taux de variation de masse}(\%) = \left[ \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \right] \times 100\% \quad (\text{IV.1})$$

$m_t$  : La masse de la pastille prélevée au temps t après essuyage.

$m_0$  : La masse de la pastille avant l'immersion dans le milieu simulateur.

La diminution du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et inversement, son augmentation signifie un gain de masse ou pénétration du milieu simulateur dans les échantillons de PS.

## IV.5.Appareillages et méthodes d'analyse de la migration

### IV.5.1.Spectrométrie d'absorption atomique

La SAA a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons en PS ayant été mis en contact avec les milieux simulateurs considérés à savoir l'huile d'olive brute (HOB) et l'acide acétique à 3% (AAC) ainsi que les pastilles témoins.

#### a) Matériels utilisés :

- Le spectromètre d'absorption atomique utilisé pour l'analyse des métaux lourds 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 5 ml ainsi qu'un four à moufle réglé à 900 °C.

#### b) Mode opératoire :

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [68] :

- Peser une prise d'essai de 0,2 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.

### IV.5.2. Spectroscopie infrarouge à 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 avec un spectromètre **Thermo-Nicolet « Nexus » 670**; les mesures sont effectuées avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  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 IV.3.



**Figure IV.3** : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

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

***Chapitre V***  
***Résultats Et Discussions***

## V.1. Etude préliminaire de la migration globale basée sur la variation de masse des pastilles en PS avant prétrempage

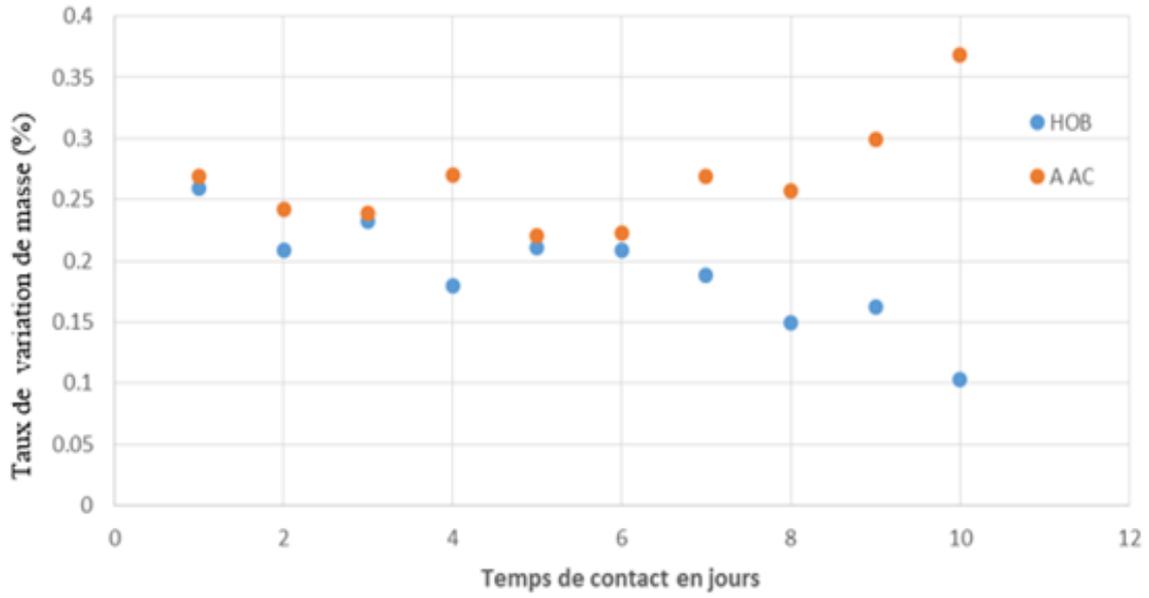
Après chaque prélèvement effectué sur la formulation utilisée, les pastilles en PS sont essuyées puis pesées. L'évolution du taux de variation de masse des pastilles  $[(m_t - m_0)/m_0] \times 100\%$  en fonction du temps de contact (en jours) a été suivie, où  $m_0$  représente la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et  $m_t$  représente la masse de la pastille prélevée au temps  $t$  après essuyage.

Le suivi de l'évolution de ce rapport réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents milieux simulateurs et les pastilles. En effet, s'il y a diminution de ce rapport, il s'agit d'une perte de masse, ce qui s'explique par le passage d'une certaine quantité d'additif du polymère vers le milieu simulateur et s'il y a une augmentation, on parlera dans ce cas d'un gain de masse, ce qui signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans la pastille en PS.

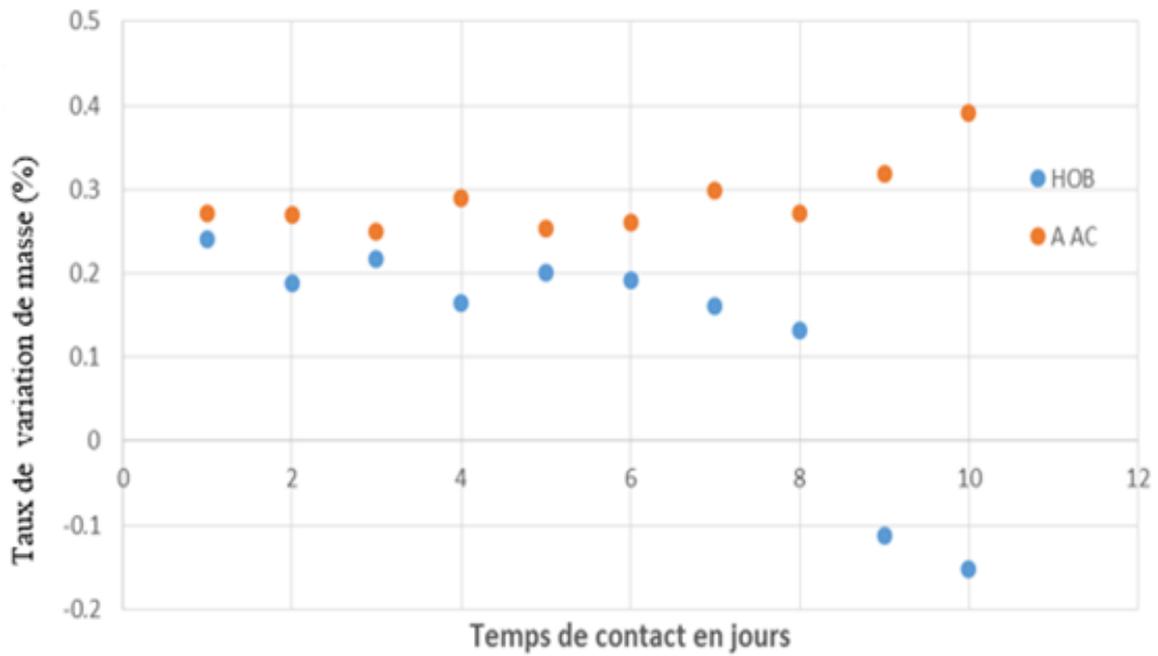
### V.1.1. Effet de la nature du milieu simulateur d'aliment sur la variation de masse des pastilles en PS n'ayant pas subi le prétrempage

La **figure (V.1 a et b)** représente l'influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des pastilles en PS, avec agitation, à des températures différentes (20°C, 40°C) pendant 10 jours de contact.

On peut remarquer à partir de la figure (V.1 a et b) que le taux de variation de masse augmente progressivement pour l'acide acétique, ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit. Dans le cas de l'huile d'olive brute, on observe une diminution progressive du taux de variation de masse jusqu'à prendre des valeurs négatives dans le cas des essais effectués à 40°C, ce qui permet de supposer qu'il y a eu effectivement migration d'une certaine quantité d'additifs des pastilles en PS vers le milieu simulateur.



-a-

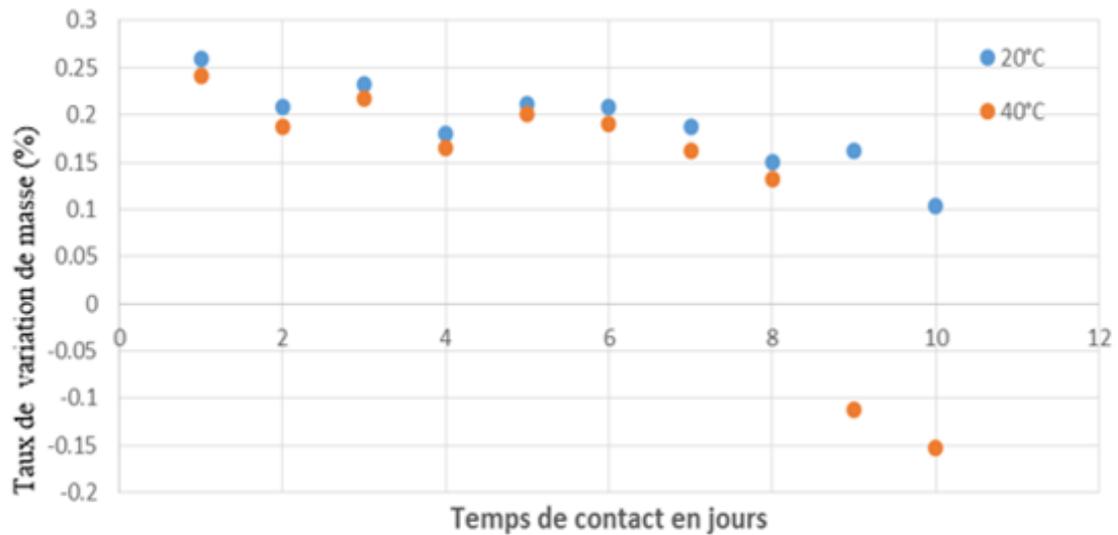


-b-

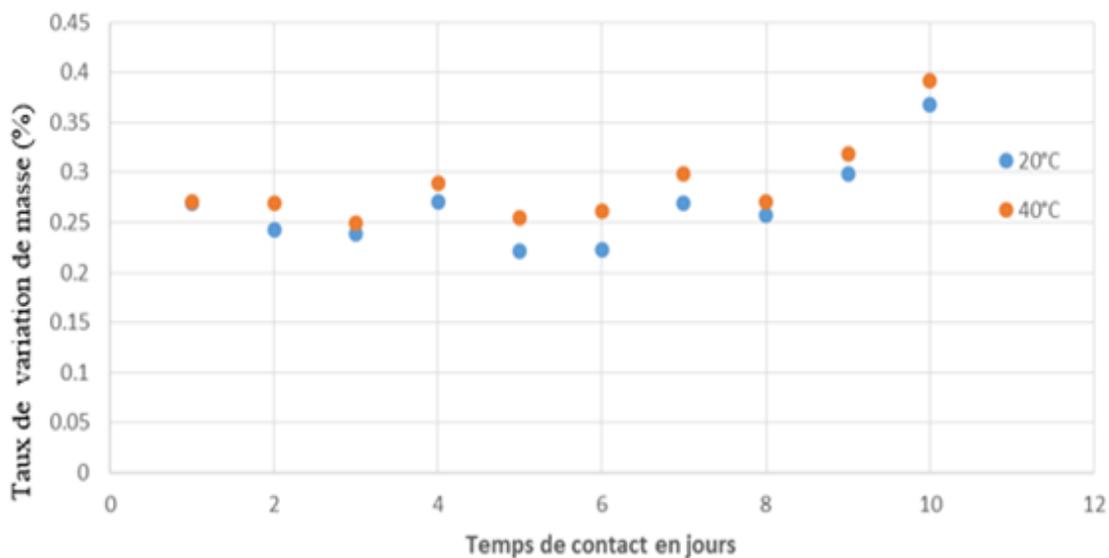
Figures (V.1) : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des pastilles en PS pendant 10 jours avec agitation : a-20°C, b-40°C

### V.1.2- Effet de la de la température sur le taux de variation de masse

La **figure (V.2 a et b)** illustre respectivement l'effet de la température sur le taux de variation de masse des pastilles en PS mises en contact avec les milieux simulateurs d'aliment (acide acétique à 3%, huile d'olive brute) pendant 10 jours avec agitation à 40°C et 20°C.



