

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



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Doctorale Sciences de l'Eau et Développement Durable
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

***Etude des interactions emballage alimentaire à
base de PEBD- Laitages***

Présenté par :

Melle. BENABBI Sihem

Ingénieur d'État en Génie des Procédés. Option : Génie de l'Environnement

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER** en **Sciences
et Techniques de l'Environnement**

Soutenu le 17/02/2011 devant le jury suivant :

Président	Mr. R. KERBACHI	Professeur	ENP
Directrice	Mme. N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineurs	Mme. D. HARIK	Professeur	ENP
	Mr. T. AHMED ZAID	Professeur	ENP
	Mr. A. CHERGUI	Maître de conférences	ENP
Invités	Mme. N. MENASRIA	Chef de département	TRANSPOLYMERE
	Mr. K. KRIM	Chef de département	LFB

2010/2011

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

ملخص:

تتضمن هذه الدراسة التفاعلات ما بين أغلفة الحليب و اللبن المبستر في أكياس مستعملة من البولي اثلين المنخفض الكثافة (PEBD). لهذا الغرض محاولات قد أجريت من اجل دراسة التفاعل ما بين البولي اثلين المنخفض الكثافة و المنتج من قبل شركة FILALI المتواجدة في واد السمار مع الماء المقطر و حمض الاسيتيك لمدة 12 يوم على درجة حرارة 20 °م.

علما بان الحليب يمثل غذاء غني و معقد من حيث البنية الكيميائية فان دراسات التفاعلات قد أجريت أيضا بين الحليب و اللبن مع غلافهم التجاري (أكياس من PEBD) وحفظهم في درجة 4°م لمدة 16 يوما. المحاولات الأخيرة تتمثل في دراسة التفاعلات بين PEBD و الحليب مع الكازيين المضافة لمدة 5 أيام على 25°م. اتخذت العينات من البولي اثلين منخفض الكثافة و تم تحليلها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء (IRTF) و تحليل الامتصاص الذري (SAA) وكذلك التحليلات الفيزيائية و الكيميائية للحليب و اللبن المتمثلة في درجة الحموضة و نسبة الدهون و pH. كل النتائج المتحصل عليها مدلة على انه هناك هجرة المضافات المحتوية في البولي اثلين المنخفض الكثافة نحو كل السوائل المستعملة في هذه الدراسة و هناك أيضا اختراق الماء و مركبات الحليب داخل بلاستيك PEBD.

مفاتيح الكلمات: البولي اثلين المنخفض الكثافة - أغلفة الحليب- التحليلات الفيزيائية و الكيميائية-IRTF-SAA.

Résumé

Cette étude porte sur les interactions emballage alimentaire- laitages concernant le lait et le lait fermenté pasteurisés commercialisés dans des sachets en PEBD. Pour cela, trois étapes ont été considérées. La première a consisté à effectuer des essais d'interaction entre les films en PEBD et les liquides simulateurs, à savoir l'eau distillée et l'acide acétique à 3% en volume, sur une période de 12 jours à $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Sachant que le lait constitue un aliment très riche et très complexe dans sa structure chimique et microbiologique, la deuxième partie a consisté à étudier des interactions entre le lait et le lait fermenté et leur emballage commercial (sacherie en PEBD) dans les conditions réelles de conservation (4°C pendant 16 jours).

Enfin, la dernière étape a consisté à étudier l'influence de la caséine du lait sur la migration des minéraux. L'essai a été réalisé pendant 5 jours à température ambiante ($25-30^{\circ}\text{C}$).

Les éprouvettes prélevées ont été analysées par différentes méthodes analytiques, à savoir les spectroscopies IRTF, UV/Visible et SAA. Un essai mécanique de traction a également été effectué sur les éprouvettes prélevées lors du contact dans les conditions réelles.

Le suivi des paramètres physico-chimiques du lait et du lait fermenté, à savoir le pH, l'acidité titrable, la matière grasse et l'extrait sec total en fonction du temps a été effectué.

Les résultats obtenus ont montré que des interactions ont bien eu lieu, et cela, dans les trois cas considérés.

Mots clés : PEBD, emballage plastique, laitage, additifs, migration, IRTF, SAA, UV/Visible, paramètres physico-chimiques.

Abstract

This study is about interactions between PEBD food packing and dairy products concerning milk and milk fermented pasteurized merchandised in satchels in PEBD.

For this purpose, tests of interactions have been done on the contact of the polymer in PEBD manufactured by the FILALI enterprise located in Oued Smar with liquids simulators, distilled water and acetic acid to 3% in volume, on a period of 12 days at $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Knowing that milk constitutes a very rich and very complex food in its chemical and microbiological structure, a second part has been considered, that consists in tests of the interaction studies on milk and milk fermented with their commercial packing (satchels in PEBD) and in their real conditions of conservation (4°C during 16 days).

Finally, a last test that consists to study the influence of the milk casein on the migration of minerals has been considered in contact with test-specimens of PEBD during 5 days to ambient temperature ($25-30^{\circ}\text{C}$).

The appropriated test-specimens are analyzed by several analytical methods: the infrared Fourier transform (FTIR), UV - Visible spectrometry and atomic absorption spectrometry (AAS). A mechanical test (test of traction) has been done also on test-tubes appropriated at the time of contact with the milk. The physico - chemical parameters of milk and milk fermented such as the pH, acidity titrable, the fat matter and the total dry excerpt (TSE) according to the time has been followed. The obtained results show that the present additive migration in the formulation of the PEBD in the different parts of study considered, as well as the penetration of the constituent of liquids simulators and foods in the PEBD.

Key words: LDPE, plastic packaging, additives, migration, milk, FTIR, AAS, physico - chemical parameters.

DEDICACES

A ma famille

A mes amis (es)

A ceux qui m'ont soutenue

Sihem



REMERCIEMENTS

Tout d'abord, louanges à Dieu tout puissant qui ma donné toutes les capacités physiques et morales pour la réalisation du présent travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement au département de Génie de l'Environnement sous la direction de Mme. N.BELHANECHÉ, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je saisis cette occasion pour lui témoigner l'immense estime que j'ai à son égard. J'ai eu à apprécier ses qualités scientifiques et humaines.

Je tiens à la remercier vivement pour ce modeste travail qu'elle a judicieusement orienté, pour sa disponibilité, ses orientations et surtout pour avoir été toujours à l'écoute de mes préoccupations. Qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

Mes respects et mes remerciements les plus distingués à Mr. R. KERBACHI, Professeur à l'ENP pour avoir accepté de présider le jury de mon mémoire.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Mme. D.HARIK, Professeur à l'ENP, à Mr. T. AHMED ZAID, Professeur à l'ENP et à Mr. A.CHERGUI, Maître de conférences à l'ENP, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie, également, Mme. N.MENASRIA, chef de département technique, à la société TRANPOLYMERÉ, El Mohammadia et Mr. K.KRIM, chef de département analyse et contrôle de qualité à la laiterie Fromagerie de Boudouaou (LFB), d'avoir accepté de participer au jury en tant qu'invités.

J'exprime mes remerciements les plus sincères, les plus respectueux et ma profonde reconnaissance :

- ◆ *A Mr. DJADOUN, Professeur, responsable du laboratoire polymère à l'USTHB ainsi qu'à toute son équipe, particulièrement Mr. Kamel et Mr. Omar.*
- ◆ *A Mr. TAMI, responsable du laboratoire à l'ORGM.*
- ◆ *A Mr. K.KRIM, pour m'avoir autorisée à accéder au laboratoire du LFB ainsi qu'à tout le personnel du laboratoire.*
- ◆ *A Mme. N.MENASRIA, pour m'avoir également autorisée à accéder au laboratoire, et à Mr. M.BARDALI, technicien du laboratoire à TRANPOLYMERÉ*
- ◆ *A Mr. ABADLIA et Mme. ABED, de l'Université de Boumèdes.*

Mes remerciements et mon profond respect vont également à Mme. ZENDAOUÏ, Mme MOKRANI, Melle. SEBIH, Mr. BOUSSOUM, Mr. DEMRI, Melle. LARDJANE, Melle. IRINISLIMANE, Melle. KEBBI pour toute l'aide qu'ils m'ont accordée ainsi que pour leurs conseils avisés et leurs encouragements.

Mes remerciements les plus sincères vont aussi à tous les chercheurs du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement.

Enfin, tous mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Je leurs suis très reconnaissante.

LISTE DES ABREVIATIONS

AFNOR	Association Française de Normalisation
AFSSA	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
CEE	Communauté Economique Européenne
CSAH	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
°D	Degrés Dornic
DJT	Dose Journalière Admissible
EST	Extrait Sec Total
EVOH	Ethylène-alcool vinylique
ICI	Imperial Chemical Industry
IRTF	Infra Rouge A Transformée De Fourier
ITT	Indicateurs Temps Température
LFB	Laiterie Fromagerie de Boudouaou
LMS	Limite De Migration Spécifique
MG	Matière grasse
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEBDI	Polyéthylène basse densité linéaire
PEBD _r	Polyéthylène basse densité radicalaire
PEHD	Polyéthylène haute densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
pH	Potentiel hydrométrique
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
SAA	Spectroscopie d'Absorption Atomique
SPMP	Syndicat des Producteurs des Matières plastiques
T	Température
UHT	Ultra Haute Température
UV	Ultraviolet

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Propriétés physiques du PEBD..... 9
Tableau 1.2	Propriétés mécaniques du PEBD..... 9
Tableau 2.1	Principaux additifs ajoutés aux thermoplastiques..... 21
Tableau 2.2	Classification des emballages actifs et intelligents..... 22
Tableau 2.3	Matières plastiques les plus utilisées dans l’emballage..... 23
Tableau 3.1	Dossier toxicologique..... 34
Tableau 3.2	Conditions définies par convention pour les essais de migration avec simulant 36
Tableau 4.1	Composition du lait en minéraux 40
Tableau 4.2	Teneur moyenne des principales vitamines du lait 41
Tableau 4.3	Propriétés physico-chimiques du lait 41
Tableau 4.4	Caractéristiques chimiques de l’eau convenable pour la reconstitution du lait..... 43
Tableau 4.5	Propriétés physico-chimiques du lait fermenté « l’ben » 45
Tableau 4.6	Propriétés microbiologiques du lait fermenté « l’ben »..... 45
Tableau 6.1	Spécifications techniques du film 58
Tableau 6.2	Propriétés physiques et mécaniques du film 58
Tableau 6.3	Teneur en métaux lourds des encres 59
Tableau 7.1	Groupements fonctionnels caractéristiques du PEBD..... 70
Tableau 7.2	Groupements fonctionnels caractéristiques des bandes considérées.... 72
Tableau 7.3	Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec l’eau distillée..... 78
Tableau 7.4	Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec l’acide acétique..... 78
Tableau 8.1	Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec le lait..... 86
Tableau 8.2	Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec le lait fermenté..... 86
Tableau 8.3	Propriétés physico-chimiques des échantillons de lait ayant été conditionnés dans les sachets en PEBD..... 88
Tableau 8.4	Propriétés physico-chimiques des échantillons de lait fermenté ayant été conditionnés dans les sachets en PEBD..... 88
Tableau 9	Teneurs résiduelles en métaux des éprouvettes en PEBD dans le cas des échantillons ayant été en contact avec le lait à différentes concentrations en caséine rajoutée..... 94

LISTE DES FIGURES

	Page
Fig.1.1 Structure moléculaire du polyéthylène.....	5
Fig.1.2 Evolution de la capacité de production avec la consommation du polyéthylène en millions de tonnes.....	11
Fig.2.1 Procédé de fabrication des polymères à partir du pétrole brut.....	16
Fig.2.2 Schéma général de la stratégie de stabilisation des polymères soumis aux effets de la température et de l'oxygène.....	18
Fig.2.3 Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire.....	24
Fig.2.4 Echanges de matières et interactions entre les matériaux et leur environnement.....	26
Fig.2.5 Interaction Lait/Emballage/Environnement.....	27
Fig.3.1 Représentation du phénomène de sorption par l'emballage.....	29
Fig.3.2 Représentation du phénomène de migration des adjuvants.....	29
Fig.3.3 Migration spécifique et migration globale.....	33
Fig.4.1 Diagramme de fabrication de lait pasteurisé conditionné.....	44
Fig.4.2 Diagramme de fabrication du lait fermenté pasteurisé.....	45
Fig.5.1 Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	50
Fig.5.2 Interférogramme en sortie du détecteur.....	51
Fig.5.3 Schéma d'un spectrophotomètre UV de type séquentiel à optique normale..	52
Fig.5.4 Schéma du principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.....	53
Fig.5.5 Courbes de traction types des matières plastiques.....	54
Fig.6.1 Photo du sachet de lait pasteurisé commercialisé.....	57
Fig.6.2 Schéma représentatif de la cellule de migration.....	60
Fig.6.3 Dispositif expérimental de l'essai de migration.....	61
Fig.6.4 Schéma représentatif de l'essai de migration dans le lait avec caséine rajoutée.....	63
Fig.6.5 Epruvette découpée pour l'essai de traction.....	65
Fig.7.1 Taux de variation d'humidité des éprouvettes ayant été en contact avec les milieux simulateurs.....	68
Fig.7.2 Taux de variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec les milieux simulateurs.....	69
Fig.7.3 Spectre infrarouge du PEBD (avant immersion).....	69
Fig.7.4 Zooms des zones caractéristiques du spectre du PEBD.....	71
Fig.7.5 Spectres infrarouges des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec avec l'eau distillée.....	73
Fig.7.6 Spectres infrarouges des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec l'acide acétique.....	73
Fig.7.7 Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs.....	75
Fig.7.8 Spectres UV-Visible des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec l'eau distillée.....	76
Fig.7.9 Spectres UV-Visible des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec l'acide acétique.....	77

Fig.8.1	Spectres des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait.....	81
Fig.8.2	Spectres des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait fermenté.....	81
Fig.8.3	Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact avec le lait et le lait fermenté.....	83
Fig.8.4	Spectres UV-Visibles des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait.....	84
Fig.8.5	Spectres UV-Visibles des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait fermenté.....	85
Fig.8.6	Allongement à la rupture des éprouvettes ayant été en contact avec le lait avec le lait et le lait fermenté.....	87
Fig.8.7	Contrainte à la rupture des éprouvettes ayant été en contact avec le lait et le lait fermenté.....	87
Fig.8.8	Variation de l'extrait sec total dans le lait et lait fermenté conditionnés dans les sachets en PEBD.....	89
Fig.9.1	Spectres infrarouges des éprouvettes de PEBD ayant été en contact avec le lait à différentes concentrations en caséine rajoutée.....	91
Fig.9.2	Variation des rapports d'absorbances en fonction de la concentration de caséine dans le lait.....	93
Fig.9.3	Spectres UV-Visible des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait à différentes concentration en caséine rajoutée.....	94

TABLE DES MATIERES

	Page
DEDICACES.....	i
REMERCIEMENTS.....	ii
LISTE DES ABREVIATIONS.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	v
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre 1 GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE BASSE DENSITE	
1.1 Historique.....	5
1.2 Définition.....	5
1.3 Obtention du monomère.....	6
1.4 Procédés de polymérisation.....	6
1.4.1 Polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDr).....	6
➤ Procédé en masse (réacteur autoclave).....	6
➤ Procédé en émulsion (réacteur tubulaire).....	7
1.4.2 Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDl).....	7
➤ Procédé haute pression.....	7
➤ Procédé basse pression.....	7
1.5 Propriétés du PEBD.....	8
1.5.1 Propriétés physico-chimiques.....	8
1.5.2 Propriétés mécaniques.....	9
1.5.3 Propriétés thermiques.....	9
1.6 Additifs du PEBD.....	10
1.7 Applications du PEBD.....	10
1.8 Production et consommation mondiale du PEBD.....	11
1.9 Les films multicouches.....	12
1.9.1 Mise en œuvre.....	12
1.9.2 Caractéristiques.....	13
Chapitre 2 LES PLASTIQUES DANS L'EMBALLAGE	
2.1 Introduction.....	15
2.2 Les matières plastiques.....	15
2.2.1 Définition.....	15
2.2.2 Polymères.....	16
2.2.3 Adjuvants.....	16
➤ Les charges.....	17
➤ Les plastifiants.....	17

➤ <i>Les stabilisants et les antioxydants</i>	17
➤ <i>Les lubrifiants</i>	20
➤ <i>Les colorants et les pigments</i>	20
2.3 Les emballages alimentaires.....	21
2.4 Emballages flexibles multicouches.....	24
2.5 Facteurs contrôlant les propriétés des produits emballés.....	24
2.5.1 <i>Les caractéristiques du produit</i>	24
➤ <i>les changements enzymatiques</i>	24
➤ <i>les changements chimiques</i>	24
➤ <i>les changements physiques</i>	24
➤ <i>le développement des microorganismes</i>	24
2.5.2 <i>Les propriétés de l'emballage</i>	25
2.5.3 <i>Les conditions de stockage et de distribution</i>	25
2.5.4 <i>Interactions contenant/ contenu</i>	25
2.6 Les emballages laitiers.....	26
2.6.1 <i>Caractéristiques d'un emballage hygiénique</i>	26
2.6.2 <i>Conditions bactériologiques</i>	26
2.6.3 <i>Conditions chimiques</i>	26