-a-



-b-

**Figures (V.2) : Influence de la température sur le taux de variation de masse des pastilles en PS pendant 10 jours avec agitation : a- huile d'olive brute, b- acide acétique à 3%**

La cinétique de diminution dans le cas des essais des pastilles mises en contact avec l'HOB ou d'augmentation dans le cas des essais des pastilles mises en contact avec l' A AC est remarquable à 40°C comparativement à celle que l'on observe à 20°C.

Cela confirme que la température constitue un facteur important favorisant les phénomènes d'interaction entre les pastilles et le milieu simulateur.

On peut conclure :

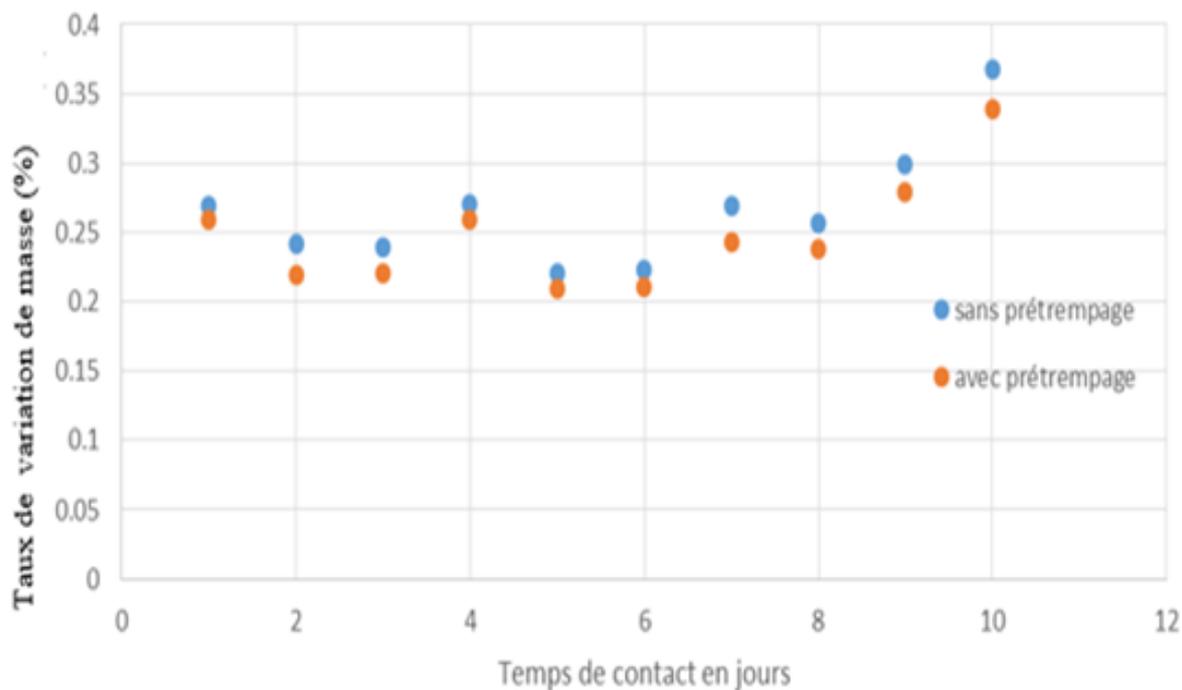
-Cette étude préliminaire a permis de montrer que le suivi du taux de variation de masse des pastilles permet de mettre en évidence la présence ou non d'interaction entre les pastilles et les milieux simulateurs, d'une part, et s'il y a migration des additifs vers le liquide ou pénétration de ce dernier dans le matériau, d'autre part.

-Les taux de variation de masse les plus importants ont été observés lors des essais avec agitation à 40°C.

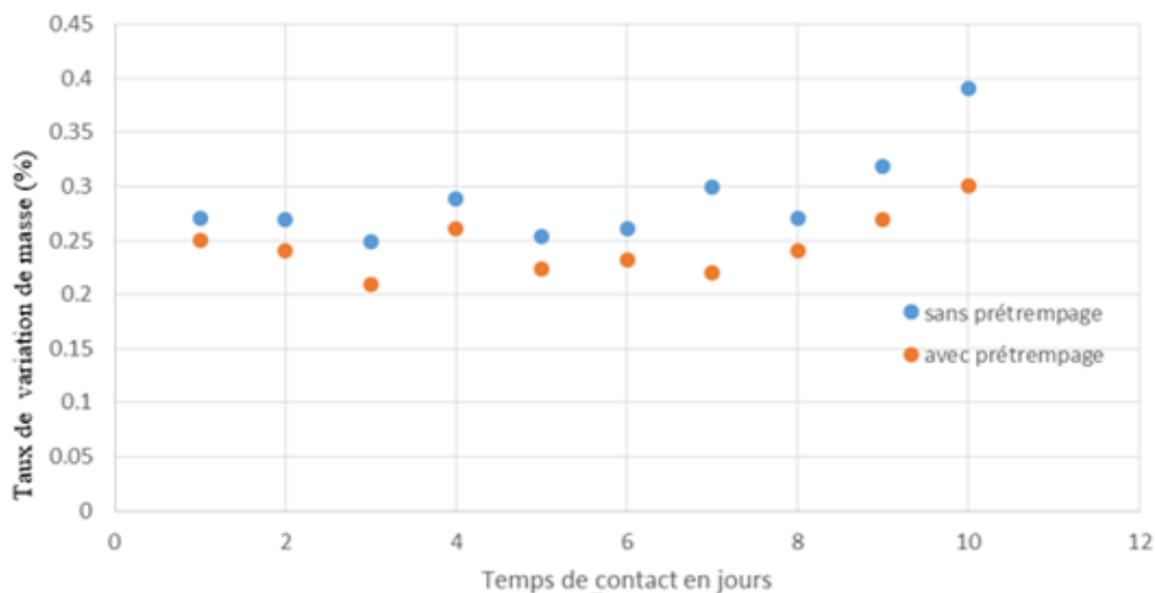
-On a remarqué que la migration est relativement élevée dans l'huile d'olive brute, contrairement à l'acide acétique. Ceci peut s'expliquer par la bonne solubilité du plastifiant dans l'huile d'olive brute, alors que sa solubilité dans l'acide acétique est très faible.

### **V.1.3-Effet du prétrempage sur la variation de masse des pastilles en PS**

Les figures (V.3 a et b), (V.4 a et b) illustrent, respectivement, l'influence du prétrempage sur le taux de variation de masse des éprouvettes à 40°C et 20°C pendant 10 jours de contact dans le cas des deux milieux simulateurs, à savoir : acide acétique à 3% et l'huile d'olive brute.

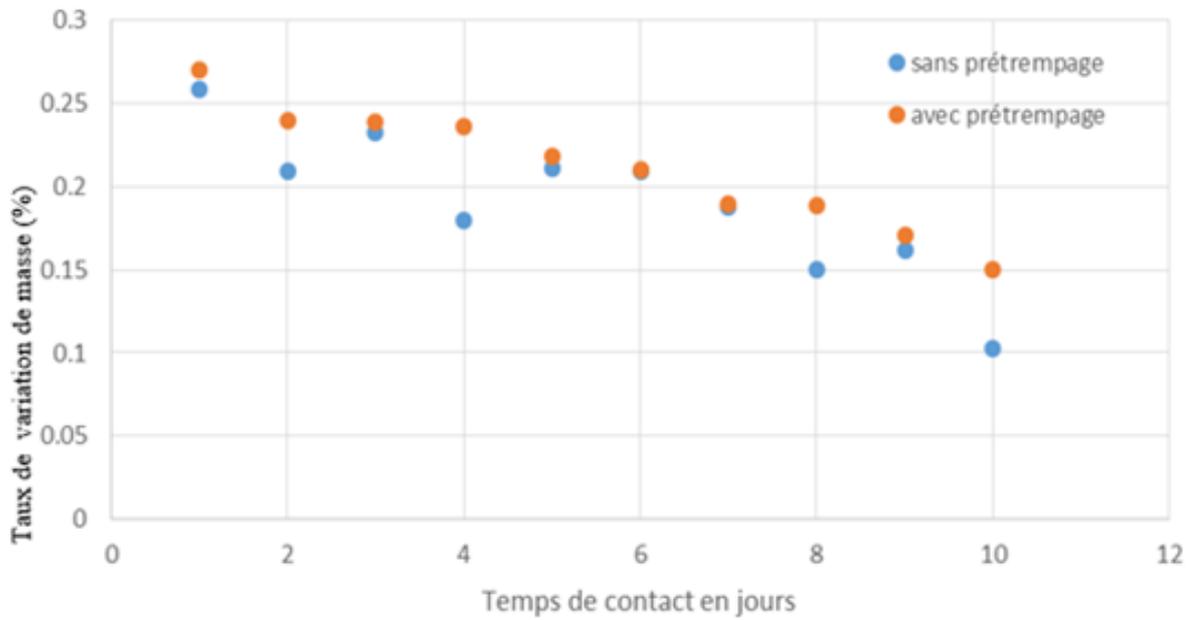


-a-

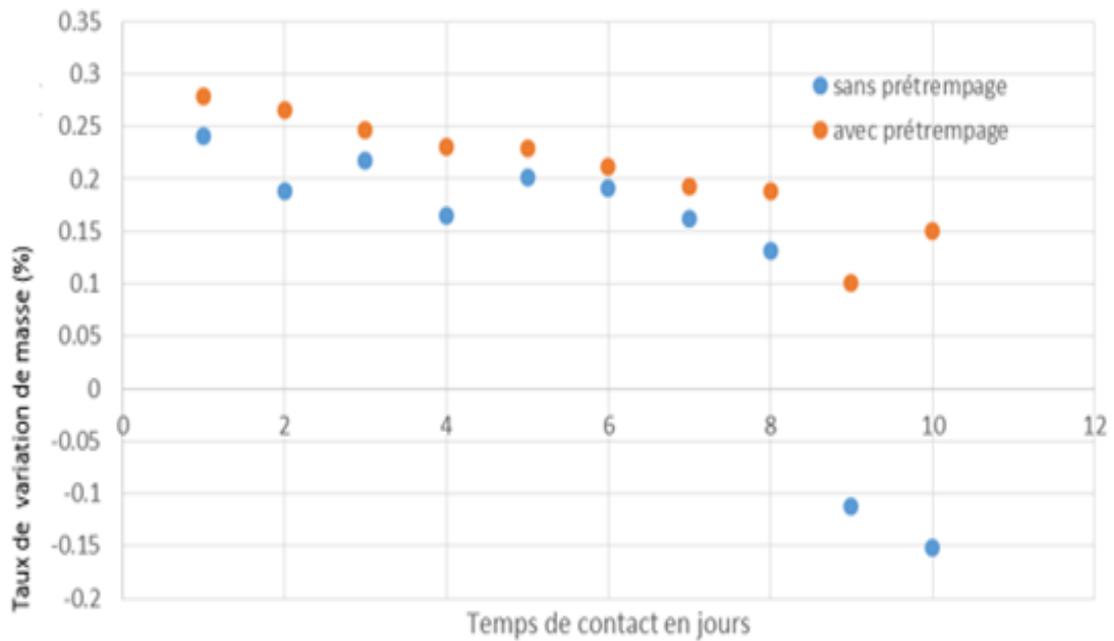


-b-

Figures (V.3) : Influence du prétrempage sur le taux de variation de masse pastilles en PS mises en contact avec l'acide acétique à 3% pendant 10 jours : a-20°C, b-40°C



-a-



-b-

Figures (V.4) : Influence du prétrempage sur le taux de variation de masse des pastilles de PS mises en contact avec l'huile d'olive brute pendant 10 jours : a-20°C, b-40°C

Les graphes ainsi obtenus montrent que le prétrempage influe sur la variation de masse dans les deux milieux simulateurs considérés. En effet, lorsque les échantillons de PS sont prétrempés dans le n-heptane, ce traitement modifie la surface du polymère en changeant le profil de concentration des additifs dans l'éprouvette en PS, ce qui influe sur la quantité migrante.

Dans le cas de la figure (V.4 a et b), un écart notable est observé entre les essais avec et sans prétrempage notamment dans les essais effectués à 40°C.

On peut conclure :

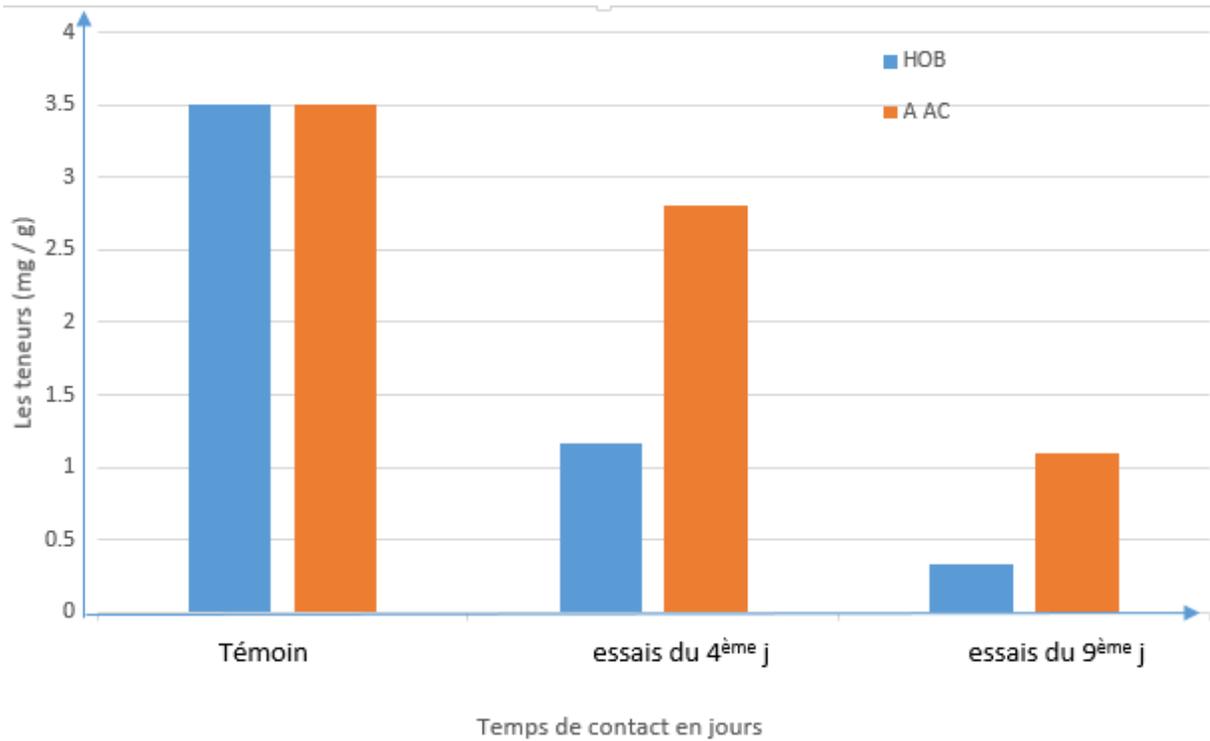
-A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons déduire que le procédé de prétrempage testé est efficace en termes de la diminution de la contamination par les emballages en PS.

## **V.2. Application de la spectrométrie d'absorption atomique**

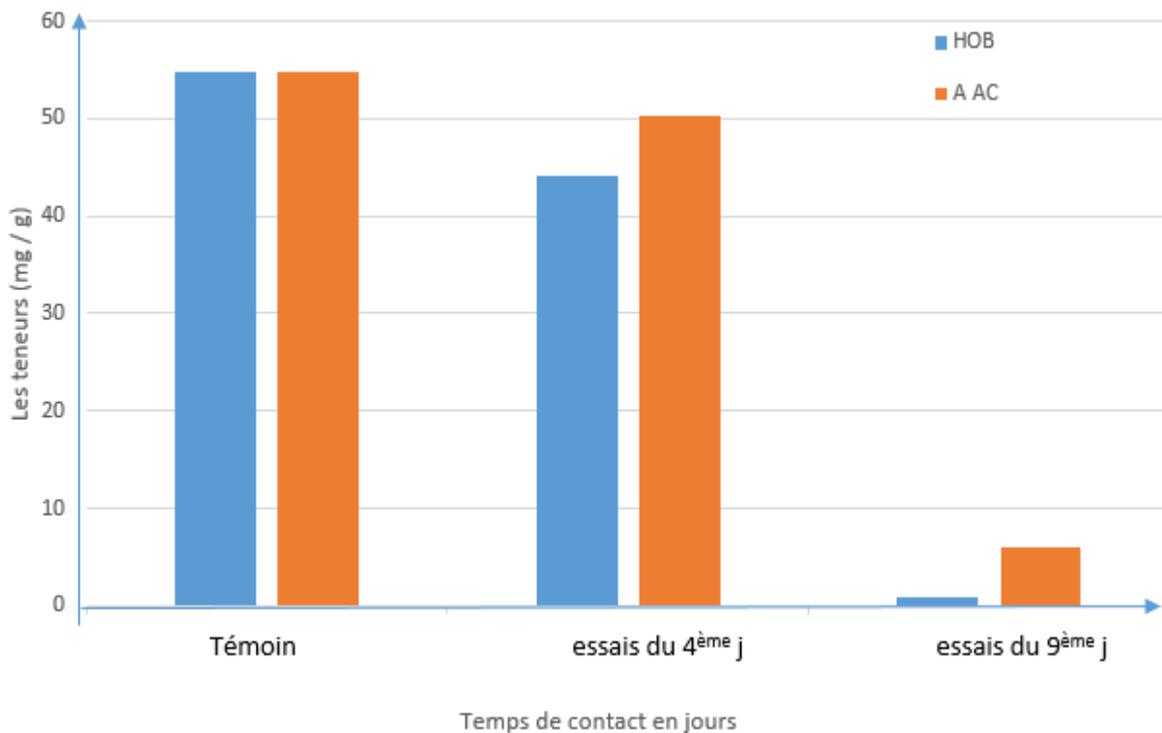
La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est appliquée pour déterminer la teneur en métaux dans les échantillons en PS qui ont été mis en contact avec l'huile d'olive brute et l'acide acétique à 3% à 40°C avec et sans prétrempage et avec agitation pendant 0 jour (témoin), 4<sup>ème</sup> jour et 9<sup>ème</sup> jours des essais de migration. Les éléments dosés sont : le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le cuivre (Cu).

### **V.2.1.Effet de la nature du milieu simulateur d'aliment sur la variation des teneurs en métaux dans les pastilles en PS n'ayant pas subi le prétrempage**

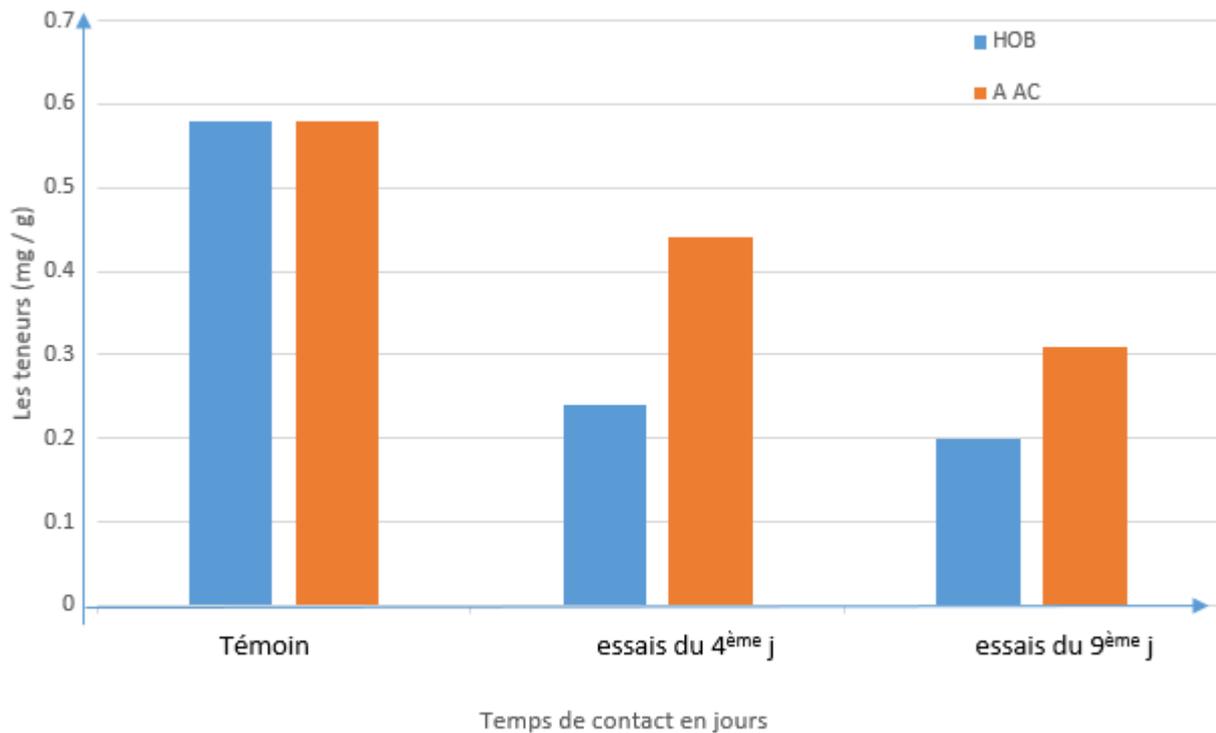
Les figures (V.5, V.6, V.7) représentent les concentrations résiduelles en métaux lourds (Mg, Ca, Cu) présents dans les pastilles en PS dans les deux milieux simulateurs (acide acétique à 3%, huile d'olive brute) utilisés sans prétrempage. Les courbes d'étalonnages des métaux lourds sont données en annexes.



**Figure V.5 :** variation de la teneur en Mg dans les pastilles de PS ayant été en contact avec l’HOB et l’AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.



**Figure V.6 :** variation de la teneur en Ca dans les pastilles de PS ayant été en contact avec l’HOB et l’AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.