Chapitre 3 LES INTERACTIONS CONTENANT-CONTENU

3.1 Introduction.....	28
3.2 Les interactions contenant-contenu.....	28
3.2.1 <i>La sorption</i>	28
3.2.2 <i>La perméation</i>	29
3.2.3 <i>La migration</i>	29
3.3 Les migrants potentiels.....	29
3.3.1 <i>Les réactifs et produits de polymérisation</i>	30
3.3.2 <i>Les additifs</i>	30
3.3.3 <i>Les migrants potentiels à caractère non prévisible</i>	30
3.4 Facteurs influençant la migration.....	31
3.4.1 <i>Compatibilité du produit emballé avec le polymère</i>	31
3.4.2 <i>Temps de contact entre le matériau et l'aliment</i>	31
3.4.3 <i>Température</i>	31
3.4.4 <i>Agitation</i>	31
3.4.5 <i>Epaisseur de l'emballage</i>	31
3.4.6 <i>Effet de synergie</i>	31
3.5 Perméabilité des films d'emballage.....	32
3.6 Réglementations.....	32
3.6.1 <i>Limites de migration</i>	33
➤ <i>Limite de migration globale</i>	33
➤ <i>Limite de migration spécifique (LMS)</i>	33
3.6.2 <i>Utilisation de liquide de simulation</i>	35
3.7 Travaux antérieurs sur les interactions PE/aliments.....	36

Chapitre 4 GENERALITES SUR LE LAIT

4.1 Introduction.....	38
4.2 Généralités sur le lait.....	38
4.2.1 Définition.....	38
4.2.2 Types de lait.....	38
➤ Le lait pasteurisé.....	39
➤ Le lait stérilisé.....	39
➤ Le lait UHT.....	39
4.2.3 Composition du lait.....	39
4.3 Le lait pasteurisé.....	41
4.3.1 Définition.....	41
4.3.2 Propriétés du lait pasteurisé.....	41
➤ Propriétés physico-chimiques.....	41
➤ Propriétés microbiologiques.....	42
➤ Propriétés organoleptiques.....	42
4.3.3 Matières premières.....	42
➤ La poudre de lait.....	42
➤ L'eau de process.....	43
4.3.4 Technologie de fabrication.....	43
4.4 Le lait fermenté.....	44
4.4.1 Définition.....	44
4.4.2 Propriétés et caractéristiques.....	44
4.4.3 Technologie de fabrication.....	45
4.5 Conservation au froid.....	46
4.6 Causes d'altération du lait.....	46
4.6.1 Causes d'altération bactériologique.....	46
4.6.2 Causes d'altération chimique.....	46
➤ La température.....	46
➤ La lumière.....	47
4.7 Travaux antérieurs sur l'influence de l'emballage sur la qualité du lait.....	47

Chapitre 5 METHODES D'ANALYSES UTILISEES

5.1 Introduction.....	49
5.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.....	49
5.3 Spectroscopie UV/Visible.....	51
5.4 Spectrométrie d'absorption atomique.....	52
5.5 Essai de traction.....	54

Chapitre 6 PRODUITS UTILISES ET MODES OPERATOIRES

6.1	Introduction.....	56
6.2	Emballage utilisé.....	56
6.2.1	<i>Propriétés chimiques</i>	59
6.2.2	<i>Autres exigences de qualité</i>	59
6.2.3	<i>Encres</i>	59
6.3	Modes opératoires des essais de migration.....	60
6.3.1	<i>Essai dans les milieux simulateurs d'aliments</i>	60
	➤ <i>La variation du taux d'humidité</i>	61
	➤ <i>Le taux de variation de masse</i>	62
6.3.2	<i>Essai dans les sachets de lait et de lait fermenté</i>	62
6.3.3	<i>Essai dans le lait avec caséine</i>	62
6.4	Appareillages et méthodes d'analyse.....	63
6.4.1	<i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i>	63
	➤ <i>Appareillage</i>	63
	➤ <i>Mode opératoire</i>	63
6.4.2	<i>Spectroscopie UV/Visible</i>	64
	➤ <i>Appareillage</i>	64
	➤ <i>Mode opératoire</i>	64
6.4.3	<i>Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)</i>	64
	➤ <i>Appareillage</i>	64
	➤ <i>Mode opératoire</i>	64
6.4.4	<i>Essai de traction</i>	64
6.4.5	<i>Caractéristiques physico-chimiques</i>	65
	➤ <i>pH</i>	65
	➤ <i>Densité</i>	66
	➤ <i>Acidité titrable</i>	66
	➤ <i>Matière grasse</i>	66
	➤ <i>Extrait sec total</i>	66

Chapitre 7 ETUDE DES INTERACTIONS FILMS EN PEBD/LIQUIDES SIMULATEURS

7.1	Introduction.....	67
7.2	Taux de variation de masse et d'humidité.....	67
7.2.1	<i>Evolution du taux de variation d'humidité</i>	67
7.2.2	<i>Evolution du taux de variation de masse</i>	68
7.3	Application de la spectroscopie IRTF à l'étude des interactions.....	69
7.3.1	<i>Identification des bandes des additifs</i>	69
7.3.2	<i>Etude du phénomène d'interaction</i>	72
7.4	Analyse par spectroscopie UV/Visible.....	76
7.5	Analyse par la SAA.....	77
7.6	Conclusion.....	79

Chapitre 8 ETUDE DES INTERACTIONS SACHETS EN PEBD-LAIT ET LAIT FERMENTE

8.1 Introduction.....	80
8.2 Analyse par la spectroscopie IRTF.....	80
8.3 Analyse par la spectroscopie UV/Visible.....	84
8.4 Analyse par la SAA.....	85
8.5 Caractérisation des propriétés mécaniques des sachets en PEBD.....	86
8.6 Caractérisation des propriétés du lait et du lait fermenté.....	88
8.7 Conclusion.....	90

Chapitre 9 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CASEINE SUR LA MIGRATION DES MINERAUX

9.1 Introduction.....	91
9.2 Analyse par spectroscopie IRTF.....	91
9.3 Analyse par la spectroscopie UV/Visible.....	93
9.4 Analyse par la SAA.....	94
9.5 Conclusion.....	95

CONCLUSION GENERALE.....	96
--------------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les plastiques sont des matières à base de polymères. Ces matières peuvent être transformées en produits finis. L'emballage représente le champ d'application le plus important des matières plastiques. Sa fonction fondamentale est la préservation de la qualité des produits emballés.

Cet engouement pour l'emballage plastique tient aux caractéristiques des matériaux qu'il utilise comme la résistance aux chocs, la facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies variées (extrusion, injection, thermoformage, moulage...) à des températures inférieures à 300°C, le conditionnement à haute cadence, l'aptitude à des usages variés, le matériau que l'on peut colorer et imprimer, les performances notables pour une faible consommation de matière, la solidité et la légèreté, l'hygiène et l'aptitude au recyclage ou à l'incinération ce qui permet d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques. Ils sont utilisés principalement sous forme d'enveloppes, de sachets, de sacs, de bouteilles, de pots, de tubes ou de caisses [1, 2].

Le stockage et la distribution des denrées alimentaires notamment les produits laitiers et l'affinité de certains constituants du lait vis-à-vis de divers matériaux plastiques suscitent des questions sur la bonne aptitude des emballages car le problème de la conservation dans des conditions sûres, pour la santé est aussi important que la constante de la production [3].

L'emballage doit satisfaire à trois conditions [4] :

- Ne pas être altéré par l'aliment ou par les traitements que celui-ci subit ;
- Constituer une barrière permettant au contenu de conserver les caractères organoleptiques et la propreté microbiologique ;
- Ne pas nuire à la santé du consommateur.

Parmi les nombreux polymères organiques du commerce utilisés dans la fabrication des matières plastiques, certaines catégories principales jouent un rôle dominant dans le conditionnement des aliments [5]. Le polyéthylène (PE) constitue la moitié de la production des emballages plastiques [6]. Il est considéré comme inactif et insoluble à l'égard des aliments. Les expériences faites à ce jour en France ont confirmé son innocuité et il est officiellement autorisé pour l'emballage des aliments [7]. Il est le plus utilisé en emballage laitier. On le retrouve sous forme de bouteilles en PET (polyéthylène téréphtalate) ou en PEHD (polyéthylène haute densité) ou bien dans l'emballage en Tetra Pack (PE/carton/PE) pour le lait UHT (Ultra Haute Température).

En Algérie, le lait le plus consommé est le lait demi-écrémé pasteurisé commercialisé dans des sachets en PEBD (polyéthylène basse densité) coextrudé tri-couches et le lait UHT.

Le PEBD présente des caractéristiques satisfaisantes. Il est utilisé pour sa bonne résistance chimique. Il est neutre du point de vue chimique, olfactif et gustatif pour les denrées alimentaires. Il peut être facilement transformé et se prête très bien au soudage. Sa durée de vie est très longue à cause de sa grande stabilité. Il est transparent et possède une sensibilité à l'oxydation, qui oblige à ajouter des antioxydants en cours de sa fabrication qui assurent une protection contre les effets de la chaleur, de l'oxygène ou de la lumière. La principale utilisation des plastiques de cette catégorie est l'emballage sous film [5, 8].

A l'aube de ce troisième millénaire où la sécurité et l'environnement constituent les deux leitmotivs de ce siècle, le cycle de vie de ces sacs plastiques depuis leur fabrication jusqu'à leur utilisation finale (recyclage pour une valorisation non alimentaire), impose aujourd'hui plus que jamais, une politique de qualité, qui doit répondre parfaitement aux impératifs de la protection de la santé du consommateur et de l'environnement, car l'extension du secteur de distribution qui nécessite la conservation et le transport à grande échelle des aliments pose un problème de sécurité alimentaire. Une des sources de pollution des aliments peut être la qualité de leur emballage.

Le contact entre les aliments et les emballages plastiques est presque toujours à l'origine des transferts réciproques entre le contenant et le contenu. Ainsi, les constituants des plastiques (additifs, encres d'impression ou monomères) sont susceptibles de migrer de la paroi du plastique vers le contenu qui est l'aliment ou la boisson. Ce phénomène peut avoir des conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés thermomécaniques de l'emballage [9].

La migration de composés de l'emballage vers l'aliment constitue un risque potentiel non négligeable en termes de sécurité alimentaire. Consciente de ce risque toxicologique, l'Europe communautaire a établi des directives générales transposées ensuite en droit français. Un arrêté du 02 janvier 2003, faisant référence aux directives européennes 82/711/CEE, 85/572/CEE, 89/109/CEE, 2002/72/CEE et relatif aux matériaux et objets en matières plastiques, mis ou destinés à être mis en contact des denrées, produits et boissons alimentaires, est paru au Journal Officiel du 29 janvier 2003. Il s'applique aux matériaux et objets en matières plastiques, y compris les composés multicouches [2, 10].

En Algérie, la réglementation relative aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux est élaborée par rapport aux lois n°89-02 du 07 février 1989, n°89-23 du 19 décembre 1989 et aux décrets exécutifs n°90-39 du 30 janvier 1990, n°90-367 du 10 novembre 1990, dans le décret exécutif n°91-04 du 19 janvier 1991 qui est paru au Journal Officiel du 23 janvier 1991[11].

Ces textes, très complets, constituent l'aboutissement d'une réflexion approfondie sur les dispositions réglementaires existantes dans les divers pays. L'importance des échanges est estimée par deux paramètres [10]:

- **La migration globale** définie comme la masse totale de substances transférées de l'emballage vers le milieu environnemental. Cet essai donne un aperçu global sur la « neutralité » de l'emballage par rapport à l'aliment. La limite supérieure de migration globale est fixée à 10 mg/dm² de surface du matériau d'emballage ou à 60 mg/kg d'aliments emballés ;
- **Des limites de migrations spécifiques (LMS)** sont fixées pour certains constituants, éventuellement toxiques, susceptibles de migrer. La limite de migration spécifique doit être compatible avec la dose journalière admissible (DJA).

Les travaux consacrés à l'étude des interactions, plastique-lait et produits laitiers [3, 12, 13], ont montré que les matériaux plastiques mis en contact des aliments ne sont pas d'une inertie absolue et sont susceptibles d'avoir une influence sur la composition des denrées alimentaires. Dans cette optique, la présente étude a été réalisée dans l'objectif d'analyser les phénomènes d'interactions dans le cas du sachet en PEBD utilisé en Algérie pour le conditionnement du lait et du lait fermenté.

Pour cela, notre étude s'est effectuée en trois parties :

- La première a consisté à étudier les interactions du film PEBD avec des liquides simulateurs d'aliments « eau distillée et acide acétique » pendant 12 jours de contact à la température de $(20 \pm 3^\circ\text{C})$ selon la norme NF EN 1186-1 [14] ;
- La seconde a consisté à considérer directement les interactions dans le cas des sachets du lait et de lait fermenté pasteurisés conditionnés à 4°C pendant 16 jours ;
- La troisième partie a consisté à étudier l'influence de la caséine du lait sur la migration des minéraux.

Le présent mémoire se divise en deux grandes parties :

-Une étude bibliographique qui traite des généralités sur le polyéthylène basse densité, sur les plastiques et les emballages alimentaires, sur le phénomène d'interaction contenant/contenu et sur les laits de consommation notamment les laits pasteurisés et leurs procédés de fabrications. Enfin, elle se termine par les méthodes d'analyses utilisées.

-Une partie expérimentale qui rend compte de la méthodologie de travail adoptée, des modes opératoires suivis, des résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale résumant les principaux résultats atteints par ce travail est donnée.

Chapitre 1

Généralités Sur Le Polyéthylène Basse Densité

1. GENERALITES SUR LE POLYETHYLENE BASSE DENSITE

1.1 Historique

Le polyéthylène est le principal membre de la classe des polyoléfines. Il a été découvert par accident en 1933 quand les scientifiques Reginald Gibson et Eric Fawcett des laboratoires ICI dans le Royaume-Uni avaient trouvé que l'éthylène, soumis à une haute pression, s'était transformé en une substance polymérique [6].

Cette découverte a mené à la fin des années trente au processus de fonctionnement des radicaux libres à haute pression et à haute température pour produire les polymères de l'éthylène connus maintenant comme « Polyéthylènes Basse Densité » (PEBD) [8].

Le polyéthylène (PE) est de loin le polymère le plus courant dans l'emballage puisque 90 % des films et des sacs en sont issus. Très facile à mettre en œuvre, il possède des qualités inestimables : légèreté, haute résistance mécanique, aptitude naturelle au « contact alimentaire », parfaite imperméabilité à l'eau et à la vapeur d'eau. Composé uniquement d'hydrogène et de carbone, il est aussi inerte chimiquement, c'est-à-dire qu'il n'entraîne aucune réaction chimique avec ce qu'il emballe [6, 15].

1.2 Définition

Le PEBD est formé à partir de la polymérisation de l'éthylène (Figure 1.1). Il est caractérisé par une structure en chaîne régulière et flexible [16].

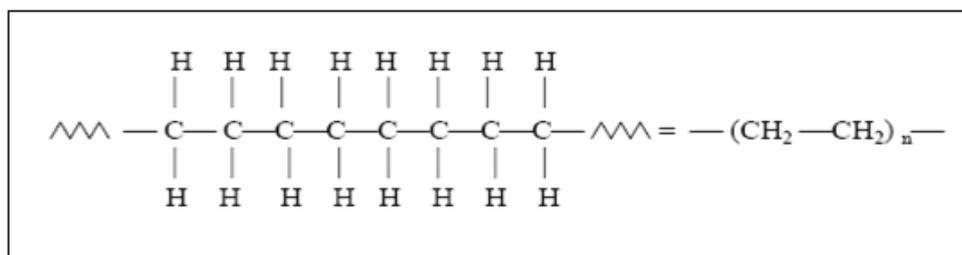


Fig. 1.1 : Structure moléculaire du polyéthylène

Il existe deux types de PEBD [6, 15, 17]:

➤ *Le polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDr)*

Il s'agit du PEBD synthétisé par voie radicalaire sous pression. Les chaînes comportent de nombreux branchements courts et longs répartis de manière aléatoire.

➤ *Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDl)*

Le PEBDl est très proche du PEBD de par sa densité, il possède des branchements beaucoup plus courts. Sa densité est contrôlée par la présence et la taille des comonomères ajoutés tels

que le butène, l'hexène ou l'octène. La présence de ces comonomères (1 à 10 %) donne lieu à des chaînes de branchements courtes, à une structure plus régulière et à une distribution de poids moléculaires plus faible engendrant de meilleures propriétés mécaniques par comparaison au PEBD de même densité.

1.3 Obtention du monomère

L'éthylène (désigné par éthène) ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), est issu du craquage thermique (radicalaire) des hydrocarbures aliphatiques se trouvant dans le naphta (pétrole brut) et les gaz naturels, à haute température (vers 800°C) [18].

C'est un gaz ayant une température critique de 10°C sous une pression normale de 1atm, un point d'ébullition de (-104°C) et un poids spécifique de 0,57 à (-104°C) .

L'éthylène peut être aussi produit par déshydratation de l'éthanol [4] :



Il doit être soigneusement purifié des impuretés gazeuses qui pourraient jouer le rôle d'inhibiteurs de polymérisation.

1.4 Procédés de polymérisation

1.4.1 Polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDr)

Le PEBDr est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène en continu sous haute pression, à des températures allant de 150 à 300°C en présence d'un générateur de radicaux libres (initiateur). Les macromolécules obtenues sont ramifiées et, par conséquent, la cristallinité et la masse volumique du polymère sont relativement faibles ($0,91$ à $0,94 \text{ g/cm}^3$).

La réaction de polymérisation du PEBDr est très exothermique, l'enthalpie de polymérisation étant de l'ordre de $3,6 \times 10^6 \text{ J/kg}$ de polymère formé. La proportion d'éthylène polymérisé est de 10 à 25 %. Le temps de séjour en réacteur est de 30 s [17, 18].

➤ Procédé en masse (réacteur autoclave)

Il s'agit d'un procédé en continu, l'éthylène pur est comprimé à 1500 atm par des compresseurs à plusieurs étages à $190 - 200^\circ\text{C}$, puis envoyé dans le réacteur agité. On utilise comme initiateur des peroxydes ou des peresters organiques, introduits séparément dans le réacteur.

Après initiation, la réaction de polymérisation se développe rapidement en produisant un mélange de polyéthylène et d'éthylène non polymérisé [17, 18].