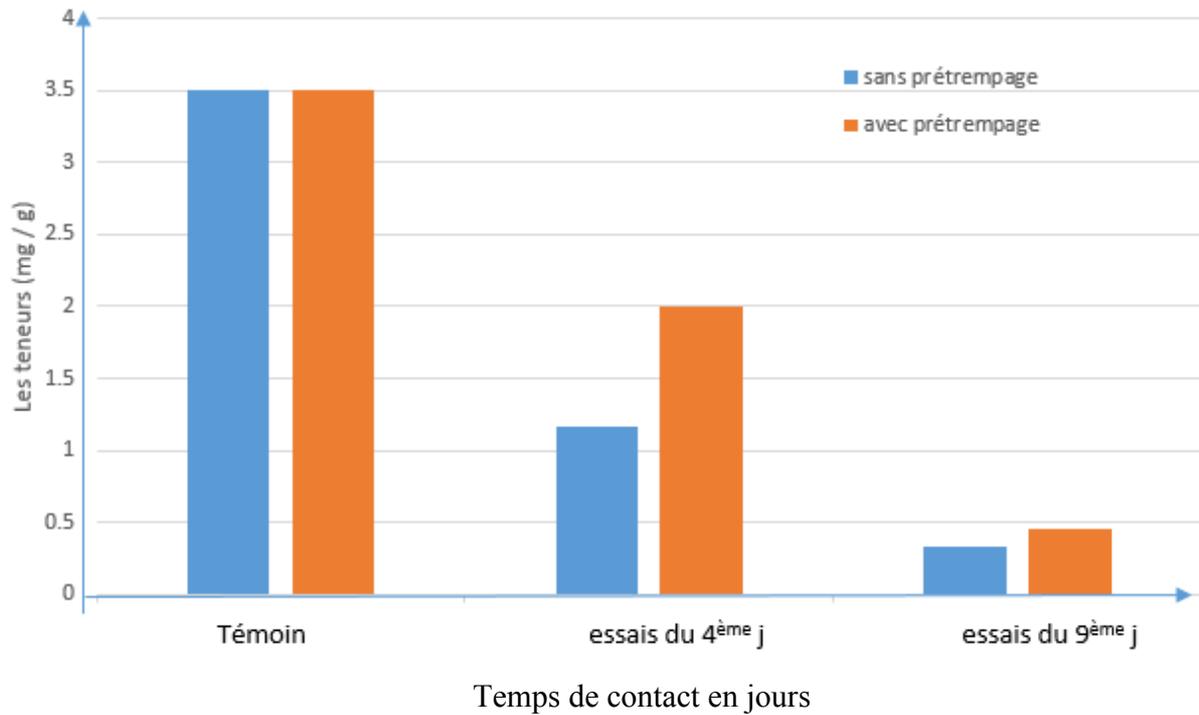
**Figure V.7 :** variation de la teneur en Cu dans les pastilles de PS ayant été en contact avec l’HOB et l’A AC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.

Les histogrammes ainsi tracés dans les trois figures (V.5, V.6, V.7) permettent d’observer que toutes les teneurs en métaux ont diminué en fonction du temps de contact, ce qui signifie qu’une certaine quantité d’additifs les contenant a migré dans les deux milieux simulateurs utilisés.

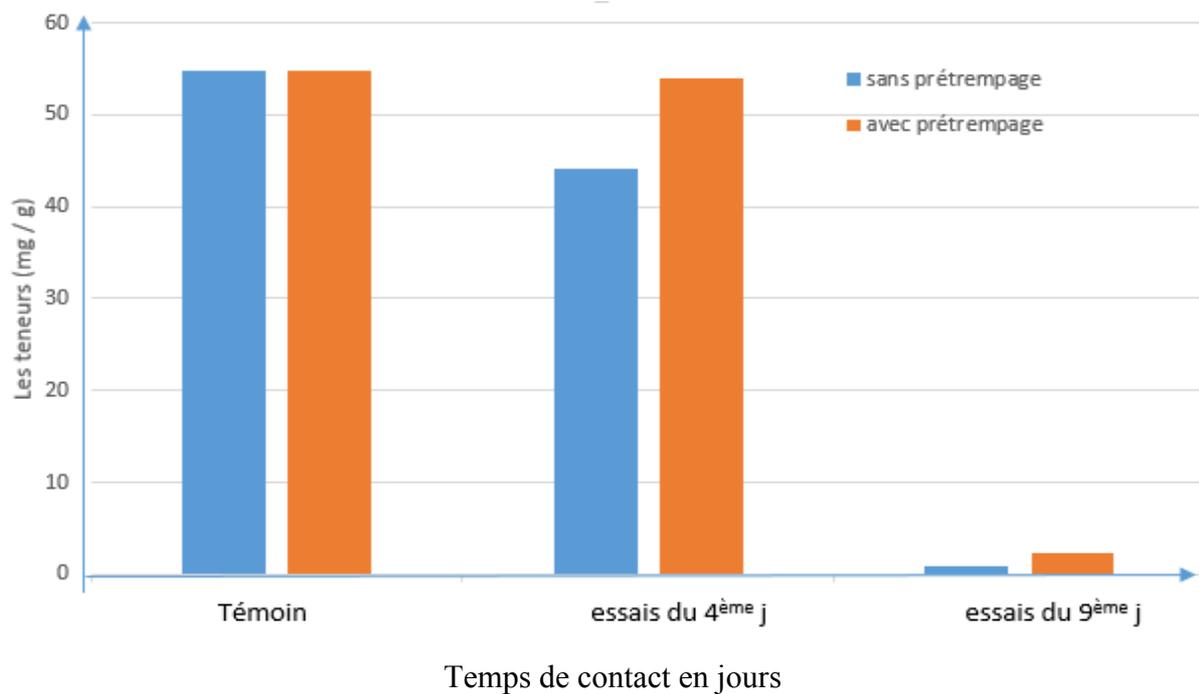
Les quantités en métaux détectées dans le cas de la formulation en contact avec l’acide acétique sont plus élevées comparativement à celle de la formulation en contact avec l’huile d’olive brute ce qui montre l’influence de la nature du milieu simulateur sur le phénomène de migration comme cela a déjà été observé lors des calculs des taux de variation de masse des pastilles .

### V.2.2.Effet de prétrempage sur les pastilles en PS

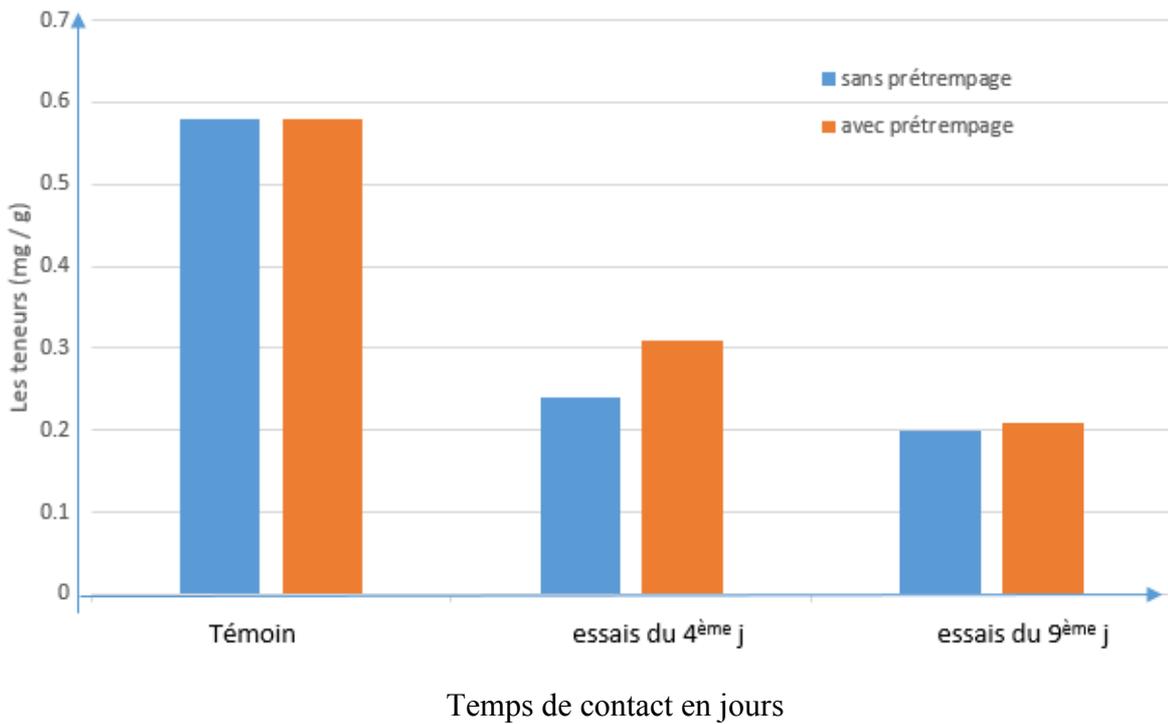
Les figures (V.8 à V.13) représentent les concentrations résiduelles des métaux lourds (Mg, Ca, Cu) présents dans les pastilles de PS dans les deux milieux simulateurs (acide acétique à 3%, huile d’olive brute) utilisés avec prétrempage et sans prétrempage.



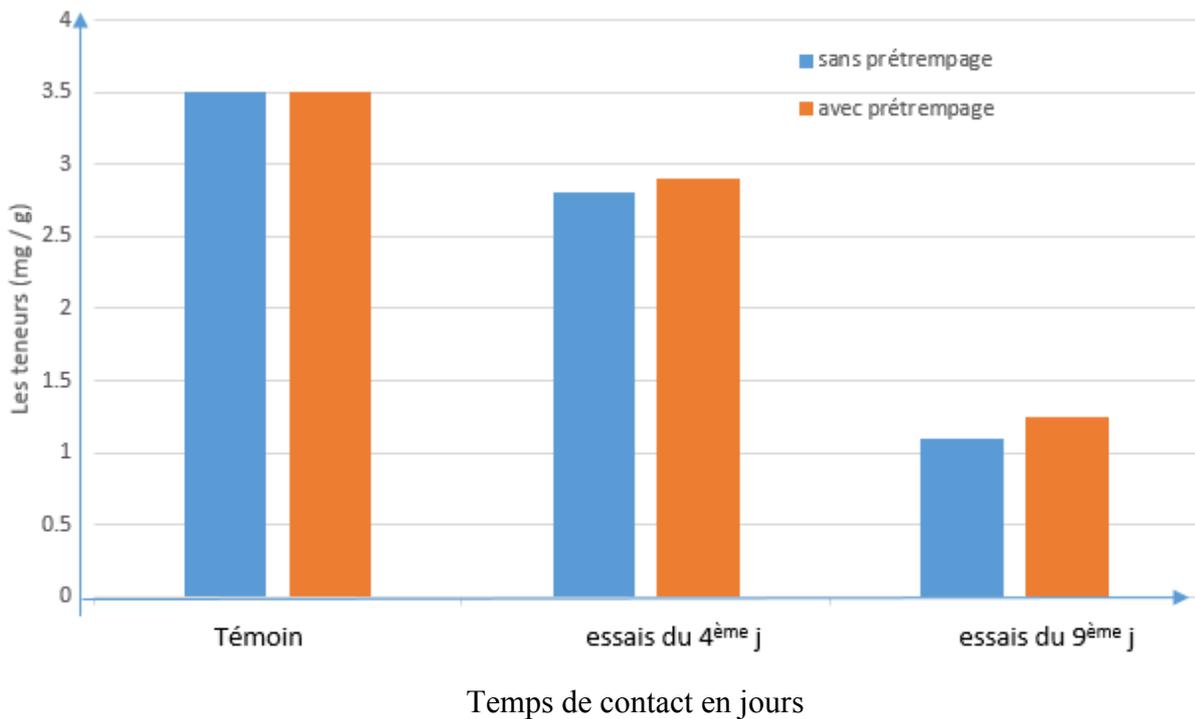
**Figure V.8 :** Variation de la teneur en Mg dans les pastilles en PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l’HOB pendant 10 jours à 40°C avec agitation.



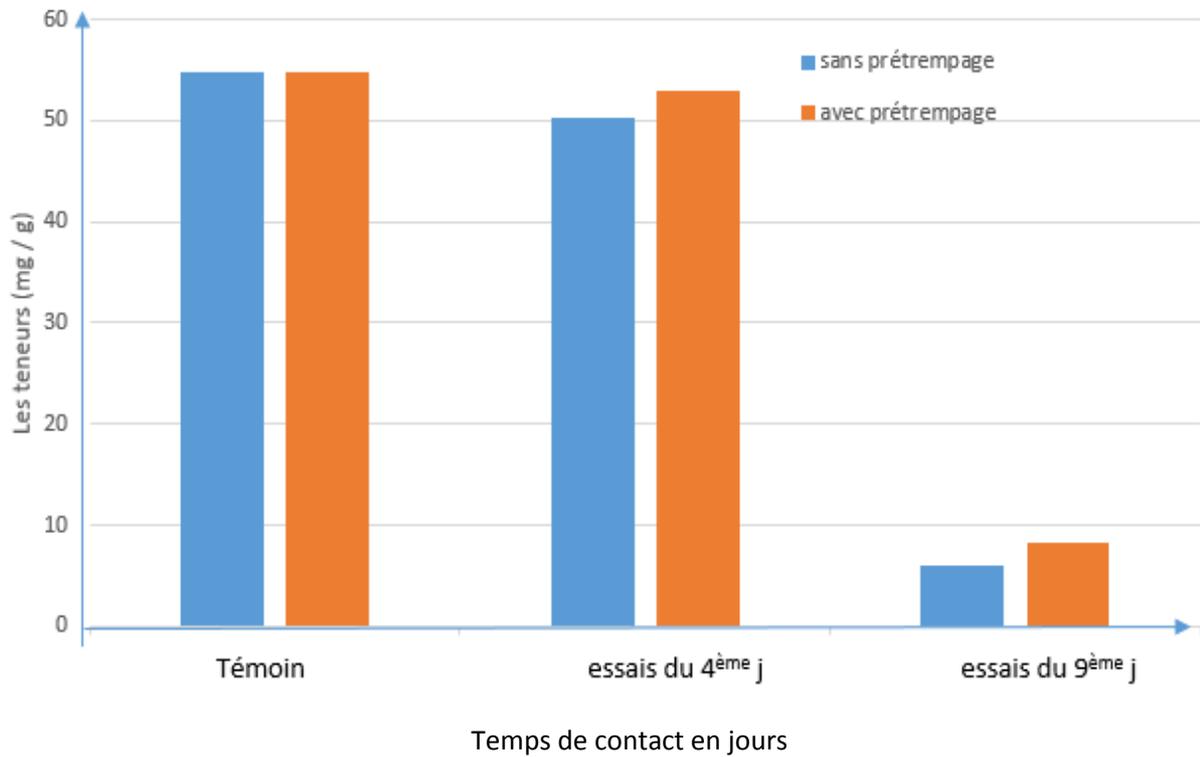
**Figure V.9 :** Variation de la teneur en Ca dans les pastilles de PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l’HOB pendant 10 jours à 40°C avec agitation.



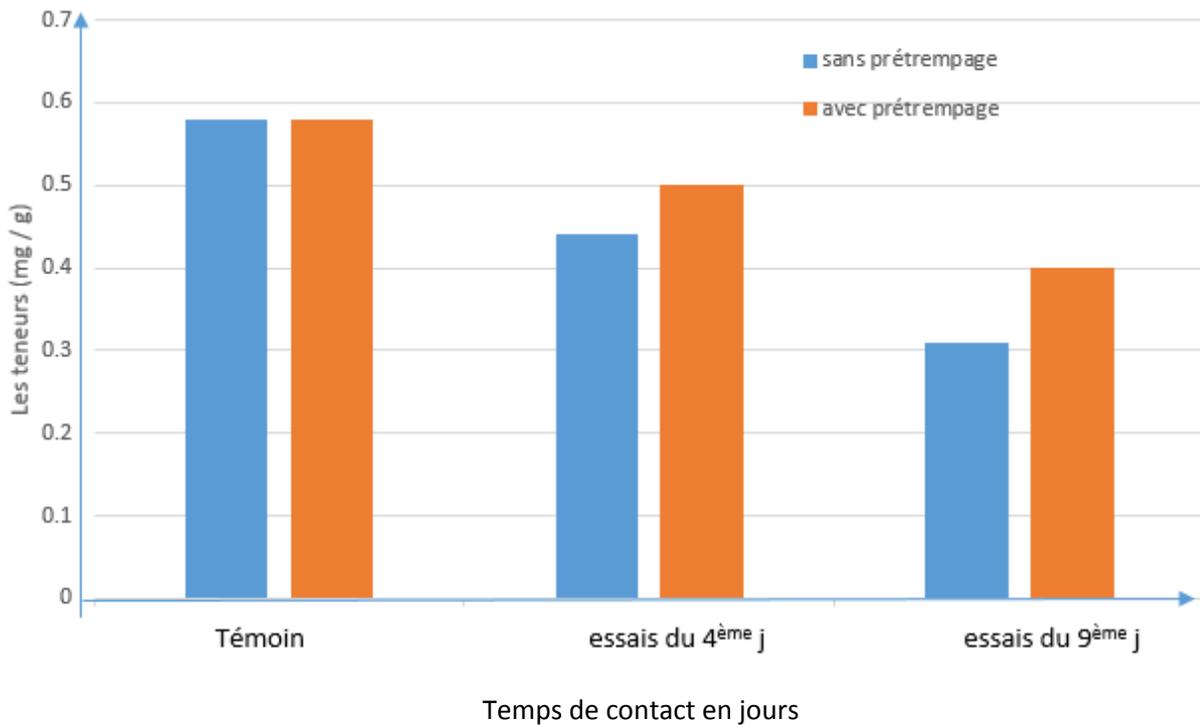
**Figure V.10 :** Variation de la teneur en Cu dans les pastilles en PS avant et après prétrempage mises en contact avec l’HOB pendant 10 jours à 40°C avec agitation.



**Figure.11 :** Variation de la teneur en Mg dans les pastilles de PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l’AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.



**Figure V.12 :** Variation de la teneur en Ca dans les pastilles de PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l’AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.



**Figure V.13 :** Variation de la teneur en Cu dans les pastilles de PS avec et sans prétrempage mises en contact avec l’AAC à 3% pendant 10 jours à 40°C avec agitation.

Les résultats de toutes les figures (V.8 à V.13) permettent d'observer : que les teneurs en métaux mesurées pour les essais avec prétrempage sont supérieures à celles correspondant aux essais sans prétrempage dans les milieux simulateurs (d'huile d'olive brute et l'acide acétique) ce qui explique l'influence du prétrempage sur le phénomène de migration.

On peut conclure :

La comparaison des résultats entre les essais sans prétrempage données par les figures (V.5, V.6, V.7), et les essais avec prétrempage illustrés par les figures (V.8, V.9, V.10, V.11, V.12, V.13), permet de noter que les teneurs en métaux d'une manière générale mesurées dans les échantillons en PS prélevés dans l'huile d'olive brute sont moins élevées que celles mesurées dans l'acide acétique, ce qui montre l'influence de la nature du milieu simulateur. Aussi les essais avec prétrempage ont donné des teneurs résiduelles élevées en métaux comparativement aux essais sans prétrempage, comme cela a déjà été confirmé par les résultats trouvés lors des calculs des taux de variation de masse du PS.

### **V.3. Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'étude des interactions**

#### **V.3.1.Introduction**

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

Le tableau V.1 regroupe l'ensemble des bandes caractéristiques des composants de l'échantillon en PS utilisé au cours de cette étude.

#### **V.3.2. Identification des additifs utilisés dans la formulation du PS**

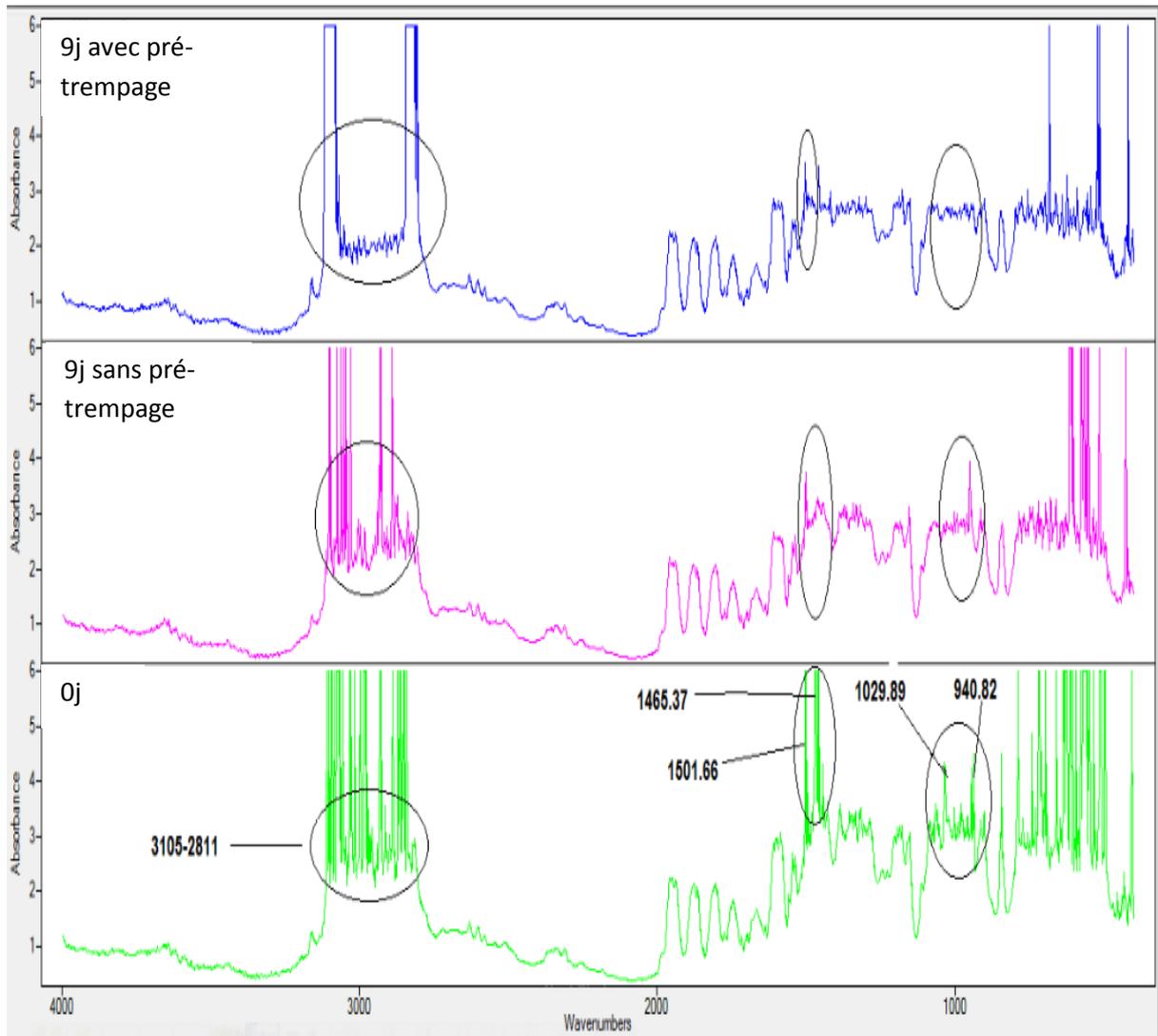
Tableau V.1 : Principaux bandes caractéristiques du PS

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
908,40	Déformation de CH <sub>2</sub>
940.82	Élongation de -C = C- ; élongation O-H (phénol)
1029.89	Elongation -C - OH
1465.37	Élongation de -C = C-
1501.66	complexe Ca, Zn
1492.66	Élongation de -C= C- élongation de la bande C - O, CO <sup>-2</sup>
1644	C = O
1666.61	CH <sub>2</sub> - CH
2811-3105	C - H aromatique

- La bande à 940, 82 cm<sup>-1</sup> est associée au groupe hydroxyle qui est généralement présente dans la structure des antioxydants phénolique.
- La bande ester localisée aux environs de 1029.89 ; 1465.37 ; 1492.66 cm<sup>-1</sup> déjà observée dans les travaux antérieurs [69, 70] ; Serait aussi associée à la présence de plastifiant de la famille des Phtalates et de stabilisant thermique de la famille des huiles époxydées. Généralement le dioctyle phtalate (DOP) et le di (éthyl 2-hexyl) phtalate ainsi que l'huile de soja époxydées sont les additifs les plus utilisés [71], on associe aussi la bande à 1492, 66 cm<sup>-1</sup> la présence de stéarate de zinc et au bicarbonate de calcium.
- Quant aux autres bandes observées à 1644 ; [2811-3105] cm<sup>-1</sup> leur présence est associée aux groupes alkyles qui sont généralement présents dans la structure des différents additifs des polymères (plastifiants, antioxydants, stabilisants, colorants, amorceur ...).