A la sortie du réacteur, on abaisse la pression et l'on sépare l'éthylène en excès du polyéthylène fondu. L'éthylène est recyclé tandis que le polyéthylène est extrudé, coupé sous forme de granulés et refroidi [17].

➤ *Procédé en émulsion (réacteur tubulaire)*

L'éthylène est comprimé à 1000 atm et mélangé à 20 ppm d'oxygène utilisé comme initiateur. Il est ensuite dissout dans un mélange d'eau et de benzène à 190°C, le mélange est introduit dans un réacteur tubulaire de longueur allant de 500 à 1500 m.

Comme pour le procédé en masse, le polymère est extrudé, granulé et refroidi avec un rendement total de 95 %. Le benzène et l'eau sont séparés du polymère par distillation.

1.4.2 Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)

Le PEBDL est obtenu par polymérisation simultanée de l'éthylène et d'une ou plusieurs α -oléfinés (comonomères) à l'aide de catalyseurs stéréospécifiques de type « Ziegler ou Phillips » ou de type « métallocène » (utilisés plus récemment) [17].

Divers procédés ont été mis au point à basse ou haute pression permettant de produire du polyéthylène basse densité linéaire.

➤ *Procédé haute pression*

La réaction a lieu à haute température (200 à 250°C) et à pression élevée (environ 10 MPa). L'éthylène est polymérisé avec du butène -1 ou de l'hexène. Le polymère est obtenu à l'état fondu et il est granulé après extrusion.

➤ *Procédé basse pression*

- *Procédé en solution*

En présence de catalyseur de type Ziegler ou métallocène, l'éthylène et le comonomère sont polymérisés à une pression de (2,5 à 4,2 MPa) et à une température élevée de (180 à 250°C) pour assurer la solubilité du polymère dans le solvant cyclohexane. Après séparation du solvant, le PEBDL est dégazé dans une extrudeuse, puis mis sous forme de granulés.

- *Procédé en lit fluidisé*

Le lit fluidisé est constitué de particules de polymère formé et d'un mélange gazeux d'éthylène et de butène-1. La pression et la température de polymérisation sont respectivement d'environ (2 MPa et 95°C). Le catalyseur est à base de chrome. Les particules polymérisées sont dégazées et purgées par un courant d'azote. Le polymère obtenu a la forme d'une poudre grossière (grains de moins de 1 mm).

1.5 Propriétés du PEBD

Le PEBD est le premier des polyéthylènes à être développé, ses propriétés intrinsèques dépendent essentiellement de la cristallinité, de la masse moléculaire et de la répartition moléculaire. Il est caractérisé, d'une part, par sa viscosité à l'état fondu qui donne une indication sur la masse moléculaire et, d'autre part, par sa masse volumique qui reflète le taux de cristallinité [17].

C'est un matériau extrêmement dur, flexible et résistant. Par contre, sa résistance à la chaleur est limitée [16].

1.5.1 Propriétés physico-chimiques

La densité du PEBD est de 0,92 environ. Plus sa densité augmente et plus sa cristallinité est élevée. Il est facilement obtenu à de faibles coûts et présente les propriétés suivantes [4, 8, 18, 19] :

- ✓ Il possède une très bonne stabilité chimique et est insoluble à moins de 60°C. C'est un matériau semi-rigide, translucide, opaque sous forte épaisseur, à toucher paraffinique, inodore et non toxique ;
- ✓ Ses qualités incluent aussi sa souplesse, sa flexibilité et sa résistance aux produits chimiques ; il n'est attaqué ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels (d'où son utilisation en vaisselle de chimie) ;
- ✓ Le PEBD possède une faible absorption d'eau, son extrusion en basse densité lui procure une faible perméabilité à l'humidité. Ce qui implique sa bonne stabilité dans ses dimensions lors des changements climatiques ;
- ✓ Il représente également une résistance à la corrosion et aux solvants organiques à température ambiante, mais à partir de 60 - 80°C, il est soluble dans les hydrocarbures benzéniques et chlorés ;
- ✓ A l'état naturel, ce polymère est très sensible à l'action des rayons ultraviolets et ce en présence d'oxygène, d'où la nécessité d'incorporation d'agents anti-UV ;
- ✓ Il présente également une grande perméabilité aux gaz (en particulier le CO₂).

Les propriétés physiques du PEBD sont regroupées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du PEBD [17]

Propriétés	Unités	PEBDI	PEBDr		
Masse volumique	g/cm ³	0,917-0,940	0,918-0,935	0,916-0,927	0,916-0,925
Absorption d'eau (24h)	%	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Indice de fluidité	g/10min	3 - 8	0,2 - 6	2 - 70	0,8 - 40

1.5.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques dépendent du poids moléculaire et du degré de ramification du polymère. Ces propriétés dépendent aussi de la vitesse et de la température de l'essai, de la méthode de préparation de l'échantillon, de sa taille et de sa forme (Tableau 1.2) [20].

Tableau 1.2: Propriétés mécaniques du PEBD [17]

Propriétés	Unités	PEBDI	PEBDr		
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	10 - 19,5	8 - 15,5	7 - 10	7 - 9
Résistance à la rupture	MPa	13 - 24	9 - 23	8 - 10	8 - 17
Allongement à la rupture	%	600 - 1200	150 - 1000	300 - 800	400 - 800
Module d'élasticité en traction	MPa	220 - 600	200 - 500	190- 280	190 - 250
Dureté Shore D	/	48 - 63	—	40- 47	—

1.5.3 Propriétés thermiques

Le PEBD fond de 120 à 140°C suivant son grade. Au froid, il devient de plus en plus dur et cassant à -25°C, sa chaleur spécifique est de l'ordre de 2,3 j/g à la température ambiante et de l'ordre de 2,9 j/g à des températures comprises entre 120 et 140°C [20].

C'est un matériau très stable à la chaleur. Il brûle de manière lente et progressive, sans dégager de gaz toxique ou corrosif et il se refroidit brusquement à une densité légèrement plus faible et à un taux de cristallinité plus bas.

Le processus d'oxydation du PEBD est auto-catalytique : la vitesse d'oxydation augmente avec la quantité d'oxygène absorbée sous l'action des rayons ultraviolets. Cela se traduit par la fragilité des films de ce plastique après plusieurs mois d'exposition aux intempéries [18, 21].

1.6 Additifs du PEBD

Le polyéthylène, comme toutes les polyoléfinés, est sensible à l'oxydation qui lui fait perdre la plupart de ses propriétés mécaniques. Cette oxydation a lieu dès que la température s'élève ou quand le matériau est soumis à un rayonnement ultraviolet. Elle se manifeste par l'apparition de radicaux peroxydes qui évoluent en fonctions cétones ce qui provoque des ruptures de chaînes macromoléculaires (évolution néfaste des propriétés mécaniques) [22].

Il existe cependant, certaines fonctions chimiques (phénols, amines, thioesters, composés soufrés...) qui sont à même de bloquer ce processus d'oxydation. Sachant que les réactions d'oxydation sont des réactions en chaîne, il est donc essentiel, pour protéger le matériau, d'arrêter ce phénomène par l'incorporation au polyéthylène d'adjuvants appelés « antioxydants » dont la molécule porte ces fonctions chimiques [4, 22].

Ces produits sont partiellement solubles car ils sont assez peu compatibles avec le polyéthylène mais leur efficacité chimique est suffisante pour qu'une protection efficace soit obtenue à des concentrations de l'ordre de 0,1 % [22].

Le polyéthylène, pour son utilisation finale, peut comporter aussi [4]:

➤ *des charges*

Le noir de carbone (allié à son pouvoir opacifiant anti-UV, il est aussi utilisé pour les tuyaux et les câbles). La silice, le silicate de calcium, carbonate de calcium

➤ *des pigments organiques ou minéraux*

Oxyde de chrome, oxyde de fer et de titane, sels de cadmium, sels de cobalt et sels de manganèse.

1.7 Applications du PEBD

Les producteurs du polyéthylène basse densité commercialisent une gamme très large du produit. La consommation du PEBD au niveau européen est de 4,7 millions de tonnes dont 60 % sont utilisés en film coextrudé, ce qui permet une réduction dans l'épaisseur des films pour la même résistance mécanique [8].

-Films, sacs et sachets

Pour les sacs de grande contenance, l'épaisseur varie entre 150 et 250 µm, leur masse entre 30 et 220 g. La charge utile est généralement 25 ou 50 kg. On les retrouve dans l'emballage des engrais (par 50 kg), des matières plastiques (par 5 kg) et de divers produits chimiques.

Dans les emballages divers, les PEBD sont largement employés sous forme de films d'enveloppement, de sacs et de sachets de moyenne et de petite contenance pour l'emballage des

produits agroalimentaires (laits, fruits, légumes, etc.), des articles de l'industrie textile, des pièces mécaniques, des produits d'hygiène et de santé... etc. Ils sont aussi utilisés comme enduits protecteurs pour le papier, textile et autres plastiques [8, 15, 17].

-Le PEBD est aussi utilisé sous forme de tuyaux pour adduction d'eau, on le retrouve aussi dans les objets injectés (joints de bouchons, couvercles, articles de ménage, jouets, articles de sports et de loisir, etc.). Ses bonnes propriétés électriques et mécaniques sont mises à profit dans l'industrie de la câblerie.

1.8 Production et consommation mondiale du PEBD

Le secteur de l'emballage a été l'un des marchés présentant la croissance la plus forte au cours des dernières années, parmi les nouveaux développés, on peut citer en particulier l'amélioration de la qualité des films (augmentation de l'étanchéité à la diffusion des films multicouches) [23].

Cette augmentation de la production du polyéthylène est due en partie, à sa particularité d'être un meilleur emballage [8] (Figure 1.2).

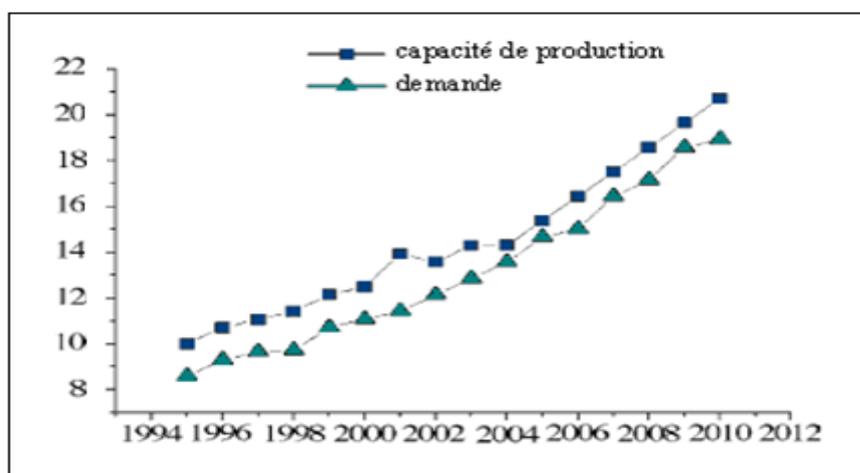


Fig. 1.2 : Evolution de la capacité de production avec la consommation du polyéthylène en millions de tonnes [8].

1.9 Les films multicouches

L'apparition des emballages multicouches présentant des propriétés complémentaires garantit une bonne conservation des gaz et des arômes.

Les films en polyéthylène sont les plus utilisés au monde. Le PE est présent comme agent de scellabilité et d'étanchéité. Il peut être pelable sur (PS, PP et PET) ou non. Il n'est pas utilisé comme support d'impression car c'est un film très élastique. On peut éventuellement l'imprimer en flexographie, mais pas en héliographie, le film peut être blanc ou translucide.

Le film polyéthylène a une bonne barrière vis-à-vis de la vapeur d'eau. Il est par contre, très perméable aux gaz. Seuls les films en polyéthylène coextrudé avec une couche d'éthylène-alcool vinylique (EVOH) sont barrières aux gaz. Ce film présente une bonne résistance mécanique mais possède une résistance thermique limitée à 90 - 100°C. Il s'agit d'un film pasteurisable mais non stérilisable [24].

1.9.1 Mise en œuvre

➤ *Extrusion-soufflage de gaines*

Cette transformation représente le débouché le plus important du polyéthylène basse densité. L'extrusion-soufflage de gaines consiste à extruder des granulés de PEBD sur des extrudeuses monovis. L'extrudeuse est équipée d'une tête dite « tête d'équerre » orientant le flux de polymère fondu dans le sens vertical, de bas en haut. Cette tête est munie d'une filière à tube donnant à la sortie de l'extrudeuse un tuyau de diamètre relativement large et de faible épaisseur. On introduit une certaine quantité d'air qui gonfle le tube en une énorme bulle. Cette bulle est pincée par deux cylindres à une certaine distance de la filière pour assurer le refroidissement de la gaine. Le film plat double ainsi obtenu, est réceptionné par enroulage automatique sur des mandrins.

Les gaines pour sacs et sachets devant être ultérieurement imprimés sont équipées d'un appareil de prétraitement superficiel du film « effet corona » car le PE, très inerte chimiquement, est en effet inapte, sans traitement de surface, à retenir efficacement les encres d'impression. Les gaines obtenues ont des épaisseurs et des largeurs différentes suivant leur destination [18].

➤ *Technique de coextrusion*

A l'aide de plusieurs extrudeuses, on peut associer différents polymères en couches superposées s'ils sont directement compatibles entre eux, ou, dans le cas contraire, utiliser pour les lier, des couches d'accrochage à l'aide de polymères adhésifs.

L'addition de ces matières plastiques nous conduit à des produits pouvant comporter jusqu'à 5 à 7 couches appropriées. Pour une même matière, on réalise donc des profils de section complexe par association de formes différentes qui se soudent alors à chaud par rapprochement en sortie de filière.

Les flux du PEBD provenant des trois extrudeuses pour la réalisation du film d'emballage lait se superposent dans un outillage commun sans se mélanger mais en s'autocollant [25].

1.9.2 Caractéristiques

Une structure multicouche est créée pour l'obtention des caractéristiques physico-chimiques particulières. Elles seront nécessaires lors de l'utilisation sur une machine de conditionnement, pour la conservation du produit ou pour sa bonne présentation « marketing » [24].

➤ *Propriétés barrières de la structure*

Il s'agit des caractéristiques physico-chimiques les plus suivies pour un multicouche afin d'assurer la conservation du produit. Les propriétés barrières classiquement contrôlées sont [24, 26]:

- ✓ Perméabilité à l'air ;
- ✓ Perméabilité à la vapeur d'eau (barrière humidité) ;
- ✓ Perméabilité à l'oxygène (barrière aux gaz) ;
- ✓ Perméabilité à la graisse.

➤ *Scellage et résistance thermique*

Il s'agit des propriétés nécessaires lors de l'utilisation de la structure sur machine de conditionnement et qui garantissent une bonne conservation du produit emballé. Le fabricant contrôle :

- ✓ *La thermorésistance des encres* : garantir un bon aspect visuel après scellage;
- ✓ *Le thermoscellage et la pelabilité* : assurer la conservation du produit en évitant des défauts de scellage.

➤ *Résistance mécanique de la structure*

Il s'agit des propriétés nécessaires lors de l'utilisation de la structure sur machine de conditionnement [24, 26]:

- ✓ La résistance à la rupture, à l'abrasion et à la perforation;
- ✓ L'allongement à la rupture ;
- ✓ La rigidité ;
- ✓ Le coefficient de frottement : doit être faible pour les emballages sachets.

➤ *Résistance mécanique de la structure*

Le fabricant doit faire des tests de migration avec des solutions simulant le produit à emballer.

Chapitre 2

Les Plastiques Dans l'Emballage

2. LES PLASTIQUES DANS L'EMBALLAGE

2.1 Introduction

Les matières plastiques présentent de nombreuses propriétés parfois inégalables. L'industrie de la construction et de l'automobile, l'industrie alimentaire et le secteur médical sont parmi les plus grands consommateurs de ces matériaux [27].

Des investigations, menées tant dans les laboratoires académiques que dans les centres de recherche industriels, ont abouti à des améliorations surprenantes de nombreuses propriétés et les polymères ont maintenant pénétré les secteurs les plus avancés de la technologie, notamment le secteur de l'emballage [28].

Un emballage alimentaire est un matériau mono ou multicouche destiné à contenir une denrée alimentaire tout en assurant sa salubrité jusqu'à sa consommation.

Son rôle principal consiste à conserver et à maintenir, le plus longtemps possible, le plus haut degré de « qualité » de la denrée alimentaire, en agissant sur les divers mécanismes d'altération pour en ralentir ou en supprimer les effets.

La conservation d'un aliment résulte d'une optimisation réussie entre des impératifs dont les implications contradictoires sont difficiles à concilier : durée, facteurs scientifiques et technologiques, coût et qualité de l'aliment.

2.2 Les matières plastiques

2.2.1 Définition

D'après la directive des commissions de la communauté Européenne du 23 février 1990 « la matière plastique est un composé macromoléculaire organique obtenu par polymérisation, polycondensation, polyaddition ou tout autre procédé similaire à partir des molécules d'un poids moléculaire inférieur ou par modification chimique des macromolécules naturelles ; d'autres substances ou matières pouvant être ajoutées à ce composé moléculaire (adjuvants) ».

Les principales caractéristiques d'une matière plastique sont sa résistance et sa rigidité. Dans un sens général, on dit qu'un matériau est plastique lorsqu'il peut se déformer sous l'action d'une force sans perdre sa cohésion, tout en conservant sa nouvelle forme lorsque la force a cessé d'agir.

L'incorporation de diverses substances aux polymères augmente la gamme des propriétés, réduit la détérioration au cours de la fabrication et de l'utilisation et facilite la mise en forme. C'est ordinairement ce mélange physique de polymère et d'adjuvants qui constitue un plastique (plastique = polymère + additifs ou adjuvants) [4, 25, 29].

2.2.2 Polymères

Les polymères sont des matériaux organiques composés essentiellement 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 aussi intervenir dans la composition de la chaîne polymérique [29, 30].

Les polymères organiques synthétiques qui constituent la base de la matière plastique, sont fabriqués à partir du pétrole, du charbon ou du gaz naturel (Figure 2.1).

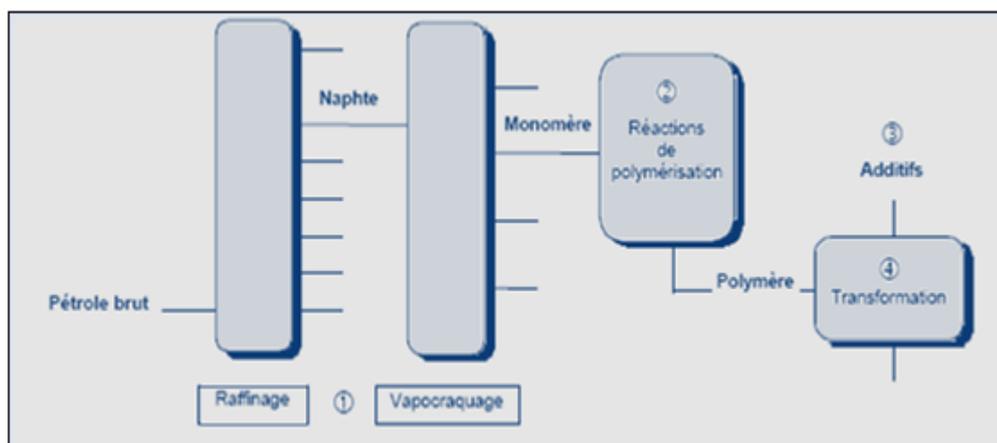


Fig.2.1 : Procédé de fabrication des polymères à partir du pétrole brut [29]

2.2.3 Adjuvants

Le mélange physique de polymère et d'adjuvants est appelé compound, la nature précise et la proportion des substances à ajouter dépend du polymère, de la méthode de traitement utilisée pour convertir le plastique et des propriétés exigées pour la pièce finie [29, 31].

Le terme additif ou adjuvant sert à désigner toute substance, incorporée en général en faibles concentrations aux polymères, entrant dans la composition finale de la matière plastique soit pour améliorer ou modifier les propriétés de la résine, soit pour adapter plus finement ses propriétés à son utilisation finale afin de faciliter la mise en forme ou la mise en œuvre.

Ces adjuvants sont de plusieurs types avec des rôles spécifiques, en fonction de la quantité incorporée et du produit final désiré.

➤ Les charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible ses propriétés mécaniques, électriques, thermiques ou agir sur sa résistance chimique [32].

La charge permet d'améliorer la rigidité et l'adhésivité des matières plastiques, l'aspect de surface ou bien simplement réduire le prix de revient du matériau transformé. Leur proportion varie par rapport à la résine selon l'effet voulu. Les plus répandus dans l'industrie des matières plastiques sont les carbonates de calcium du fait de leurs propriétés physico-chimiques, leur inertie, leur blancheur, leur faible abrasivité ainsi que leur granulométrie variable.

➤ *Les plastifiants*

Contrairement aux charges, les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des matières plastiques. Le plastifiant est une substance de volatilité faible ou négligeable, destinée à abaisser l'intervalle de ramollissement, ou faciliter l'extensibilité du polymère. Son action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse ou une diminution du module d'élasticité de l'objet à plastifier [33].

Un bon plastifiant ne doit pas se volatiliser, exsuder ou migrer du polymère l'incorporant. Les principaux types de plastifiants sont les phtalates, les époxydes, les polyesters ou plastifiants polymériques, les phosphates et les esters d'acides aliphatiques [34].

➤ *Les stabilisants et les antioxydants*

On parle plus spécifiquement de stabilisants lorsqu'il s'agit de polychlorure de vinyle et d'antioxydants pour le polyéthylène et le polystyrène [34].

Le mode principal de dégradation des polymères est lié à un mécanisme radicalaire d'oxydation, les stabilisants et les antioxydants sont destinés à inhiber ou du moins à ralentir cette dégradation, s'opposer au vieillissement et à la rupture des liaisons dans les macromolécules du matériau ainsi qu'à lui conserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation [35].

Les pratiques standards de l'industrie amènent généralement les stabilisants à s'additionner pendant la mise en œuvre. Ils peuvent s'utiliser seuls ou en combinaison, en quantités généralement faibles (de 0,1 à 1 %). Leurs modes d'action sont très variés, ils peuvent [36]:

- ✓ Agir en renforçant la stabilité initiale du polymère ;
- ✓ Inhiber tout type de résidus prodégradants présents initialement dans le polymère ;
- ✓ Etre des désactivateurs d'une oxydation souvent auto accélérée ;
- ✓ Agir comme une barrière à l'agression extérieure comme le cas des absorbeurs UV.

Dans le cas d'un vieillissement d'origine photochimique, des anti UV, parmi lesquels les pigments de type TiO_2 ou encore le noir de carbone, sont souvent utilisés puisqu'ils entrent en compétition avec le polymère au niveau de l'absorption des photons [35].

Dans le cas d'un vieillissement d'origine thermique (Figure 2.2), il s'agit principalement de [35, 37]:

- ✓ Décomposeurs d'hydroperoxydes instables (ralentisseurs de l'amorçage)
- ✓ Inhibiteurs de radicaux (accélérateurs de la terminaison)

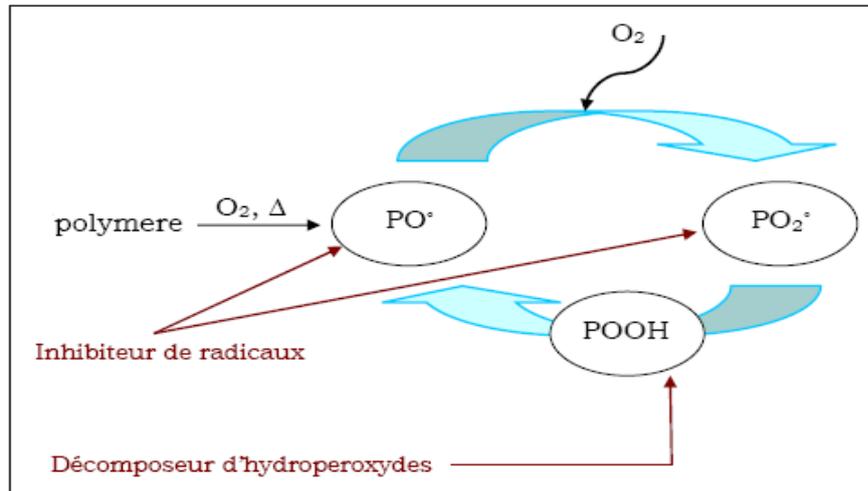


Fig.2.2 : Schéma général de la stratégie de stabilisation des polymères soumis aux effets de la température et de l'oxygène [35]

Les additifs limitant l'oxydation peuvent intervenir à deux niveaux dans le mécanisme ci dessus: dans la phase d'amorçage ou dans la propagation des chaînes. Ils peuvent aussi simplement consommer l'oxygène dans le milieu et par là limiter l'oxydation. On les appelle parfois *antioxygènes*.

Le mécanisme de l'oxydation par l'oxygène moléculaire d'un polymère RH est, en première approximation, le suivant [37] :



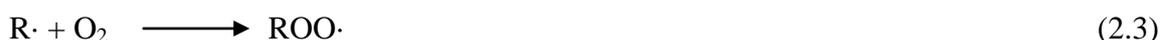
C'est une réaction radicalaire en chaîne dans laquelle les atomes d'hydrogène les plus labiles du polymère sont arrachés par des radicaux libres.

On peut schématiser le mécanisme de la réaction comme suit :

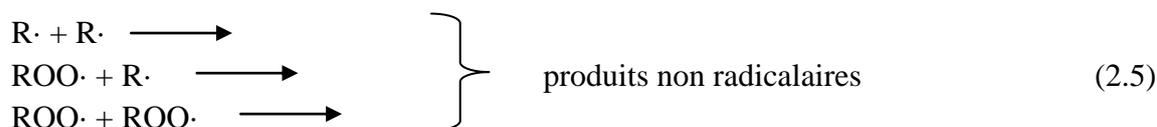
- ◆ *Amorçage* : production de radicaux libres amorceurs A·



- ◆ *Propagation* : réactions en général très rapides car les radicaux libres sont très réactifs.



- ♦ *Terminaison* : réactions entre deux radicaux qui conduisent à la formation de produits stables.



-Les décomposeurs d'hydroperoxydes

L'amorçage implique souvent des peroxydes, ne serait-ce que parce que ce sont des produits primaires de l'oxydation. Les décomposeurs de peroxydes (sans formation de produits radicalaires) désactivent ces derniers. De ce fait, le recours à des réducteurs d'hydroperoxydes est un facteur clé dans la stabilisation des polymères. On les appelle parfois « *antioxydants secondaires* » parce qu'ils suppriment les peroxydes qui seraient des amorceurs secondaires de l'oxydation.

Les antioxydants les plus couramment employés sont des sulfites, des phosphates ou des thioesters, qui ralentissent l'apparition de la coloration au cours du vieillissement thermique.

-Les inhibiteurs de radicaux

Par opposition aux antioxydants secondaires, on appelle « *antioxydants primaires* » les composés donneurs d'atomes d'hydrogène qui favorisent les réactions de terminaison. Leur mécanisme d'action est basé sur l'effet proton donneur induisant la terminaison du radical réactif et la formation d'un radical stable qui est beaucoup moins réactif que les radicaux libres porteurs de chaînes dans le schéma cinétique présenté ci-dessus. En général, la stabilité du radical formé vient de l'existence d'une résonance dans un cycle aromatique, d'où l'utilisation d'un noyau aromatique plus ou moins substitué. Les antioxydants les plus couramment employés pour ce type de stabilisation sont les phénols encombrés et les amines aromatiques secondaires. On les appelle aussi antioxydants par rupture de chaîne (*chain breaking antioxidants*) ou désactivateurs de radicaux libres (*free radical scavengers*).

En présence d'un phénol « ΦOH », par exemple, le schéma cinétique présenté ci-dessus doit être complété, dans les cas les plus simples, par les processus :



➤ Les lubrifiants

Les lubrifiants tels que les cires synthétiques et naturelles, les stéarates métalliques et les 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 [38].

La mise en forme des thermoplastiques n'est possible qu'à l'état fondu ou aux températures supérieures à leur température de transition vitreuse. Dans ces conditions, l'augmentation de la température ne suffit pas à faire baisser suffisamment la viscosité, c'est pourquoi on doit faire appel à des adjuvants de transformation parmi lesquels les lubrifiants [38, 39].

Le rôle des lubrifiants est d'éviter ou d'atténuer le contact avec les parties métalliques chaudes. Pour éviter le collage superficiel, la stagnation et la décomposition, on emploie des lubrifiants externes et pour faciliter l'écoulement des polymères, on abaisse leur viscosité par addition de lubrifiants internes [31, 39].

➤ *Les colorants et les pigments*

Les colorants et les 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 [27, 40].

-Colorants

Matière colorante sous forme de poudre soluble dans l'eau ou dans des solvants organiques.

-Pigments

Matière colorante sous forme de poudre insoluble. Cette insolubilité est atteinte, la plupart du temps, par adjonction de composants chlorés dans la molécule qui confère la couleur.

Dans l'industrie, les pigments utilisés peuvent être organiques ou minéraux [40, 41]:

- ✓ Les pigments organiques sont constitués de chaînes carbonées aliphatiques ou aromatiques substituées. Leur force colorante élevée, leurs nuances très vives et leur transparence font qu'ils sont généralement utilisés en association avec des pigments minéraux. Ils sont regroupés en trois familles : dérivés azoïques, phtalocyanines et autres ;
- ✓ Les pigments minéraux sont généralement des oxydes, des sels ou plus rarement des complexes métalliques obtenus par précipitation de solution. Les plus utilisés sont [40, 41]:

- *Les pigments blancs* : le dioxyde de titane (TiO_2)

- *Les pigments jaunes* : sulfate de cadmium, chromate de plomb

- *Les pigments noirs* : le noir de carbone (le plus utilisé dans toutes les industries).

Le Tableau 2.1 regroupe les principaux additifs ajoutés aux polymères thermoplastiques.

Tableau 2.1 : Principaux additifs ajoutés aux thermoplastiques [9]

Type d'additifs	Fonction	Nature	Polymères les incorporant
Charges	Apporter une tenue thermique, chimique et réduire les coûts.	Talc, calcaire, farine de bois, cellulose.	PP, polyesters, PA
Plastifiants	Donner de la souplesse.	Phosphates, phtalates, adipates, stéarates, glycols.	PVC souple
Stabilisants	Contre le vieillissement.	Sels de plomb, baryum, calcium, étain, stéarates, huile de soja.	Vinyliques
Antioxydants	Contre l'oxydation.	Amines aromatiques, dérivés phénoliques.	PE, PP, styréniques
Colorants	Donner un aspect coloré.	Pigments minéraux, (oxyde de Cd, Cr, Fe, Ti) et organiques (C), phtalocyanines, diazoïque.	Tous

2.3 Les emballages alimentaires

Les emballages alimentaires sont issus de matériaux diversifiés dont les fonctions se définissent par rapport aux produits emballés. Leurs principales fonctions sont de contenir, regrouper, protéger, servir, informer et attirer.

Ils peuvent également avoir des fonctions supplémentaires par rapport au produit, soit en agissant sur lui « *emballages actifs* » ou avec l'environnement où est exposé le produit, c'est le cas par exemple des emballages contenant des absorbeurs de rayons ultraviolets conçus pour protéger les aliments sensibles à ce type de rayonnement, soit en renseignant sur la qualité du produit « *emballages intelligents* », dans ce cas, l'emballage constitue pour l'aliment une barrière physique contre les facteurs d'altération (O₂, humidité, ...), contrôlent la composition et prolongent la vie des produits alimentaires emballés. De tels matériaux sont en remplacement progressif des matériaux conventionnels, qui servent à la protection mécanique et à la fonction de barrière protectrice [42, 43].

Ces fonctions sont recensées dans le Tableau 2.2.

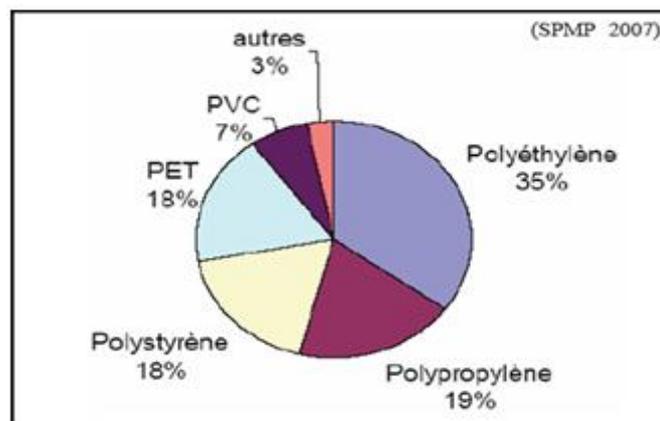
Tableau 2.2 : Classification des emballages actifs et intelligents [44]

Fonctions emballages	
Actifs	Intelligents
Absorbeur d'oxygène	ITT (Indicateurs Temps Température)
Absorbeur de CO ₂	
Absorbeur d'éthylène	
Relargueur de CO ₂	Indicateur présence d'oxygène
Relargueur/absorbeur d'humidité	
Activité microbienne	
Relargueur d'antioxydants	Indicateur de gaz carbonique
Absorbeur d'arômes et d'odeurs	
Relargueur d'arômes et d'odeurs	

Le choix des matériaux est déterminé par plusieurs critères principaux qui sont [41]:

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

La Figure 2.3 représente les principaux polymères utilisés en emballage alimentaire d'après les données du Syndicat des Producteurs des Matières plastiques (SPMP 2007).

**Fig.2.3** : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire [9]

Le Tableau 2.3 présente les matières plastiques les plus utilisées dans le domaine de l'emballage.

Tableau 2.3 : Matières plastiques les plus utilisées dans l'emballage [34]

Polymères	Symboles	Formules	Applications
Polyéthylène	PEBD (basse densité) PEHD (haute densité)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-}$	- Sacs de grande contenance : farine, sucre, lait... - Films, sacs, sachets pour poissons et viandes surgelés... - Corps creux : bouteilles de lait pasteurisé, flacons souples pour pharmacie.
Polypropylène	PP	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n\text{-}$ CH ₃	- Film d'aspect orienté dit OPP pour produits alimentaires : biscuits, purée... - Enveloppement des fleurs.
Polychlorure de vinyle	PVC	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n\text{-}$ Cl	- Corps creux : bouteilles alimentaires. - Films étirables domestiques pour viande, légumes, fromages.
Polystyrène	PS	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n\text{-}$ 	- Pots pour produits laitiers - Bi-orienté (OPS) pour les barquettes transparentes.

2.4 Emballages flexibles multicouches

Dans le secteur de l'emballage, il existe une famille d'emballages flexibles dite « emballages multicouches ». Ils sont au cœur des innovations en emballages. Grâce à des associations complexes, ils permettent de répondre aux attentes des industriels, des consommateurs et de l'environnement. Leur développement permet d'optimiser au maximum les fonctions d'emballage d'un produit alimentaire.

Chaque couche d'un emballage flexible a des propriétés bien précises (perméabilité, résistance mécanique, imprimabilité, aspect visuel...), on relie à l'aide de matériaux additionnels (colle, cire...) les différentes couches pour obtenir ce que l'on appelle une « structure ». L'objectif, au final, est de créer une structure ayant des caractéristiques apportées par les différentes couches. Ces caractéristiques sont jugées nécessaires pour le produit à emballer [24, 44].