### V.3.3. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive avec et sans prétrempage

La figure V.14 illustre, la superposition des spectres infrarouges des pastilles en PS ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec et sans prétrempage à 40°C pendant **9 jours**, ainsi que l'échantillon témoin (**0 jour**).



**Figures V.14 :** Les spectres infrarouges des pastilles en PS ayant été en contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation : avec prétrempage, et sans prétrempage.

Les spectres ainsi déterminées montrent la diminution de l'absorbance de quelques bandes caractéristiques en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive brute avec et sans prétrempage à savoir les bandes localisées à  $940,82 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1029,89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1465,37 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1501,66 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que les bandes localisées dans la gamme  $2811-3105 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui dénote la migration des additifs à partir des pastilles en PS vers l'HOB.

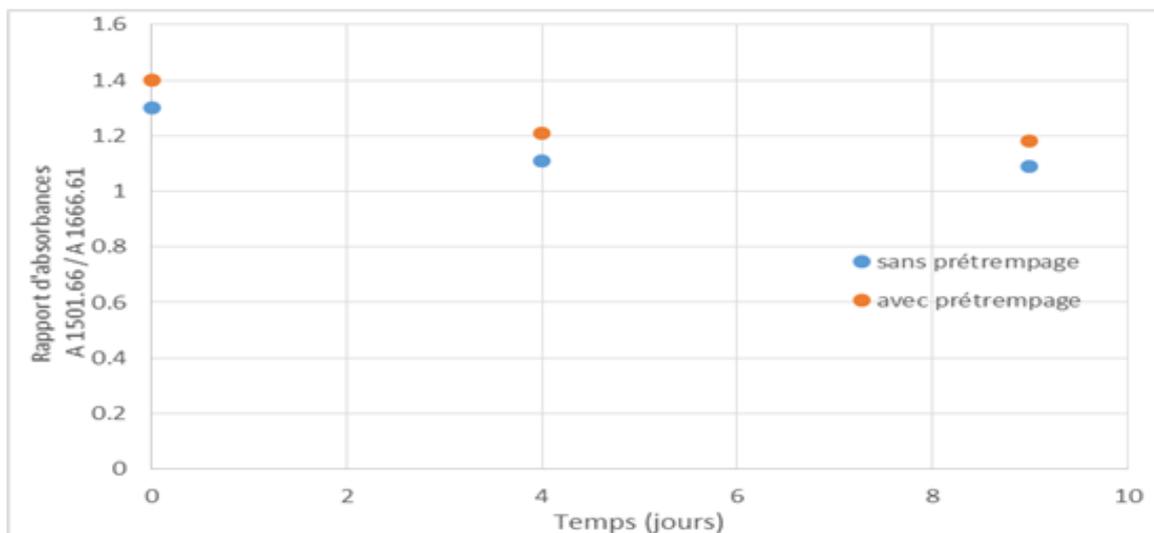
Cette migration est beaucoup plus prononcée dans le cas des pastilles en PS sans prétrempage par rapport aux pastilles en PS ayant subis le prétrempage dans le n-heptane.

Sachant que la bande à  $1666.61 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $\text{CH}_2-\text{CH}$  dans le PS [72], nous avons effectué une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents en calculant les rapports d'absorbances suivants à partir des pastilles obtenus après mise en contact et prélèvement des pastilles au bout de **0 jours, 4 jours, 9 jours** avec et sans prétrempage:

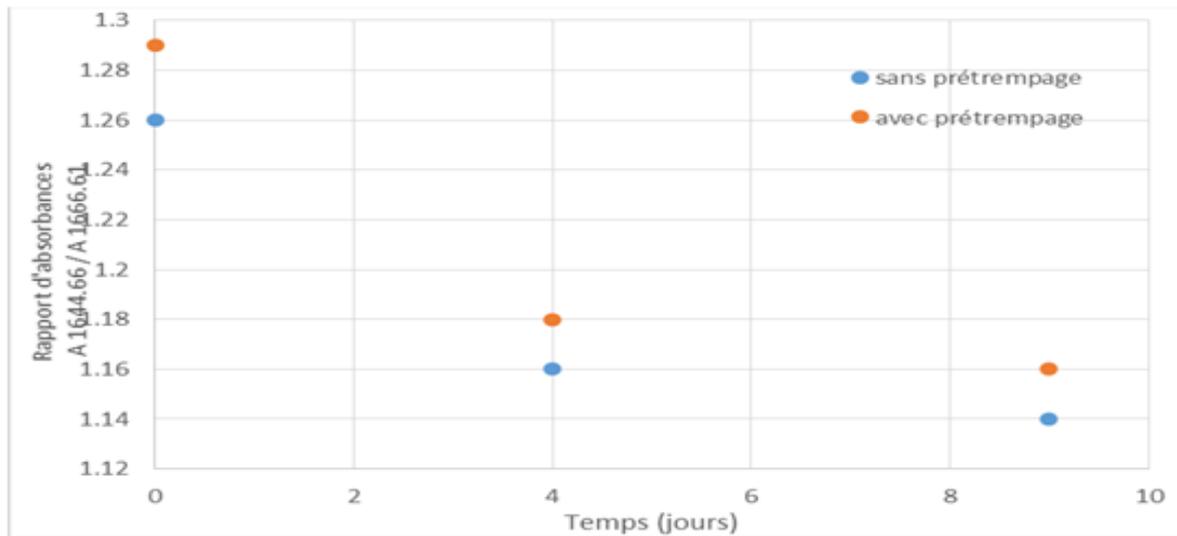
- migration du complexe Ca, Zn :  $A_{1501.66} / A_{1666.61}$

-migration liée au groupe  $\text{C}=\text{O}$  :  $A_{1644} / A_{1666.61}$

**Note : Les spectres (voir l'annexe A.10)**



**Figures V.15 :** Evolution du rapport d'absorbances  $A_{1501.66} / A_{1666.61}$  ( $\text{CH}_2-\text{CH}$ ) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive brute à  $40^\circ\text{C}$ .



**Figures V.16 :** Evolution du rapport d'absorbances A 1644 / A 1666.61 ( $\text{CH}_2\text{-CH}$ ) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive brute à  $40^\circ\text{C}$ .

On remarque à travers ces courbes une diminution des rapports d'absorbances calculés dans le cas des pastilles en PS mises en contact avec l'huile d'olive brute avec et sans prétrempage,

Par ailleurs, ces figures montrent clairement que les valeurs des rapports d'absorbances calculés lors des essais avec pré-trempage, ce qui confirme l'effet du pré-trempage sur le phénomène migratoire.

On peut conclure :

A travers les résultats obtenus par IRTF viennent conforter ceux obtenus dans l'étude de variation de masse ainsi que ceux obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

# *Conclusion générale*

La migration des additifs présents dans les emballages en plastiques peut affecter le milieu au contact. C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail. Pour cela, nous avons étudié un procédé de prétrempage dans le n-heptane afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans le PS.

Deux milieux simulateurs d'aliments ont été choisis à savoir, l'acide acétique à 3%, l'huile d'olive bute (HOB). Les essais ont porté sur 10 jours à 20°C et 40°C avec agitation et avec et sans prétrempage.

L'étude de la migration des additifs a montré l'influence de certains paramètres tels que : le temps de contact la température et la nature des milieux simulateurs d'aliments.

Cette étude a requis l'utilisation de différentes techniques d'analyse, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

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

Cette étude préliminaire a permis de montrer que le taux de variation de masse des éprouvettes permet de mettre en évidence la présence ou non d'interactions entre les éprouvettes et les milieux simulateurs, d'une part, et s'il y a migration des additifs vers le liquide ou pénétration de ce dernier dans le matériau, d'autre part.

On a remarqué dans cette étude que la diminution du taux de migration est favorisée par un temps de prétrempage moyen de l'ordre de 10 minutes, les transferts sont réduits lorsque la température de séchage est élevée (72 °C) et le temps de séchage de l'ordre de 6 minutes.

A la lumière des résultats obtenus dans cette étude, nous pouvons conclure que le procédé de prétrempage testé est efficace en termes de la diminution de la contamination par les emballages en PS.

A travers les résultats obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique, nous pouvons conclure que les migrations les plus élevées des additifs présents ont été déterminées lors des essais sans prétrempage et dans le milieu simulateur gras.

Les résultats obtenus par spectroscopie IRTF ont conforté ceux obtenus dans l'étude de variation de masse ainsi que ceux obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique.

Enfin, cette étude a donc confirmé que le phénomène migratoire a eu lieu et que le prétrempage permet de réduire la migration des additifs contenus dans les éprouvettes de PS.

Comme perspectives à ce travail, on suggère :

1- De faire une analyse par microscope électrique à balayage qui donne la microstructure du polystyrène en trois dimensions.

2- De compléter l'analyse par la SAA en dosant d'autres éléments {fer (Fe), zinc (Zn)}.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

---

- [1] T. Kazazian, M. Henry, A.L.LESQUOY, S.BENBOUALI, H.SAPORTA ; Le cycle de l'emballage (1997).
- [2] A-M.Riquet, « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris (1998).
- [3] C.Bohatier, V.vernat- Rossi, C.bryesse, «caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile », Ind.Alim.Arg, PP849-852, novembre (1995).
- [4] C.Durand, «Généralités sur la perméabilité aux arômes », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 211-215, Avril (1996).
- [5] S.Brun, «les matériaux en contact avec les aliments », édition Lavoisier, TEC & DOC,Paris (1983).
- [6] F.LOX, B.PASCAL, L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, Tech & Doc, pp 57-97, Paris (1989).
- [7] J.L.Audic et al, « Nouvelles approches pour contrôler la migration des additifs dans les emballages à base de PVC », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 951, PP 201-214, (2000).
- [8] J.L.Fugit, J.L.Taverdet, « Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 952, PP 301-312, (2000).
- [9] C.S.Brazel, M.Rhman, "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges", Prog.Polym.Sci 29, PP 1223-1248, (2004).
- [10] N.Gontard, « L'emballage des denrées alimentaires », document de cours, ENSIASIARC, Paris (1998).
- [11] G. Bureau, « L'emballage alimentaire : une évolution sous contrôle »Ind.Alim.Agr, N°4, PP 117-184, avril (1996).
- [12] Petit Robert, «LES EMBALLAGES PLASTIQUES : DE LA FABRICATION A LA VALORISATION», Cercle national du recyclage, Avril (1999).
- [13] «LES EMBALLAGES PLASTIQUES : DE LA FABRICATION A LA VALORISATION», Cercle national du recyclage, Avril (1999).
- [14] M. REYNE ; Les plastiques polymères : transformation et application, édition N°2(1991).
- [15] J.A GAUTIER, P.MALANGEAU ; Chimie analytique organique -pharmaceutique et bromatologique, 19<sup>ème</sup> édition de MASSON et CIE, pp 115-117, (1970).
- [16] M.FONTANILLE, Y.GNANOU, Structure moléculaire des polymères, Technique de l'ingénieur, AM 3037, PP 1-14. (2008)
- [17] C.DUVA, Matières plastiques et environnement : recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception, France : Eds Dunod, Paris 320 p. (2004)