2.5 Facteurs contrôlant les propriétés des produits emballés

La durée de vie ou le maintien du produit est contrôlée par trois facteurs [45, 46]:

2.5.1 Les caractéristiques du produit

La sélection d'un emballage demande la connaissance du produit à emballer. Les réactions qui détériorent les aliments incluent des changements de nature enzymatique, chimique, physique et microbienne.

➤ *les changements enzymatiques*

Dépendent de la température, de l'activité de l'eau et de l'altération du substrat (par exemple, la disponibilité de l'oxygène pour les réactions catalysées par des enzymes);

➤ *les changements chimiques*

Incluent le brunissement non enzymatique, l'hydrolyse et l'oxydation des lipides, la dénaturation et la réticulation des protéines, la synthèse des polysaccharides et la dégradation des pigments naturels ;

➤ *les changements physiques*

Incluent le ramollissement, le durcissement, la perte de la solubilité, la perte de la capacité de rétention d'eau, l'agglomération, l'émulsion, l'instabilité, le gonflement et la rupture de l'aliment ;

➤ *le développement des microorganismes*

Dépend de la charge microbienne initiale, du pH du produit, de l'activité de l'eau, du potentiel redox, des nutriments (minéraux, sucres et vitamines), des composés antimicrobiens, de la structure physique du produit, de la température de stockage, de l'humidité relative et de la concentration des gaz (particulièrement l'oxygène et le dioxyde de carbone).

2.5.2 *Les propriétés de l'emballage*

La connaissance des caractéristiques du produit et des conditions de stockage et de distribution dicte les propriétés barrière nécessaires aux matériaux d'emballage.

Ces propriétés barrière sont des facteurs vitaux dans la préservation de la qualité des aliments. Elles incluent principalement la perméabilité aux gaz (O₂, CO₂, N₂, éthylène, etc.), à la vapeur d'eau, aux arômes et la résistance aux graisses ou à la lumière. Toutefois, dans le choix des matériaux d'emballage, d'autres facteurs comme la résistance mécanique, la migration/absorption et la résistance chimique doivent être pris en compte.

-Interactions contenant/ contenu

Il est indispensable de connaître avec précision la composition de l'emballage et de son contenu pour déterminer et maîtriser les interactions possibles entre eux.

L'une des principales difficultés dans l'étude de ce système réside dans le manque d'informations concernant la formulation et les compositions du matériau, les producteurs de résine ne livrant que difficilement leurs secrets de fabrication.

Les industries agroalimentaires devraient davantage exiger à leurs fournisseurs de plastiques, des produits conformes à la réglementation et exiger des informations sur les caractéristiques physico-chimiques afin de faciliter les études des produits fabriqués [4, 9].

Les interactions qui peuvent exister entre l'aliment et son emballage ainsi que leur environnement sont schématisées sur la Figure 2.4, dont les détails seront expliqués dans le chapitre 3.

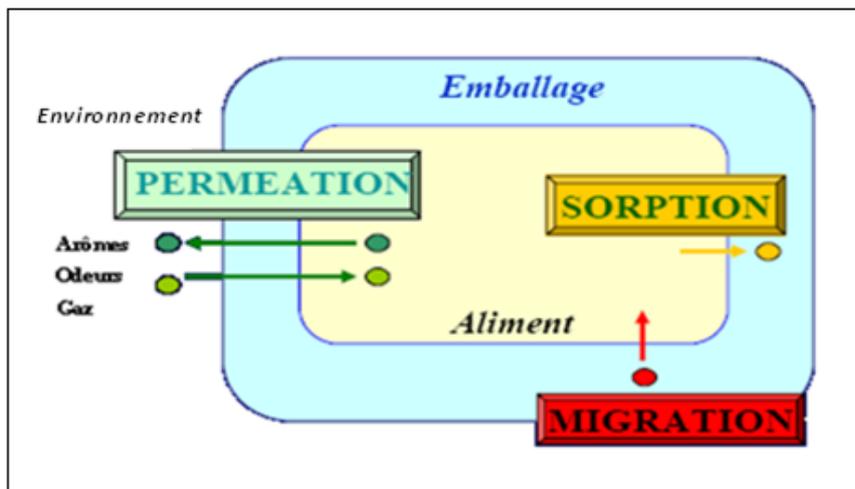


Fig.2.4 : Echanges de matières et interactions entre les matériaux et leur environnement [1]

2.5.3 Les conditions de stockage et de distribution

La température, l'humidité relative et la lumière auxquels le produit est exposé pendant le stockage ainsi que la distribution représentent des facteurs environnementaux qui doivent être pris en compte lors du choix du matériau d'emballage.

2.6 Les emballages laitiers

2.6.1 Caractéristiques d'un emballage hygiénique

L'évolution actuelle des exigences des autorités sanitaires et des consommateurs aussi bien dans l'industrie laitière que dans toutes les industries alimentaires fait que l'on tend de plus en plus à conditionner les aliments en emballages qui répondent aux conditions suivantes [7]:

- ✓ L'emballage doit être inviolable, de telle sorte qu'entre le moment du conditionnement et le moment de la consommation il soit protégé contre les manipulations frauduleuses, et qu'il existe une garantie concernant son origine ;
- ✓ L'emballage doit être d'un format tel que son contenu corresponde au besoin du consommateur et sa capacité doit être en rapport avec les qualités de conservation du produit.

2.6.2 Conditions bactériologiques

Un emballage de bonne qualité doit permettre d'éviter ou de limiter au minimum toute contamination microbienne. A cet égard, il faut noter que les emballages peuvent ne servir qu'une fois et que leur surface interne soit parfaitement lisse. L'emballage ou le sachet de lait subit un traitement à l'UV juste avant son remplissage afin d'être désinfecté de toute impureté ou contamination pouvant surgir pendant son transport [7].

2.6.3 Conditions chimiques

Un emballage de bonne qualité doit [7, 47]:

- ✓ être constitué des matériaux qui ne risquent pas de céder la moindre trace de leurs constituants (par solubilisation ou fusion à la chaleur) aux produits qu'ils sont appelés à contenir ;
- ✓ être inattaquables par ces mêmes produits ;
- ✓ permettre, dans la mesure du possible, d'éviter toute cause directe ou indirecte d'altération chimique des composants du lait et en particulier l'oxydation des lipides.

Le schéma suivant montre les différentes interactions possibles entre le lait, le matériau en contact et l'environnement [7] :

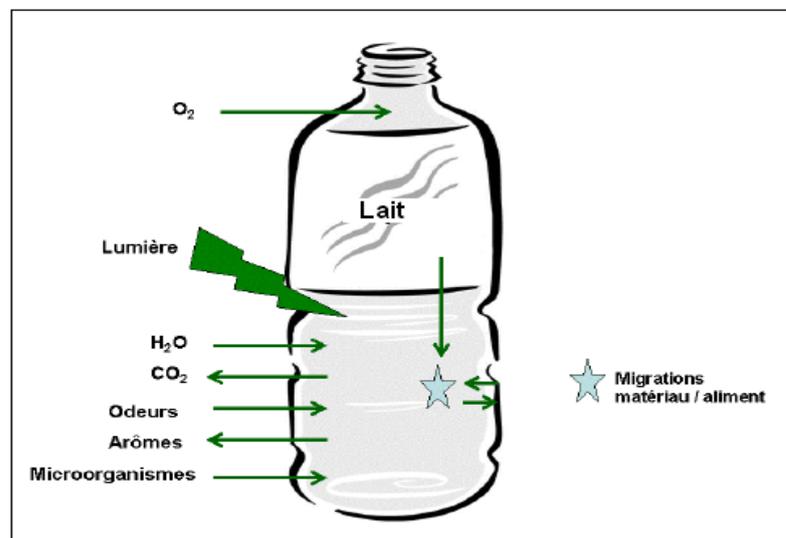


Fig.2.5 : Interaction Lait/Emballage/Environnement [7]

Chapitre 3

Les Interactions Contenant-Contenu

3. LES INTERACTIONS CONTENANT-CONTENU

3.1 Introduction

Les polyéthylènes commercialisés nécessitent l'addition de plusieurs additifs pour prévenir leur dégradation durant leur transformation et leur utilisation finale afin d'acquérir de meilleures performances. Si ces polymères sont utilisés pour emballage alimentaire, les additifs ou les produits de dégradation du plastique peuvent migrer dans les aliments entraînant éventuellement des modifications des qualités nutritionnelle, gustative et olfactive du produit [48].

En effet, le contact entre les aliments et les emballages plastiques est presque toujours à l'origine de transferts réciproques entre le contenant et le contenu.

Les éventuels transferts doivent être limités de manière à ne pas mettre en danger la santé publique, ni à entraîner des changements indésirables dans les aliments. Dans le but de maîtriser ces échanges, l'Union Européenne, les Etats Unis et le Japon, ont adopté des dispositions législatives et réglementaires comparables [10].

3.2 Les interactions contenant-contenu

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage et l'aliment qu'il contient. L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique et peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage [2, 9].

Les principaux types d'interactions contenant/contenu sont les suivants [2, 10, 49, 50]:

3.2.1 La sorption

Il s'agit de la sorption des constituants de l'aliment (arômes) par l'emballage, il peut s'agir soit de la *physisorption* (adsorption) qui repose principalement sur des phénomènes d'attraction de charges entre un composé présent dans l'aliment et la surface interne de l'emballage ou bien de la *chimisorption* (absorption) de produits présents dans l'aliment qui consiste en la dissolution plus ou moins importante dans le polymère qui dépend du coefficient de partage du composé considéré. Ce phénomène peut conduire au gonflement du matériau plastique (Figure 3.1).

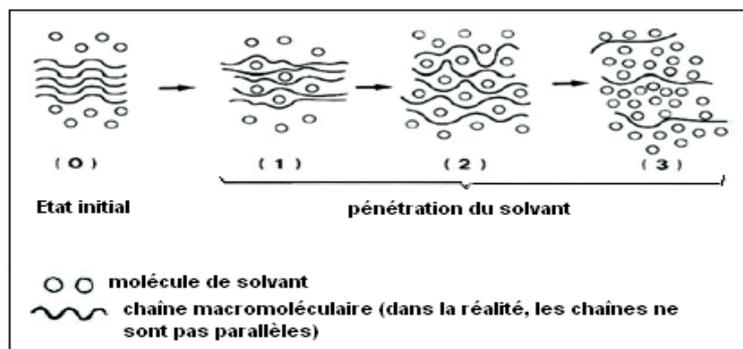


Fig.3.1 : Représentation du phénomène de sorption par l’emballage [51]

3.2.2 La perméation

Il s’agit de la perméation de substances d’un côté à l’autre des parois de l’emballage qui correspond à la pénétration en profondeur dans la matrice polymérique d’un ou plusieurs constituants de l’aliment pouvant aller jusqu’à le transpercer. Elle concerne notamment les substances très volatiles comme les gaz dont la vapeur d’eau. On accorde une importance particulière à la perméation de gaz (O_2 vers l’aliment, CO_2 vers l’extérieur de l’emballage) ;

3.2.3 La migration

La migration est définie par le transfert d’un constituant d’un système depuis une région de concentration élevée vers une autre de concentration moindre. Il s’agit de migration de substances présentes dans le matériau d’emballage vers l’aliment dont la toxicité peut éventuellement ne pas être négligeable (Figure 3.2).

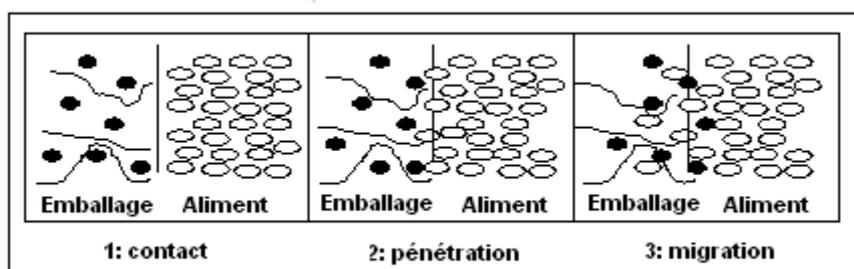


Fig.3.2 : Représentation du phénomène de migration des adjuvants [52]

3.3 Les migrants potentiels

Toute substance présente dans un matériau d’emballage peut migrer vers l’aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le Comité Scientifique de l’Alimentation Humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal [9, 53].

La migration dépend d'un certain nombre de paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné.

Une classification des migrants potentiels en trois catégories facilite l'évaluation du risque sanitaire [2]:

- ✓ Les réactifs et produits de polymérisation ;
- ✓ Les additifs des polymères ;
- ✓ Les migrants potentiels à caractère non prévisible.

3.3.1 Les réactifs et produits de polymérisation

Les monomères sont utilisés dans la synthèse de polymères. Des traces de monomères et d'oligomères peuvent subsister à la fin de la synthèse et être retenus dans la matrice où ils sont généralement très solubles. Ils ont un potentiel de migration important, leur masse moléculaire étant souvent faible [2].

Des catalyseurs ou des amorceurs sont également utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation. Ces substances (ou leur dérivés) à base de métaux et/ou de substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans l'emballage [2].

3.3.2 Les additifs

Ce phénomène de migration est étroitement lié à la composition du produit emballé (nature, volatilité, concentration des molécules) ainsi qu'à son affinité vis-à-vis des constituants d'additifs.

Les additifs sont la source majoritaire des migrants potentiels. Deux classes principales d'additifs sont à prendre en compte, les stabilisants et les adjuvants technologiques (charges, colorants, pigments, plastifiants, lubrifiants, renforts...) [2].

3.3.3 Les migrants potentiels à caractère non prévisible

Ces substances présentes dans l'emballage ne sont pas introduites de façon délibérée. Elles peuvent provenir de plusieurs origines [2, 9, 53]:

- ✓ De la dégradation du polymère, de ses additifs, sous l'action de la lumière, de l'oxydation, d'une mise en œuvre à haute température prolongée, d'une hydrolyse ;
- ✓ De la perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage...) ;
- ✓ D'une pollution accidentelle avant recyclage (produits domestiques, essence, diluants, solvants, pesticides...).

3.4 Facteurs influençant la migration

Ils sont répertoriés comme suit [1, 4, 10, 54] :

3.4.1 Compatibilité du produit emballé avec le polymère

Le phénomène de migration est fonction de la nature et de la polarité du polymère ainsi que de sa nature physique ou chimique. La plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, la migration est plus prononcée dans un milieu gras que dans un milieu aqueux.

3.4.2 Temps de contact entre le matériau et l'aliment

C'est un facteur déterminant. Il est à noter que la vitesse de migration est plus élevée au début du processus et qu'elle diminue ensuite. Elle peut cependant conduire parfois à l'extraction quasi totale des additifs.

3.4.3 Température

Les phénomènes de transfert de matière au sein du polymère sont, la plupart du temps plus importants, lorsque la température est élevée. En effet, la mobilité des chaînes de polymère augmente avec la température et ce d'autant plus que cette dernière est proche ou supérieure à la température de transition vitreuse du substrat macromoléculaire.

3.4.4 Agitation

Dans le cas d'un produit liquide, la quantité d'additif désorbée est plus importante lorsque le milieu est agité. En effet, les turbulences provoquées ont pour résultat de réduire la concentration du migrant à l'interface matériau/aliment et donc de faciliter la migration par l'apparition d'un nouveau gradient de concentration.

3.4.5 Epaisseur de l'emballage

Il est évident que plus le matériau est épais, plus la quantité de plastifiant participant à la migration est importante. Ceci explique la tendance à utiliser, grâce à des améliorations technologiques, des emballages de plus en plus minces.

3.4.6 Effet de synergie

L'association de plusieurs adjuvants peut être à l'origine d'augmentation de la migration globale. C'est ainsi que, même en faible quantité, l'huile de soja époxydée (HSE), présente dans une formulation de PVC plastifié, a pour effet d'augmenter de façon notable la migration spécifique des autres plastifiants au détriment de la sienne propre.

3.5 Perméabilité des films d'emballage

La perméabilité des films pour emballage est le paramètre commun déterminé pour estimer leurs propriétés barrière aux transferts de masse. Comme la durée de vie des aliments est très dépendante de la masse transférée qui se produit dans les aliments et le système d'emballage, les valeurs de la perméabilité sont un paramètre important pour prédire la détérioration des aliments pendant leur stockage [55].

3.6 Réglementations

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

La réglementation applicable en Europe et transposée dans une réglementation française repose sur le principe d'inertie énoncé dans l'article 3 du décret 92-631 du 8 juillet 92:

« Les matériaux et objets doivent être inertes à l'égard des denrées alimentaires. En particulier, ils ne doivent pas céder à ces denrées, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, des constituants dans une quantité susceptible de présenter un danger pour la santé humaine ou animale ou d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération de leurs caractères organoleptiques ».

Sur la base de ces principes, des textes d'application précisent les dispositions spécifiques à chaque matériau ou groupe de matériaux qui sont édités par la direction des journaux officiels.

L'utilisation des encres pour l'impression des emballages alimentaires est très réglementée également et doit répondre au principe de « non-migration » et par l'absence de risque de migration par transfert de la face externe imprimée vers la face en contact avec l'aliment lors du stockage en pile ou en bobine. En effet, le conseil européen a adopté récemment une résolution concernant la migration des espèces inorganiques dans l'aliment en contact avec les plastiques (directive 82/711/CEE). Bien que le phénomène de migration a été focalisé originellement sur les espèces organiques telles que les stabilisants, cela est aujourd'hui étendu pour couvrir les inorganiques. De tels éléments peuvent être présents comme résidus de catalyseurs utilisés dans l'extrusion des plastiques ou plus fréquemment dans les additifs pour encres d'imprimerie [56].

Une liste de contrôle de limite de migration pour les éléments inorganiques est proposée et donne les valeurs spécifiques de ces éléments tels que : l'arsenic, l'antimoine, le cadmium, le plomb, le chrome... etc. et beaucoup d'autres métaux lourds qui sont jugés comme ayant des risques significatifs et considérables [56].

3.6.1 Limites de migration

La migration (Figure 3.3) désigne la quantité de l'élément migrant par unité de masse d'aliment (mg/kg) ou par unité de surface (mg/dm²) [2, 57].

Deux limites sont définies dans les textes réglementaires Européens [2, 50, 58]:

➤ *Limite de migration globale*

Elle concerne l'ensemble de tous les migrants cédés par le matériau. Elle est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm² de matériau en contact avec l'aliment pour des contenants de taille moyenne.

➤ *Limite de migration spécifique (LMS)*

Cette limite de migration concerne les migrants de façon individuelle et est basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg/kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 kg ingère quotidiennement 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, soit [9, 58]:

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{ mg/dm}^2 \text{ de matériau} \quad (3.1)$$

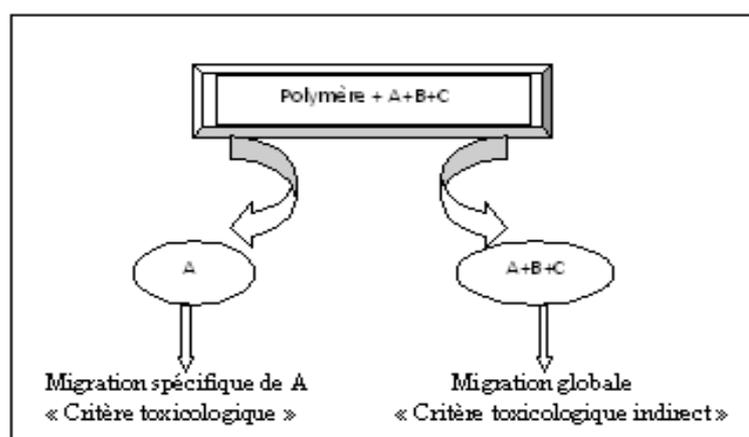


Fig.3.3 : Migration spécifique et migration globale

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

Les objectifs essentiels de l'action réglementaire de sécurité et d'hygiène alimentaire sont [57]:

- ✓ La sauvegarde de la santé publique ;
- ✓ Le respect et la permanence des caractères propres de l'aliment.

Le premier objectif oblige à n'envisager l'élaboration et le choix des matériaux destinés à être mis en contact avec les aliments qu'à partir de constituants connus, d'où le principe de composition dont l'application se traduit par [57]:

- ✓ L'établissement de listes positives ;
- ✓ Le choix de critères de pureté.

Le second objectif implique l'inertie des matériaux (et de leurs constituants) vis-à-vis des denrées alimentaires, d'où le principe d'inertie conduisant à des essais [57]:

- ✓ De compatibilité contenant/contenu ;
- ✓ De migrations globale et/ou spécifique ;
- ✓ De contrôle des propriétés organoleptiques.

L'industriel, responsable de la mise sur le marché de l'aliment emballé, doit fournir un dossier toxicologique, adapté à l'importance de la migration, comme le montre le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Dossier toxicologique [10]

Migration spécifique en mg/kg	Essai de toxicologie
< 0,5	Mutagénèse : - Mutation génétique sur bactérie - Aberrations chromosomiques (cellules de mammifères) - Mutation génétique sur cellule de mammifère
0,5 < MS < 5	Essai 1+ - Etude de bioaccumulation - Etude de toxicité à 90 jours
> 5	Essai 2+ - Etude de l'absorption, la distribution et le métabolisme - Etude sur la reproduction + étude de tératogénèse - Etude à long terme (2ans) sur la cancérogénèse

3.6.2 Utilisation de liquide de simulation

Le contrôle du respect de ces limites de migration globale et spécifique peut être réalisé, soit directement sur les denrées alimentaires, soit à l'aide de liquides simulateurs selon une méthode validée [16].

De nombreux travaux réalisés sur les processus de transfert se heurtent à deux inconvénients majeurs : difficulté d'analyse due à la grande variété et à la complexité des aliments ; durées importantes des tests réels (plusieurs mois, voire une année ou plus), ceci a conduit à faire le contrôle de transfert avec des liquides simulateurs d'aliments pour modifier les conditions opératoires afin de simuler en quelques heures des expériences pouvant durer plusieurs mois.

Une valeur de migration estimée doit toujours être confirmée par voie expérimentale. Son usage permet la réalisation d'essais de migration simplifiés améliorant la reproductibilité.

Quatre liquides de simulation sont proposés [14]:

- ✓ Eau distillée pour les aliments aqueux ;
- ✓ Acide acétique à 3 % (m/v) dans l'eau pour les aliments acides ;
- ✓ Ethanol à 15 % (v/v) dans l'eau pour les aliments alcooliques ;
- ✓ Huile d'olive, huile de tournesol ou mélanges standards de triglycérides, pour les aliments gras.

L'association française de normalisation « AFNOR » édite régulièrement des normes spécifiques décrivant de tels protocoles de simulation, adaptés à chaque cas particulier.

L'agence française de sécurité sanitaire des aliments « AFSSA » complète le dispositif en rendant régulièrement des avis au gouvernement, sur les textes, leur application, l'usage de nouveaux composés, au regard de l'évaluation de risques, dont la gestion reste du domaine politique [14]. Les conditions expérimentales des tests de migration sont présentées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Conditions définies par convention pour les essais de migration avec simulant [14]

Conditions d'emploi	Condition d'essai de migration
<u>Durée de contact</u> $t < 30 \text{ mn}$ $30 \text{ mn} < t < 1 \text{ h}$ $1 \text{ h} < t < 2 \text{ h}$ $2 \text{ h} < t < 24 \text{ h}$ $T > 24 \text{ h}$	<u>Durée du test</u> 30 mn 1 h 2 h 24 h 10 jours
<u>Température de contact</u> $T < 5^\circ\text{C}$ $5^\circ\text{C} < T < 20^\circ\text{C}$ $20^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$ $40^\circ\text{C} < T < 70^\circ\text{C}$ $70^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$ $100^\circ\text{C} < T < 121^\circ\text{C}$ $121^\circ\text{C} < T < 130^\circ\text{C}$ $130^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$ $T > 150^\circ\text{C}$	<u>Température du test de migration</u> 5°C 20°C 40°C 70°C 100°C 121°C 130°C 150°C 175°C

3.7 Travaux antérieurs sur les interactions PE/aliments

GALIKHANOV et al. [43] ont étudié l'effet de la polarisation sur la cinétique de migration et la quantité totale des migrants transférés du matériau d'emballage en polyéthylène dans des solvants polaires et apolaires. Une diminution de la quantité des migrants du film polymère vers l'isooctane non polaire et une faible diminution des migrants dans le solvant éthanol polaire représentent les résultats de la polarisation qui sont dus à l'effet d'induction d'un champ électrique. Bien que la formation des groupes oxydés sur la surface du film par la polarisation « corona » ait un effet sur le processus de migration, cet effet n'est pas un facteur déterminant. Il est à noter que la tenue des matériaux polarisés dans l'éthanol à 40°C résulte dans la réduction significative de leurs propriétés électriques au 6^{ème} jour et pratiquement le relâchement de la charge au 10^{ème} jour. En se basant sur ces résultats, il a été conclu que le film en polyéthylène constitue un matériau d'emballage alimentaire actif.

GARCIA et al. [48] ont développé une méthode analytique pour déterminer les niveaux de migration spécifiques des antioxydants phénoliques de différents films en PEBD dans les simulateurs d'aliments. Les additifs considérés n'ont pas été trouvés supérieurs aux limites imposées par la réglementation. L'analyse des antioxydants a été faite par la HPLC couplée au détecteur UV.

THOMPSON et al. [56] ont développé une nouvelle méthode basée sur l'utilisation de traceurs pour la mesure de la migration des éléments en traces dans les aliments dans les quatre simulateurs standards d'aliments. L'échantillon du matériau est irradié par un flux thermique à neutrons de $10^6 \text{ n/m}^2 \cdot \text{s}$ pour activer les éléments en traces. Les études préliminaires ont montré que des limites de détection autour de $0,2 \text{ } \mu\text{g/dm}^2$ ($0,002 \text{ mg/kg}$) peuvent être atteintes pour l'antimoine. Cette méthode peut être appliquée pour la mesure de la migration dans les aliments réels.

Chapitre 4

Généralités Sur Le Lait

4. GENERALITES SUR LE LAIT

4.1 Introduction

Le lait constitue un produit de base dans le modèle de consommation algérien. Sa part dans les importations alimentaires totales du pays représente environ 22 %.

Les capacités de production industrielle de lait et produits laitiers en Algérie ont connu une forte expansion depuis les premières années de l'indépendance en passant de 24 millions de litres en 1963 à 1,3 milliards de litres équivalent-lait en 1994 [59, 60].

L'industrie laitière est à dominante publique, son activité est essentiellement orientée vers la production de laitages (fromages, desserts lactés, yaourts...). La production de lait pasteurisé demeure le monopole des laiteries étatiques.

Parmi les produits dérivés du lait, le lait fermenté conditionné appelé « L'ben » est pratiquement produit par les mêmes unités de production de lait.

Cet aliment existe depuis la nuit des temps, il permet une meilleure conservation du lait. Son origine historique et géographique n'est pas connue exactement, il semble que les premiers laits fermentés sont apparus au moyen orient, il y a dix à quinze mille ans [61]. C'est un produit laitier en croissante évolution sur le marché algérien et il est largement consommé, surtout en période estivale.

4.2 Généralités sur le lait

4.2.1 Définition

Le lait est un liquide opaque blanc mat jaunâtre d'une saveur douce légèrement sucrée, qui est sécrété par les glandes mammaires des mammifères femelles [62].

Le lait est un système dynamique en raison de la présence d'enzymes endogènes, de micro-organismes et de l'existence d'équilibres ioniques qui dépendent des conditions de pH et de température qui conditionnent la stabilité des éléments dispersés. Ces évolutions physiques, physico-chimiques et biologiques conduisent à son instabilité [63].

4.2.2 Types de lait

Il existe plusieurs types de lait de consommation qui se caractérisent notamment par les traitements thermiques qui leur sont appliqués pour leur conservation ou le taux de matière grasse ajoutée. En fonction du taux de matière grasse, il existe du « lait entier, lait demi écrémé et lait écrémé » et en fonction du traitement thermique appliqué, on trouve [64, 65]:

➤ *Le lait pasteurisé*

Traité thermiquement à 90°C pendant 30 secondes pour une durée de conservation de quelques jours au frais ;

➤ *Le lait stérilisé*

Subit un traitement thermique de 100°C à 120°C pendant environ 20 mn et peut être conservé jusqu'à 150 jours à température ambiante ;

➤ *Le lait UHT*

C'est un lait qui a été soumis à Ultra Haute Température de 150°C pendant 2 secondes. La durée de conservation est de 90 jours.

4.2.3 Composition du lait

Le lait est un mélange d'une grande complexité qui en fait un des aliments le plus complet qui soit. Il contient tous les éléments nécessaires à la vie : l'eau, les lipides, les protéines, les glucides et les sels minéraux. On retrouve également en quantités moindres : des vitamines, des enzymes, des pigments et des gaz dissous [66].

La présence de nombreux facteurs de croissance permet de satisfaire de nombreuses espèces microbiennes exigeantes et difficiles à cultiver dans un milieu moins complet. Le lait constitue donc au sens écologique du terme, un écosystème [67].

Le lait pasteurisé conditionné, commercialisé en Algérie fournit à peu près 24 à 27 % de protéines, 24 à 29 % de lipides et 657 à 855 mg de calcium pour 100 g de produits [68].

Le lait comporte [66, 67, 69] :

➤ *L'eau*

L'eau est le constituant le plus important du lait. Son caractère polaire lui permet de former des solutions vraies avec les substances polaires à savoir les glucides et les minéraux et une solution colloïdale avec les protéines hydrosolubles du sérum.

➤ *La matière grasse*

La matière grasse du lait se compose principalement de triglycérides (98%), des phospholipides (1%) et d'une fraction insaponifiable (1%) constituée en grande partie de cholestérol et de β carotène.

➤ *Les protéines*

Le lait représente une façon simple et saine d'atteindre une proportion suffisante d'acides aminés. En effet, la caséine, principale protéine du lait, contient la gamme des 20 acides aminés essentiels pour le bon fonctionnement des cellules vivantes.

➤ *Le lactose*

Le lactose est le principal glucide du lait qui possède un rôle énergétique et représente environ 30 % de la valeur calorifique du lait.

➤ *Les enzymes*

Dans les conditions normales, le lait contient une grande variété d'enzymes qui sont des substances organiques de nature protéique produites par des cellules ou organismes vivants agissant comme catalyseurs dans les réactions biochimiques. L'activité enzymatique est fortement influencée par la température et le pH.

➤ *Les minéraux*

Le Tableau 4.1 regroupe les proportions en minéraux du lait.

Tableau 4.1 : Composition du lait en minéraux [67]

Minéraux	Teneur en (mg/kg)	Minéraux	Teneur en (mg/kg)
Sodium (Na)	455	Calcium (Ca)	1180
Magnésium (Mg)	105	Fer (Fe)	0,500
Phosphore (p)	895	Cuivre (Cu)	0,100
Chlore (Cl)	958	Zinc (Zn)	3,800
Potassium (K)	1500	Iode (I)	0,280

➤ *Les vitamines*

Ce sont des substances indispensables, certaines jouent le rôle de coenzymes. Un litre de lait couvre pratiquement la totalité des besoins journaliers d'un être humain en vitamines A, B₁ et B₂ (Tableau 4.2).

Tableau 4.2 : Teneur moyenne des principales vitamines du lait [63]

Vitamines liposolubles		Vitamines hydrosolubles	
vitamines	Teneurs moyennes (µg/ml)	vitamines	Teneurs moyennes (µg/ml)
Vitamine A	40	Vitamine C	2
Vitamine D	2,4	Vitamine B ₁	45
Vitamine K	5	Vitamine B ₂	175
Vitamine E	100	Acide pantothénique	350

4.3 Le lait pasteurisé

4.3.1 Définition

D'après Porcher, le lait pasteurisé est défini comme étant un lait pour lequel a été détruite, par l'emploi convenable de la chaleur, la presque totalité de sa flore banale et de sa flore pathogène, tout en s'efforçant de ne toucher qu'au minimum à sa structure physique, à ses équilibres chimiques ainsi qu'à ses éléments biochimiques (les diastases et les vitamines) [70].

4.3.2 Propriétés du lait pasteurisé

➤ Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques du lait sont regroupées dans le Tableau 4.3 suivant.

Tableau 4.3 : Propriétés physico-chimiques du lait [71]

Propriétés physico-chimiques	Unités	Valeurs moyennes
Densité à 20°C	-	1,032 - 1,034
Chaleur spécifique à 20°C	-	0,93
Point de congélation	°C	-0,55
pH	-	6,5 - 6,6
Acidité	°D	16 - 18
Indice de réfraction à 20°C	-	1,34
Viscosité absolue à 15°C	centipoises	1,2 - 2,54
Tension superficielle	dynes/cm	53
Matière grasse	g/l	13
Extrait sec total	g/l	100

➤ Propriétés microbiologiques

Le lait de même provenance d'une traite effectuée dans les conditions d'hygiène normale, renferme de nombreux germes dont le développement rapide est assuré par sa température à la sortie de la mamelle (35°C) ainsi que par sa richesse en eau et en glucides.

Parmi ces germes présents dans le lait, on trouve [72]:

- Les bactéries lactiques

Les bactéries lactiques sont responsables de l'acidification du lait par transformation du lactose en acide lactique, lorsque le lait laissé à température ambiante atteint 6 à 7 g/l d'acide lactique, la caséine (principale protéine du lait) coagule et le lait tourne ce qui donne du lait

caillé. La fermentation lactique s'accompagne de modifications biochimiques, physico-chimiques et organoleptiques du produit [73].

-Les microbes saprophytes divers

Ils se développent lorsque la traite du lait est mal soignée. On trouve les bactéries coliformes et les bactéries protéolytiques, responsables de troubles digestifs et confèrent un mauvais goût au lait.

➤ *Propriétés organoleptiques*

La couleur du lait est due en grande partie à la matière grasse. Son odeur est caractéristique, elle est liée à l'ambiance de la traite, à l'alimentation de l'animal et à la conservation du lait. Les laits industriels subissent des désaérations, ce qui diminue et homogénéise les odeurs et les saveurs.

Les acides gras à courte chaîne sont ceux qui ont le goût et l'arôme les plus marqués. Ils donnent aux produits qui les contiennent une odeur et un goût de rance prononcés [74].

4.3.3 *Matières premières*

La fabrication du lait pasteurisé conditionné nécessite l'utilisation de matières premières à savoir la poudre de lait, l'eau de process ainsi que la matière grasse ajoutée, d'une chaîne de production fiable et d'une hygiène absolue [68].

➤ *La poudre de lait*

C'est un produit solide obtenu par élimination de l'eau du lait (teneur en eau < 5%), constitué essentiellement de la matière sèche du lait, qui se stocke pour être utilisée après reconstitution pour la production de nombreux aliments tels que les laits liquides de consommation, les laits fermentés, les fromages...etc

➤ *L'eau de process*

Il s'agit d'une eau potable dont la qualité joue un rôle considérable dans la qualité du produit fini. Elle doit être traitée chimiquement de façon à éliminer tout microorganisme et de garder un taux précis de sels minéraux essentiels (Cl, Mg, Ca).

Les caractéristiques recommandées pour une eau chimiquement convenable pour la reconstitution du lait et ses dérivés, sont données dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Caractéristiques chimiques de l'eau convenable pour la reconstitution du lait [75]

Eléments chimiques	Proportions (mg/l)
Dureté	0 - 15
Chlorure en Cl^-	< 15
Sulfate en SO_3	6
Nitrate en azote	0
Matière organique	0
Phosphate en P_2O_5	0
Azote en NH_3	0

4.3.4 Technologie de fabrication

La Figure 4.1 représente le diagramme de fabrication du lait pasteurisé à la laiterie-Fromagerie de Boudouaou (LFB).