## Références bibliographiques

---

- [18] 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.
- [19] D.Gridaine, «Structure et propriétés des polymères, Licence méthodes et conception avancées», PP 1-36(2009).
- [20] P.VERRIER ; « (Plastifiants) ; technique de l'ingénieur», AM 3232, pp 1-2, (1992).
- [21] M. Reyne ; « Les plastiques dans l'emballage » ; Hermmes, Paris(1992).
- [22] R.FARHI, C.MOREL, J.CHERON, INRS, avec la participation du centre d'étude des matières plastiques ; Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité ; Octobre(2006).
- [23] Dossier CTAC« Guide de l'emballage alimentaire», Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation,2009.
- [24] G.L Roberston, « Food packaging: Principles and Practice” Second Edition, new York 2005.
- [25] T.Noguchi, M.Miyashita, Y.Inagaki et H.Watanabe. (reporté dans article de John Wiley & Sons, Ltd), A New Recycling System for Expanded Polystyrene using a Natural Solvent. Part 1.A New recycling technique, (1997).
- [26] M.Oliver ; Les matières plastiques synthétiques et naturelles ; (2004).
- [27] F.Michel, G.Yves ; Chimie et physicochimie des polymères(2003).
- [28] Plastics in the classroom -France- Présentation des plastiques 2010 ; full France(2010).
- [29] G.BUREAU ; L'emballage des denrées alimentaire de grande consommationInd, Alim, Agr, N°4 pp 185-188 (1996).
- [30] J. GOSSOT ; Les matières plastiques ; bordas ; paris (1977).
- [31] R.FARHI, C.MOREL, J.CHERON, INRS, avec la participation du centre d'étude des matières plastiques ; Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité ; Octobre (2006).
- [32] Rapport annuel du Programme régional océanien de l'environnement, Rapport de l'IFREMER sur le styrène, Fiche Internationale de Sécurité Chimique ; L'écotoxicité du polystyrène ; (2008).
- [33] Philippe HEIM, Olivier de LINARÈS, Laure HYM ; Polystyrène et copolymères de styrène ; technique de l'ingénieur ; AM3340 (2002).
- [34] H.GIBELLO ; Le styrène et ses polymères ; DUNOD ; Paris (1956).
- [35] H .Ferhi ; Le recyclage des déchets en algérie, une filière de gestation, (2013)
- [36] R.Derrache ; Toxicologie et sécurité des aliments ; Edition Tec et Doc ; Paris (1986).
- [37] Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation CTAC ; Guide de l'emballage alimentaire ; (2010).

## Références bibliographiques

---

- [38] L.KONKOL Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia).
- [39] M.G. Sajilata, K. Savitha, R.S. Singhal et V.R. Kanetkar Flavor scalping by food packaging. *Trends in Food Science & Technology* 5(11), 353-356.
- [40] Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach *Journal of Chemical Education* 70(11), 883.
- [41] Évaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 46(2), 59-66.
- [42] Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène, Université de Paris-Est, Paris (France).
- [43] J.L.Audic et al, « Nouvelles approches pour contrôler la migration des additifs dans les emballages à base de PVC », *Ann.Fals.Exp.Chim*, N° 951, PP 201-214, (2000).
- [44] V.Ducruet, A.M.Riquet, A.Feigenbaum, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras », *Ann.Fals.Exp.Chim.*, PP192, N° 936, Paris, (1992).
- [45] O.Vitrac, «Modification des propriétés de surface des matériaux d'emballages par des traitements plasma : Application à l'étude des transferts aux interfaces Emballage-Aliment », *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 89, PP 327-338 (1998).
- [46] A.L.Dostal, R.P.Weaver, « Transfert of Di (2-Ethylhexyl) phthalate through Rat Milk composition and the mammary Gland », *Toxicol.Appl.Pharmacol*, 91, 3, PP 315-325, (1987).
- [47] M.Davidson, et A.L. Branen<<Chapter 21 Food Contact Materials>>, pp. 733-773.
- [48] Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography* an 882, 255-270.
- [49] N.SOUEHAL ; <<photographie de l'acétate de vinyle sur les films de PEBD : synthèse et caractérisation>> Mémoire de magister en chimie, université de belina, 2006
- [50] S. BROUILLET., J. L. FUGIT. « Solutions to reduce release behaviour of plasticizer out of PVC made equipments binary blends of plasticizers and thermal treatment ». *Polymer Bulletin*, 2009, 62, 6, PP (843-854).
- [51] C. D. PAPANAYIDES. « Flexible Poly (vinyl chloride) sheets: Interrelation between Ultra-Violet irradiation and plasticizer migration into alcohols ». *Polymer*, 1986, 27, 12, PP (1967-1970).
- [52] M. T. KHORASANI., H. MIRZADEH. « Effect of oxygen plasma treatment on Surface charge and wettability of PVC blood bag in vitro assay ». *Radiation Physics and*

## Références bibliographiques

---

Chemistry, 2007, 76, 6, PP (1011-1016).

[53] J.M.Vergnaud, "Liquid transport process in polymeric materials. Modelling and industrial applications", Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey, (1991).

[54] J.L.Fugit, J.L.Taverdet, « Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 952, PP 301-312, (2000).

[55] René Karthäuser, « Les besoins de recherche sur les emballages alimentaire », INRA Reims, novembre 2005

[56] L.Castle, J. Mercer, J.Gilbert, « Migration from plasticized films into foods. 4. Use of polymeric plasticizers and lower levels of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer in PVC films to reduce migration into foods », Food additives and contaminants, (2000).

[57] M.Rahman, C.S. Brazel, « The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research to meet new challenges », Prog.Polym.Sci 29, PP 1223-1248, (2004).

[58] S.Brouillet, J.Fugit, « Solutions to reduce release behavior of plasticizers out of PVC made equipments: binary blends of plasticizers and thermal treatment », (2009).

[59] E. DARQUE-CERETTI, E. FELDER., J. M. HAUDIN. « Etude et analyse des surfaces de polymères ». Techniques de l'Ingénieur, 2003, AM 3 279, PP (1-22).

[60] BERNARD LEGUBE, NICOLE MERLET, COLL ; << L'analyse de l'eau >> 9<sup>ème</sup> édition Dunod (2009).

[61] Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne ; << Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation >> ;(2003).

[62] J.Vandegans, A.M.DeKersabiec, <<Spectrométrie d'absorption atomique, Techniques de l'ingénieur>>, P2825, PP1-20, (1999).

[63] T.TEISSIER, N.MADET ; << Spectrophotomètre infrarouge >> ; paris (2003/2004).

[64] A. ELHAJJ, S. ZAYDOUN ; << La spectroscopie infrarouge >> ; M9 Sciences Analytiques PP5-23, (2010).

[65] R.M. SILVERSTIEN, fx. WEBSTER; << Spectrometric identification of organic compounds >>; Edition 6, P. cm, New York, (1998).

[66] D.ATEK ; Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée ; mémoire de magister, école nationale polytechnique, (2002).

[67] M.O. BOUSSOUM, <<Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle>>, pp42, 2007

## Références bibliographiques

---

- [68] H.J.Vandenburg, A.Clifford, "Analytical Extraction of Additives from polymers",Analyst, 122: PP 101R-115R, (1997).
- [69] M.O.BOUSSOUM, D ATEK, N. BELHANACHE- BENSEMRA; << Interactions between poly (vinyl chloride) stabilized with expoxidized sunflower oil and food simulant >>; polym degrade.stab. vol 91,pp579-584,(2006).
- [70] D ATEK, N. BELHANACHE- BENSEMRA; << FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride >>; Eur. Polym. J, Vol 41, pp707 -714, (2005).
- [71] M.REYNE ; << les plastiques >> ; edition hermes, pp34-66, Paris, (1991).
- [72] Norme internationale ISO 3961-1979, «Détermination de l'indice d'iode des corps gras ».

# ***ANNEXES***

## 1- Les tableaux de la variation de masse

### 1.1-Avant pré-trempage

**Annexe A.1 :** Tableau du taux de variation de masse des pastilles dans les deux milieux simulateurs considérées avec agitation à 20°C en fonction du temps en contact.

Temps de contact en jours	Acide acétique à 3% AAC	Huile d'olive brute HOB
1	0.25	0.269
2	0.259	0.239
3	0.261	0.233
4	0.27	0.231
5	0.274	0.211
6	0.28	0.209
7	0.29	0.188
8	0.297	0.18
9	0.3	0.162
10	0.308	0.143

**Annexe A.2 :** Tableau du taux de variation de masse des pastilles dans les deux milieux simulateurs considérées avec agitation à 40°C en fonction du temps en contact.

Temps de contact en jours	Acide acétique à 3% AAC	Huile d'olive brute HOB
1	0.268	0.251
2	0.269	0.231
3	0.274	0.222
4	0.279	0.221
5	0.284	0.209
6	0.291	0.199
7	0.299	0.179
8	0.301	0.172
9	0.309	0.152
10	0.311	-0.152

## 1.2-Après prétrempage

**Annexe A.3 :** Tableau du taux de variation de masse des pastilles dans les deux milieux simulateurs considérées avec agitation à 20°C en fonction du temps en contact.

Temps de contact en jours	Acide acétique à 3% AAC	Huile d'olive brute HOB
1	0.23	0.27
2	0.239	0.24
3	0.244	0.239
4	0.261	0.236
5	0.269	0.218
6	0.27	0.21
7	0.283	0.19
8	0.288	0.189
9	0.291	0.171
10	0.3	0.15

**Annexe A.4 :** Tableau du taux de variation de masse des pastilles dans les deux milieux simulateurs considérées avec agitation à 40°C en fonction du temps en contact.

Temps de contact en jours	Acide acétique à 3% AAC	Huile d'olive brute HOB
1	0.26	0.279
2	0.262	0.265
3	0.269	0.247
4	0.27	0.23
5	0.275	0.229
6	0.282	0.211
7	0.29	0.192
8	0.291	0.189
9	0.299	0.179
10	0.3	-0.17

## 2-Les résultats de SAA

### **Annexe A.5** : Teneurs des métaux lourds dans les pastilles de PS avant pré-trempage

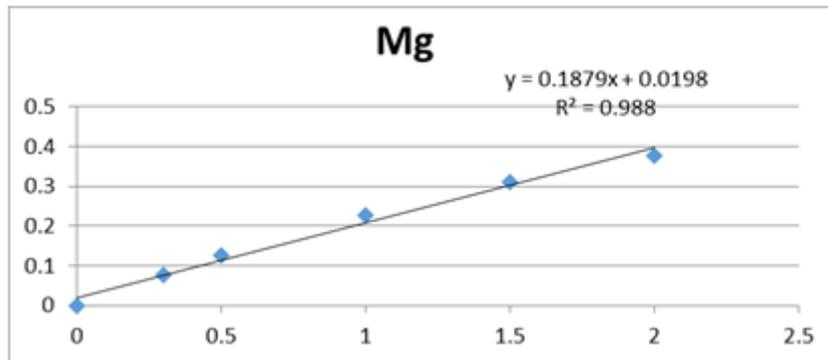
Teneurs (mg/g)	Sans pré-trempage					
	HOB			A AC		
Temps (jours)	Mg	Ca	Cu	Mg	Ca	Cu
0	3.50	54.76	0.58	3.50	54.76	0.58
4	1.17	44.23	0.24	2.80	50.32	0.44
9	0.33	0.98	0.20	1.10	5.98	0.31

### **Annexe A.6** : Teneurs des métaux lourds dans les pastilles de PS après pré-trempage

Teneurs (mg/l)	Avec pré-trempage					
	HOB			A AC		
Temps (jours)	Mg	Ca	Cu	Mg	Ca	Cu
0	3.50	54.76	0.58	3.50	54.76	0.58
4	2	53.97	0.31	2.90	52.89	0.50
9	0.45	2.4	0.21	1.25	8.23	0.40

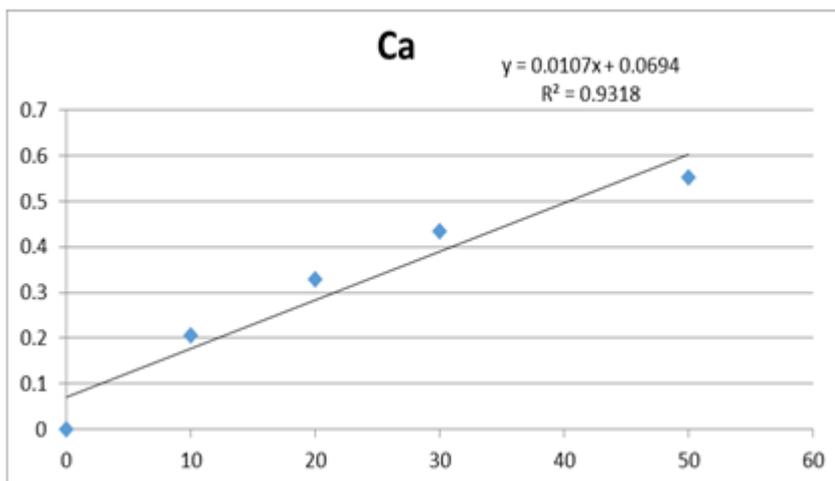
### 3-Les courbes d'étalonnage

#### Annexe A.7 : pour le Mg

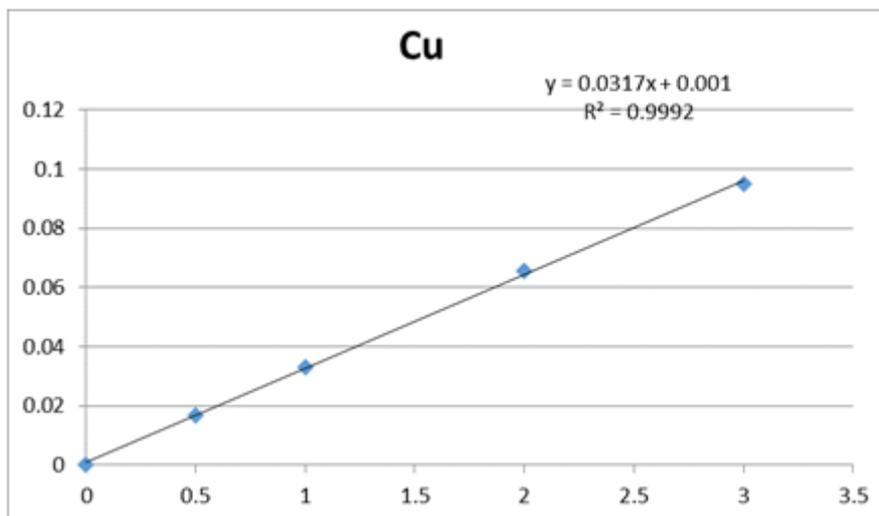


Abs	C (mg/l)
0	0
0.0768	0.3
0.1242	0.5
0.2271	1
0.3089	1.5
0.3779	2

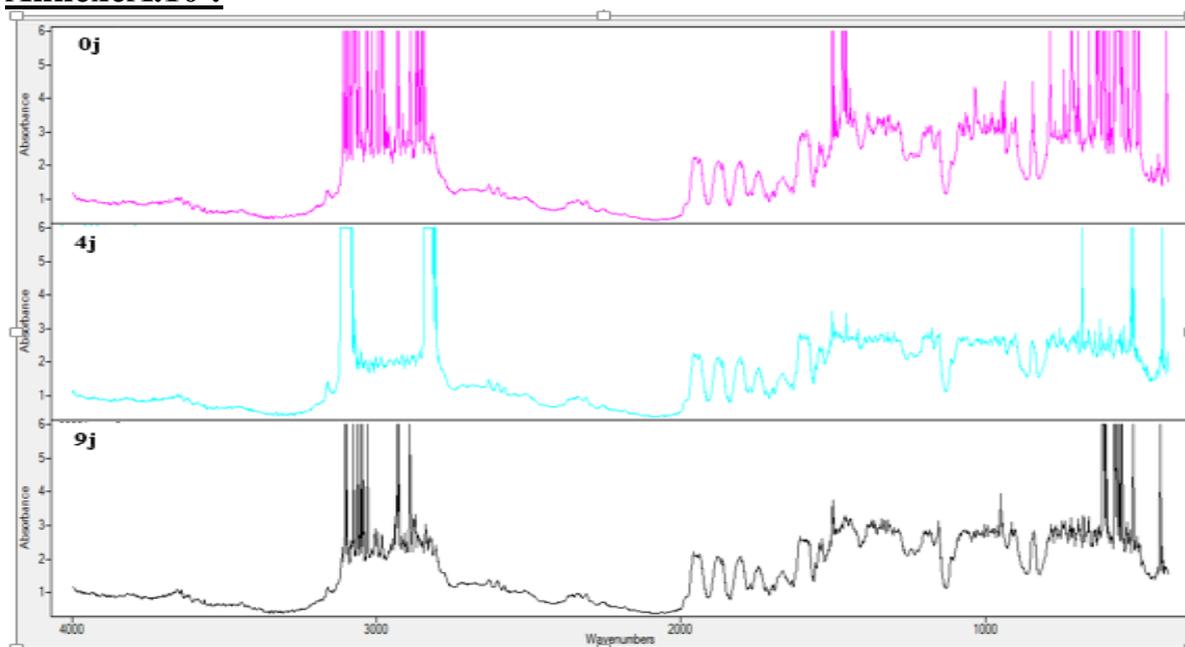
#### Annexe A.8 : pour le Ca



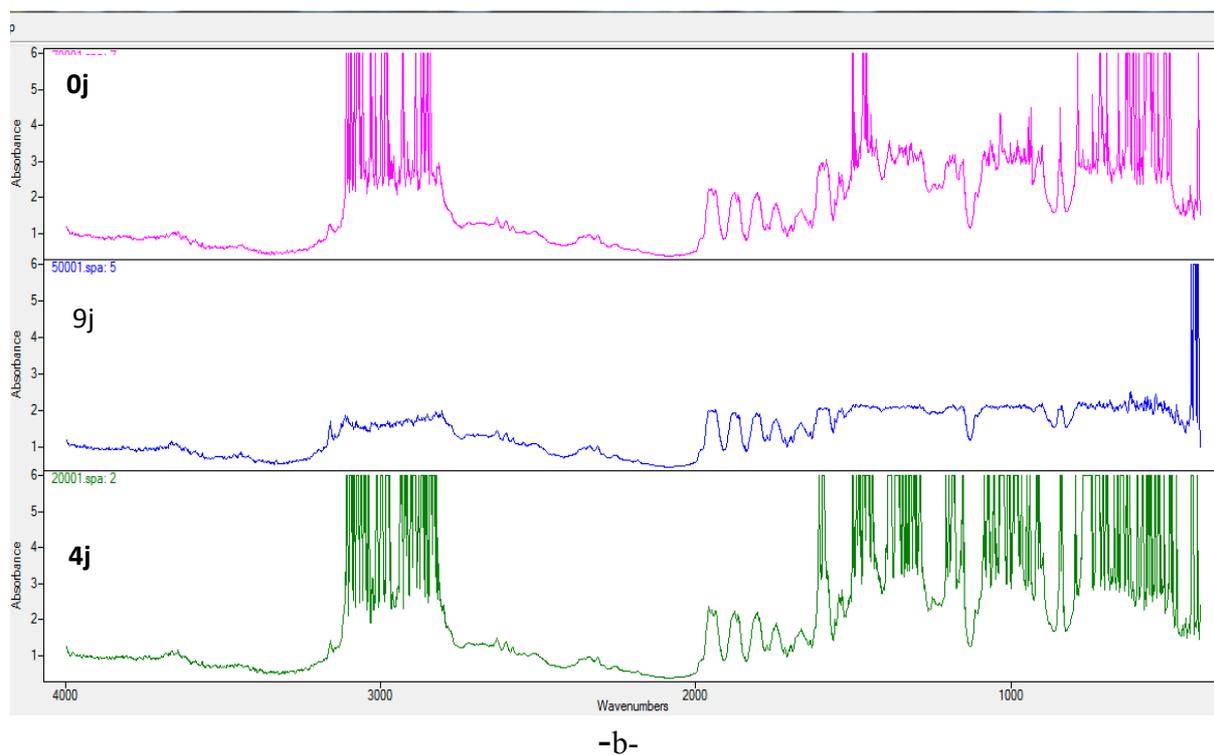
Abs	C (mg/l)
0	0
0.2066	10
0.3291	20
0.4332	30
0.5525	50

**Annexe A.9 : pour le Cu**

Abs	C (mg/l)
0	0
0.0169	0.5
0.0332	1
0.0657	2
0.0948	3
0.1573	5

**4-Les spectres de polystyrène****Annexe A.10 :**

-a-



**Figure V.14 :** Les spectres infrarouges des pastilles en PS ayant été en contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation : a- avec prétrempage, b- sans prétrempage

## **RESUME**

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier un procédé de prétrempage dans le n-heptane afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans le polystyrène (PS).

Des essais de migration sont effectués à 40 °C et 20 °C avec agitation dans deux milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute et l'acide acétique à 3%.

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PS ainsi qu'à l'aide de deux techniques d'analyse : infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

**Mots clés :** PS, migration, procédé de prétrempage, huile d'olive brute, SAA, IRTF.

## **ABSTRACT**

The aim of this work is to study and to optimize a process of steeping in the n-heptane, used for reducing the migration of additives contained initially in the polystyrene PS.

Tests of migration were carried out at 40 °C with agitation in two simulators mediums of food, namely, the raw olive oil and the acetic acid to 3%.

The analysis of the migration phenomenon was based on the preliminary study of PS samples mass variations and with the use of two analysis techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (IRTF), atomic absorption spectrometry (AAS).

**Key words:** PS, migration, process of steeping, the raw olive oil, AAS, IRTF.

## **ملخص**

يدخل عملنا هذا في دراسة وإيجاد الطريقة المثلى للغمس الأولي في سائل هيببتان وهذا من أجل تقليص نزوح الإضافات الموجودة بداية في مادة البوليسترين.

أجريت تجارب النزوح مع الرج عند درجة حرارة 20 مئوية و40 مئوية في وسطين محاكين للأغذية هما زيت الزيتون والحمض المميّه بنسبة 3 بالمئة.

تحليل ظاهرة النزوح تم على أساس دراسة أولية، معتمدة على تغيير كتلة قريصات البوليسترين، باستعمال تقنيتان للتحليل وهما التحليل الطيفي الذري والتحليل الطيفي لأشعة ما تحت حمراء.

**الكلمات الافتتاحية:** البوليسترين، النزوح، الغمس، زيت الزيتون، التحليل الطيفي الذري والتحليل الطيفي لأشعة ما تحت حمراء