➤ La pasteurisation

La pasteurisation se fait en continu dans un circuit fermé à l'abri de l'air, à température de passage équivalente à 90°C pendant 30 secondes. Il s'agit d'un traitement thermique qui permet de détruire les microorganismes pathogènes pouvant être présents dans les matières premières et prolonger la durée de conservation du lait.

➤ Le refroidissement

Le refroidissement se fait dans des échangeurs à plaque à l'abri de l'air, qui permet de passer rapidement de 20°C ou 25°C à 4°C , afin de bloquer le plus rapidement possible les activités métaboliques et enzymatiques ainsi que de limiter les problèmes de post acidification.

➤ Le conditionnement

Le lait est conditionné dans des sachets de polyéthylène basse densité de contenance d'un litre, le stockage se fait à une température voisine de 4°C et la durée de conservation ne dépassant pas 5 jours à partir de la date de fabrication.

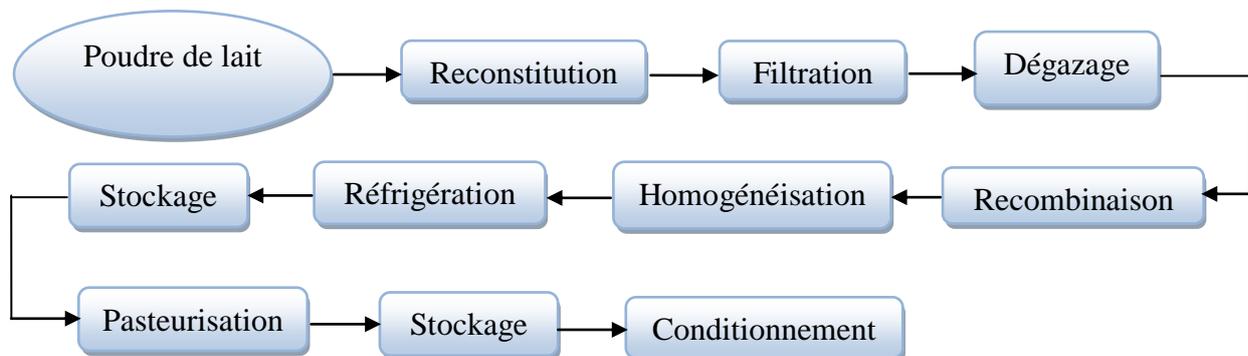


Fig.4.1 : Diagramme de fabrication de lait pasteurisé conditionné [68]

4.4 Le lait fermenté

4.4.1 Définition

Selon la réglementation française, c'est un produit laitier composé exclusivement de matières premières d'origine laitière (lait et constituants du lait), qui résulte d'une fermentation lactique par des levains lactiques mésophiles [76]

Les laits fermentés diffèrent les uns des autres par [70]:

- ✓ *leur état final* : qu'il s'agisse de coagulum plus ou moins ferme ou d'une crème plus ou moins visqueuse ou bien d'un liquide ;
- ✓ *l'origine du lait* : provenance d'une ou plusieurs espèces animales ;
- ✓ *composition du lait* : lait écrémé ou enrichi en matière grasse à l'état dilué ou concentré ;
- ✓ *les additifs* : sucre, arôme et colorants ;
- ✓ *température d'incubation* ;
- ✓ *traitements technologiques* ;
- ✓ *caractères de la flore lactique*.

4.4.2 Propriétés et caractéristiques

C'est un produit à viscosité plus ou moins élevée, fluide qui peut être assimilé à des boissons. Les levains lactiques mésophiles confèrent au produit des caractéristiques organoleptiques propres, en particulier, la consistance et la saveur acide [70, 76].

Les Tableaux 4.5 et 4.6 présentent respectivement les propriétés physico-chimiques et microbiologiques du lait fermenté « l'ben », selon la norme algérienne de fabrication.

Tableau 4.5 : Propriétés physico-chimiques du lait fermenté « l'ben » [68]

paramètres	valeurs
Acidité (°D)	60
pH	4,4 – 4,8
Matière grasse (g/l)	10
Extrait sec total (g/l)	100

Tableau 4.6 : Propriétés microbiologiques du lait fermenté « l'ben » [68]

Les germes (ml)	Teneurs
Coliformes totaux	Max 800
Coliformes fécaux	Max 10
Staphylococcus aureus	Max 10
Germes pathogènes	absence

4.4.3 Technologie de fabrication

Comme pour le lait pasteurisé, la fabrication du lait fermenté nécessite la présence de matières premières telles que la poudre de lait et l'eau de process.

La production du l'ben se fait en plusieurs étapes schématisées sur la Figure 4.2

Le conditionnement du lait fermenté est le même que celui du lait, seulement, il peut être conservé à une température allant jusqu'à 8°C pour une durée de 15 jours au maximum à partir de la date de sa fabrication.

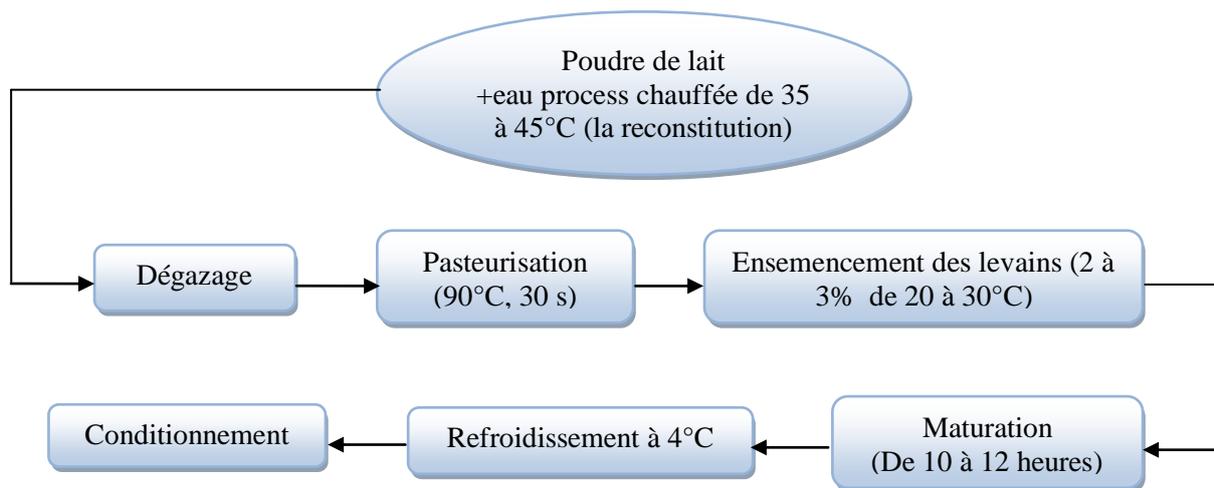


Fig.4.2 : Diagramme de fabrication du lait fermenté pasteurisé [73]

4.5 Conservation au froid

Le froid est apparu, à tout temps, comme un moyen pour conserver les produits périssables. Actuellement, la réfrigération est considérée comme un moyen normal quasi obligatoire, utilisé à tout stade de production, fabrication, transport et commercialisation jusqu'à la consommation.

Le lait et ses dérivées doivent faire l'objet de toutes les règles d'hygiène nécessaires et l'application du froid doit être la plus précoce possible en tenant compte des trois principaux facteurs : le nombre initial de la flore mésophile, la température ainsi que la durée de conservation.

Le froid diminue le métabolisme cellulaire et ralentit le développement de la flore microbienne. La réfrigération se fait en chambre froide bien ventilée, mais reste toujours un moyen de conservation limité.

L'étiquetage de l'emballage doit porter en particulier la date limite de consommation conseillée et la température à respecter fixée par les fabricants [75].

4.6 Causes d'altération du lait

Qu'il s'agisse de lait cru, pasteurisé, stérilisé ou fermenté, les mêmes idées générales sont applicables en ce qui concerne la protection des produits au cours de leur conditionnement et de leur commercialisation. Ce sont des produits essentiellement altérables, d'une part, sous l'effet des germes microbiens les plus divers, et sous l'influence de facteurs physiques ou chimiques d'autre part [7].

4.6.1 Causes d'altération bactériologique

Bien que les constituants du lait constituent les facteurs de croissance dans l'alimentation humaine, seulement ils représentent un milieu d'élection pour le développement de la plupart des microorganismes. Le développement de ces derniers modifie la composition du lait et le rend rapidement impropre à la consommation. Les germes pathogènes qui y auraient pénétré au cours des manipulations conservent leur virulence et sont susceptibles de provoquer de graves affections chez le consommateur.

4.6.2 Causes d'altération chimique

Les constituants du lait et spécialement les lipides, sont extrêmement fragiles et sujets à des altérations chimiques, en particulier à l'oxydation qui, libérant les acides gras des glycérides, donnent aux produits des goûts et odeurs plus ou moins désagréables et modifient plus ou moins profondément leur valeur nutritive suivant l'intensité du phénomène.

Certains métaux (fer et cuivre en particulier) et certains agents physiques (température et lumière) accélèrent et catalysent ces réactions de dégradation.

➤ *La température*

La température peut agir de deux manières sur le lait, suivant qu'elle favorise ou inhibe les altérations d'origine microbienne ou des altérations physico-chimiques en dehors de l'activité d'organismes vivants.

La relation entre la température et la vitesse de multiplication des germes microbiens est bien connue. Il faut cependant retenir que le froid est un remède universel et un moyen de prolonger la conservation en ralentissant les phénomènes biologiques qui tendent à la dégradation du produit.

➤ *La lumière*

Le lait est sensible à l'action de la lumière, surtout celle de la lumière solaire directe. Une action même peu prolongée de la lumière peut déclencher dans le lait des phénomènes d'oxydation qui se traduisent par l'apparition d'un goût particulier dit goût oxydé (sunlight

flavor). Ces phénomènes d'oxydation se poursuivent après que le lait a été soustrait à l'action de la lumière et peuvent le rendre inconsommable.

A la faveur de cette oxydation, il se produit une dégradation des matières grasses du lait (phospholipides) et une dégradation de certains éléments du non gras qui se manifestent par la destruction de l'acide ascorbique (vitamine C), de la riboflavine (vitamine B) et probablement d'autres amino-acides. Non seulement le lait prend un goût désagréable, mais il perd aussi une partie de ses qualités nutritives. Le mécanisme et l'étendue de ce processus ne sont pas encore entièrement connus. Cette action de la lumière se produit en présence d'oxygène.

4.7 Travaux antérieurs sur l'influence de l'emballage sur la qualité du lait

Des travaux faits sur une variété de matières plastiques destinées au conditionnement du lait et des produits laitiers ont révélé qu'il existe bien des interactions entre l'emballage et l'aliment. Le lait subit soit des pertes de ses minéraux, soit des pertes en vitamines ou bien une modification dans sa composition due à l'oxydation des lipides ou à l'activité microbienne.

BENOUADAH et al.[4] ont étudié les interactions lait-récipients plastiques. Les expérimentations réalisées ont permis, d'une part, de confirmer l'effet du contact avec le matériau de conditionnement (PEBD et PS) sur les variations de la composition du lait en minéraux (Zn, Ca et Mg) et, d'autre part, de préciser certains mécanismes physico-chimiques et, en particulier, les effets des modifications des équilibres salins et de la composition du lait en caséine sur la migration des minéraux et leur perméation dans l'emballage.

PAPACHRISTOU et al. [12] ont fait l'étude sur les interactions du lait entier pasteurisé avec différents emballages. Le PET stabilisé a fourni une meilleure protection que le PEHD et le polycarbonate par rapport à l'activité des microorganismes et au degré d'oxydation des lipides à l'abri de la lumière pendant 13 jours. Cependant, ce matériau a provoqué des pertes en vitamines A, B et E durant un contact de 10 à 11 jours, comparé à l'emballage en carton. Aussi, il a été démontré que l'usage des PET stabilisés et pigmentés avec des couleurs sombres (vert, bleu...) donnent des résultats satisfaisants et présentent une meilleure protection en comparaison au PET stabilisé étudié et ce par rapport à la sensibilité et la perte en vitamines du lait exposé à la lumière fluorescente pour des durées de 5 à 6 jours de contact.

CZERNY & SCHIEBER [13] ont utilisé une technique de dilution pour l'extraction des arômes afin de détecter de possibilité d'adsorption des arômes du lait UHT par deux emballages (verre et bouteille en polyéthylène).

Les résultats ont bien confirmé que le PE présente une grande tendance à l'adsorption des arômes du lait pendant que l'affinité des composés d'arômes par rapport au verre est très faible. Une quantification des arômes clés sélectionnés aussi bien dans le PE que dans le lait a permis de faire le calcul de la proportion d'adsorption. Les résultats ont montré qu'il existe une forte influence de la structure chimique du PE sur l'adsorption. Par exemple, les aldéhydes tels que E-2-nonenal et E-2,6-nonadienal possèdent beaucoup plus d'affinité pour le PE que la lactone et les acides.

Les résultats ont donc montré que les arômes totaux du lait UHT emballé dans le polyéthylène peuvent être transférés pendant le stockage aussi bien par adsorption que par le processus de perméation de composés des arômes dans et à travers l'emballage (vers l'atmosphère).

Chapitre 5

Méthodes d'Analyses Utilisées

5. METHODES D'ANALYSES UTILISEES

5.1 Introduction

L'analyse des additifs se heurte à différentes limites dues à leurs faibles concentrations dans le polymère et à la grande variabilité de leurs caractéristiques chimiques telles que la masse moléculaire, la polarité, la thermolabilité et la solubilité dans les solvants organiques. Cependant, un certain nombre de travaux de recherche ont été réalisés afin de mettre en œuvre des techniques d'analyses fiables qui seront décrites dans ce chapitre.

5.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « IRTF » est un développement ultérieur de la spectroscopie IR. Elle est utilisée pour l'identification qualitative et semi-quantitative des groupements fonctionnels des molécules présentes dans les matières plastiques.

C'est une technique qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, ce qui provoque la déformation et permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques excitées.

Le spectre infrarouge donné par l'ensemble des bandes d'absorption, est spécifique d'une molécule, d'un ion ou d'une structure cristallisée, du fait de leur composition chimique et leurs structures différentes.

La spectroscopie infrarouge a été mise en évidence lorsque la dispersion de la lumière a été possible. Cette technique est très utilisée pour l'étude des polymères et des additifs tant du point de vue qualitatif que quantitatif. Comme les concentrations en additifs sont faibles, seules les bandes les plus intenses sont apparentes [27, 77, 78].

La technique permet ainsi d'obtenir des informations détaillées sur [77]:

➤ *La structure chimique des macromolécules et la composition du polymère*

Identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs...

➤ *Les modifications de structure des polymères*

Résultant de traitements chimiques, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

- *Principe d'analyse*

La matière soumise au rayonnement en absorbe une partie variable selon la longueur d'onde ou l'énergie apportée par le faisceau lumineux et la concentration de l'espèce absorbante d'où diminution de l'intensité transmise par le matériau analysé [77, 79].

L'analyse de la lumière transmise en fonction de la fréquence (la longueur d'onde), se traduit par un spectre sur lequel chaque bande, repérée par son nombre d'onde, correspond à un mode de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge varie entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [78, 80].

La Figure 5.1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

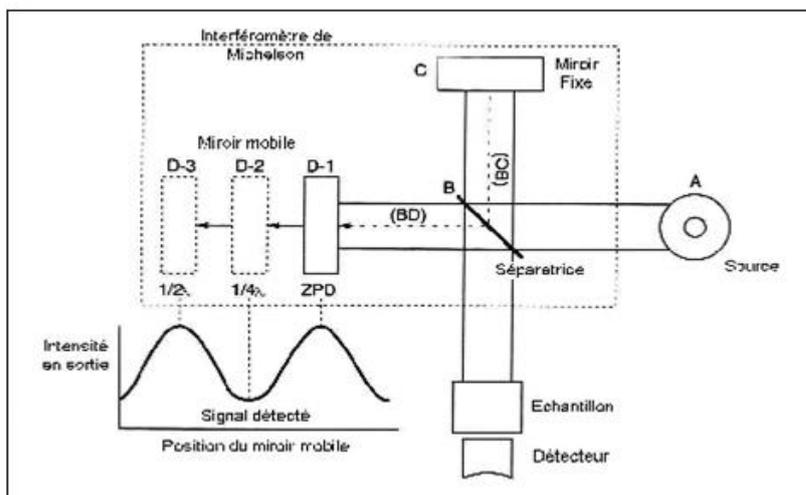


Fig.5.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [80]

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 5.2), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

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

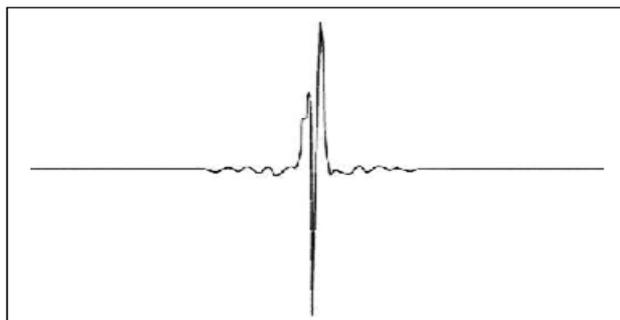


Fig.5.2 : Interférogramme en sortie du détecteur [81]

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [77].

5.3 Spectroscopie UV/Visible

Le domaine du spectre UV/Visible s'étend de 200 à 400 nm pour le proche UV alors que le domaine du spectre visible s'étend de 400 à 800 nm environ [81].

La lumière arrivant à un échantillon peut être transmise, réfléchi, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert utilisée en Infrarouge permet de calculer la quantité de lumière transmise à travers une épaisseur donnée [82].

La spectroscopie d'absorption UV visible est couramment appliquée en analyse organique. C'est une technique d'utilisation relativement simple et rapide qui permet une analyse efficace de nombreux adjuvants dans les polymères [77, 82].

Cependant, les faibles concentrations d'additifs et la nécessité d'obtenir des bandes d'absorption fines caractéristiques et distinctes de celles du polymère, limitent considérablement les domaines d'applications, notamment pour les échantillons de composition inconnue [3, 26].

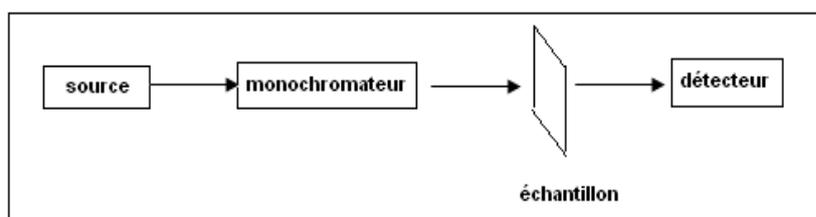


Fig.5.3 : Schéma d'un spectrophotomètre UV de type séquentiel à optique normale [82]

5.4 Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique « SAA » est une analyse minérale des éléments en solution, elle est basée sur le principe qu'un atome initialement à l'état fondamental peut passer à un état excité suite à l'absorption de l'énergie fournie par une lampe à cathode creuse.

La SAA permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces, cette méthode est quantitative et relative (nécessité de faire une courbe d'étalonnage).

Elle couvre un large éventail d'applications : l'analyse des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments...

Une estimation du nombre de photons absorbés peut être alors reliée à la concentration de l'élément analysé selon la loi de Beer Lambert.

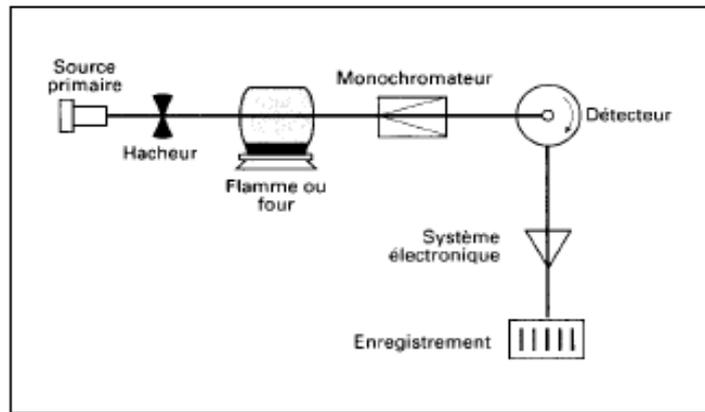


Fig.5.4 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [83]

Le spectromètre d'absorption atomique comprend trois parties principales [84, 85]:

- ✓ *Le brûleur pulvérisateur:* sert à porter l'élément à doser à l'état de vapeur monoatomique ;
- ✓ *Une source lumineuse:* qui produit une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, on utilise essentiellement les lampes à cathodes creuses ;
- ✓ *Le système optique et le détecteur*
- ✓ *Un atomiseur:* son rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental, on distingue deux types : les flammes et les fours graphites ;

➤ *Atomiseur à flamme*

Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent. Il faut noter que seulement quelques % de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.

➤ *Atomiseur à four graphite*

Un atomiseur à four graphite consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur.

5.5 Essai de traction

L'essai de traction uniaxiale est un essai « simple » à mettre en œuvre. Le principe de base est de déterminer la loi de comportement contrainte-déformation.

Il consiste à soumettre une éprouvette du matériau à étudier à une traction et à mesurer l'allongement ΔL correspondant à une force F appliquée.

L'essai consiste à étirer, jusqu'à rupture, des éprouvettes normalisée, sur une machine d'essai appelée dynamomètre, en mesurant la force et l'allongement pendant l'extension jusqu'à la rupture.

En raison de son dépouillement simple, l'essai permet d'établir des lois de comportement fiables. En outre, il présente une reproductibilité remarquable.

➤ *Appareillage*

- ✓ Machine de traction type universel ;
- ✓ Presse ;
- ✓ Emporte-pièce pour le découpage des éprouvettes spécifié dans la norme ISO/R527 ;
- ✓ Cisaille à double lame ;
- ✓ Micromètre pour la mesure de l'épaisseur ;
- ✓ Règle flexible pour la mesure de l'allongement.

La Figure suivante représente les courbes de traction types des matières plastiques.

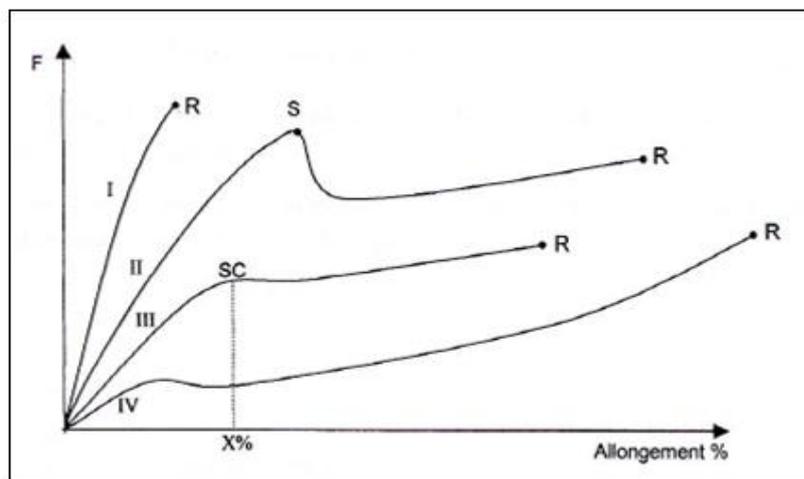


Fig.5.5 : Courbes de traction types des matières plastiques [9]

R: Rupture ;

S: Seuil d'écoulement ;

SC: Seuil conventionnel pour la déformation ;

I: Matériaux fragiles ;

II, III: Matériaux plastiques ;

IV: Matériaux caoutchoucs.

➤ *Calcul et expression des résultats*

- *Résistance à la traction*

Contrainte de traction maximale supportée par l'éprouvette au cours de l'essai de traction poursuivi jusqu'à la rupture.

$$R = F / S \quad (5.1)$$

F: résistance (kg) maximale avant la rupture

S: la section transversale de l'éprouvette (cm²), mesurée à partir des dimensions de l'éprouvette (épaisseur et largeur).

- *Allongement à la rupture*

Accroissement de la longueur de l'éprouvette à la rupture, exprimé en pourcentage par rapport à la longueur initiale.

$$\Delta L = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (5.2)$$

L: Longueur finale de l'éprouvette

L₀: Longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

Chapitre 6

Produits Utilisés Et Modes Opérateurs

6. PRODUITS UTILISES ET MODES OPERATOIRES

6.1 Introduction

Les matières plastiques ont acquis une place importante dans le secteur de l'alimentation. L'évolution progressive de leur fabrication et la diversité de leur utilisation ont conduit à adopter une réglementation et à rechercher des méthodes d'analyses fiables afin de sauvegarder la santé publique et de respecter les caractères propres à l'aliment par une meilleure inertie chimique des matières plastiques et de leurs constituants vis-à-vis des denrées alimentaires [66].

Notre travail porte sur l'étude des interactions pouvant exister entre le sachet plastique en PEBD et les aliments emballés : le lait et le lait fermenté (L'ben) pasteurisés, vu qu'ils représentent des aliments riches en éléments nutritifs et qu'ils figurent parmi les denrées alimentaires les plus consommées en Algérie.

L'étude des interactions est faite selon les méthodes suivantes :

➤ *Méthodes d'analyses spectroscopiques* : Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), UV/Visible et spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ;

➤ *Essai mécanique* : Essai de traction.

Les liquides considérés dans cette étude n'ont pas été analysés par les méthodes spectroscopiques parce que d'après les études qui ont été faites sur le phénomène de migration dans différents milieux simulateurs [86, 87, 88], c'est dans les films plastiques que la migration est plus définie.

En revanche, des analyses physico-chimiques ont été faites pour le lait et le lait fermenté afin de discerner à partir de ces paramètres tout changement lié au phénomène de transfert entre le sachet et l'aliment.

6.2 Emballage utilisé

Il s'agit d'un film pour emballage lait en polyéthylène basse densité (PEBD) fabriqué par l'entreprise FILALI sise à Oued Smar, Alger (Figure 6.1).

C'est un film coextrudé tri-couche en «polyéthylène basse densité linéaire» conforme aux normes exigées pour l'emballage du lait et lait fermenté pasteurisés, de type (copolymère d'éthylène-octène) de premier choix et haute précision (équivalent à celui fabriqué par DOW-CHEMICAL) et de grade alimentaire contenant un mélange d'additifs spéciaux.

Pour les applications alimentaires, le film doit être fabriqué à partir de matières premières vierges, nobles, non régénérées et non déclassées dont un certificat d'analyse est délivré par le fournisseur concerné ou l'organisme spécialisé en la matière.

La formulation du film utilisé est non spécifiée vu qu'il s'agit d'une formulation industrielle confidentielle.

Les caractéristiques de ce film sont les suivantes [89]:

- ✓ Film réalisé par coextrusion sur une machine de haute précision ;
- ✓ Film non imprimé sur la face en contact avec le produit ;
- ✓ Encre spéciale indélébile et alimentaire pour faciliter la soudure aux températures variant de 0 à 45°C, non toxique et conforme à la réglementation et normes Américaines et Européennes d'emballages des produits alimentaires ;
- ✓ L'impression doit résister à la friction du film en milieu humide ;
- ✓ Thermosoudabilité = 3000 soudures / heure à des températures comprises entre 120 et 150 °C.



Fig.6.1: Photo du sachet de lait pasteurisé commercialisé

Les spécifications techniques sont regroupées dans le Tableau 6.1 et les propriétés physiques et mécaniques sont données dans le Tableau 6.2

Tableau 6.1 : Spécifications techniques du film [89]

Épaisseur	75 microns \pm 5%
Largeur	320 mm + 2 mm
Diamètre de la bobine	350 mm
Mandrin	En PVC ou en carton, avec diamètre intérieur =76 mm
Poids de la bobine	20 à 24 kg
Densité	0,920 g/cm ³ à 0,923 g/cm ³ à 23°C
Couleur du film	Couche externe / Couche centrale / Couche interne Blanche / Blanche / Transparente
Impression	selon maquette GIPLAIT jusqu' à 08 couleurs. film imprimé sur la face externe sans contact avec le lait

Tableau 6.2 : Propriétés physiques et mécaniques du film [89]

Propriétés physiques et mécaniques	Valeurs
Etirabilité du film à $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$	1200 %
Allongement à la rupture longitudinale	300 %
Allongement à la rupture transversale	400 %
Résistance à la traction longitudinale	225 kg/cm ²
Résistance à la traction transversale	140 kg/cm ²
Module d'élasticité	1900 kg/cm ²
Rétractibilité à chaud longitudinale	75 %
Rétractibilité à chaud transversale	15 %
Elongation ultime longitudinale	970 %
Elongation ultime transversale	1220 %
Résistance au déchirement	1500 g
Résistance à la perforation	54 N
Température de début de scellage	95°C
Coefficient de friction	18 N/15 mm

6.2.1 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du film sont les suivantes [89]:

- ✓ Le film ne présente aucun effet aux sels, aux bases et à la plupart des acides ;
- ✓ Ne présente aucune odeur sensible, ni saveurs aux températures ambiantes ;
- ✓ Perméabilité à la vapeur : très faible ;
- ✓ Absorption d'eau est de 0,4 % au maximum ;
- ✓ La bande en triple couche se caractérise par l'absence de gel et se comporte avec ténacité à l'extrusion ;
- ✓ Le film n'ayant aucune action toxique ni par contact ni par ingestion (absence de migration contenant-contenu).

6.2.2 Autres exigences de qualité

Elles concernent le comportement du film à basse température (chambre froide, camion frigorifique, congélateur). Les soudures longitudinales et verticales de la pochette de lait emballée dans un bac de 20 litres ne doivent montrer aucune fuite durant des périodes de conservation supérieures à 16 heures à une température inférieure ou égale à (+6°C) [89].

6.2.3 Encres

La teneur en métaux lourds des encres utilisées pour l'impression est conforme aux exigences spécifiées dans le Tableau 6.3.

Tableau 6.3 : Teneur en métaux lourds des encres [89]

Elément	Symbole	Teneurs (ppm)
Antimoine	Sb	< 60
Arsenic	As	< 25
Barium	Ba	< 500
Cadmium	Cd	< 75
Chrome	Cr	< 60
Plomb	Pb	< 90
Mercure	Hg	< 60
Sélénium	Se	< 500

6.3 Modes opératoires des essais de migration

6.3.1 Essai dans les milieux simulateurs d'aliments

Des échantillons sous forme de cercles ont été découpés dans le film (diamètre : 22 ± 3 mm ; épaisseur: 75 ± 2 μ m). L'essai s'est effectué sur une durée de 12 jours, à une température de ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) avec agitation, dans une cellule de migration (Figure 6.2) constituée d'un flacon en verre de 130 ml de capacité à fermeture hermétique, dans lequel on introduit les douze pastilles découpées, séparées les unes des autres par des bagues en verre et traversées par une tige en acier inoxydable (pour les maintenir à la position verticale) et immergées dans 120 ml de liquide simulateur d'aliments à savoir :

- ✓ l'eau distillée ;
- ✓ l'acide acétique à 3 % en volume.

Le dispositif expérimental contenant la cellule est constitué d'un bain marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact réglé à la température d'essai (20°C) (Figure 6.3).

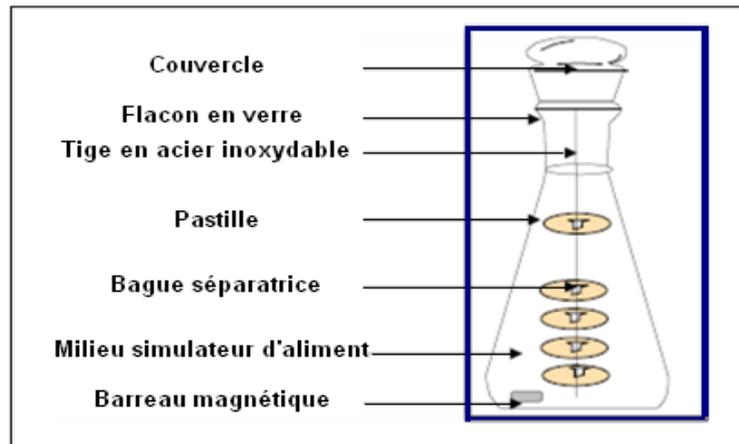


Fig.6.2: Schéma représentatif de la cellule de migration

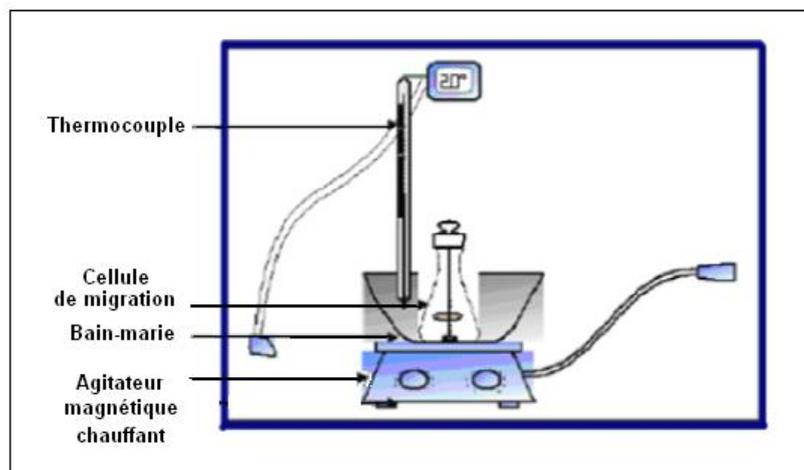


Fig.6.3 : Dispositif expérimental de l'essai de migration.

Un prélèvement d'une pastille avec 10 ml de liquide simulateur s'effectue chaque jour à la même heure. L'éprouvette prélevée est essuyée puis pesée quotidiennement jusqu'à atteindre un poids constant (totalement séchée), à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0.0001 g.

Les variations de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact avec les deux milieux simulateurs permettent de quantifier :

➤ *La variation du taux d'humidité*

La variation du taux d'humidité est une caractéristique qui informe sur le comportement de la pastille vis-à-vis du milieu simulateur liquide. Elle est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = (m_1 - m_0) * 100 / m_0 \quad (6.1)$$

Avec :

m_1 : masse de l'éprouvette prélevée après essuyage.

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

➤ *Le taux de variation de masse*

Le suivi de l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps (en jours) permet d'identifier la nature du phénomène qui se produit lors du contact des éprouvettes en PEBD avec les deux milieux simulateurs. Ce taux est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = (m_f - m_0) * 100 / m_0 \quad (6.2)$$

Avec :

m_f : masse de l'éprouvette prélevée après essuyage à la dernière pesée (poids constant).

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

6.3.2 *Essai dans les sachets de lait et de lait fermenté*

Des sachets commercialisés en PEBD contenant du lait et du lait fermenté ont été conditionnés à 4°C dans un réfrigérateur pendant 16 jours.

Des prélèvements d'un sachet de lait et d'un sachet de lait fermenté ont été effectués régulièrement tous les quatre jours.

La préparation des échantillons pour les analyses se fait par la même procédure que celle suivie pour les éprouvettes mises en contact avec les milieux simulateurs.

6.3.3 *Essai dans le lait avec caséine*

Le lait choisi dans cette étude est le lait pasteurisé partiellement écrémé commercialisé dans les sachets en PEBD (le même que celui pris dans la deuxième partie).

Les éprouvettes de PEBD sont découpées de la même façon que celles mises en contact avec les milieux simulateurs (première partie), au même diamètre et à la même épaisseur.

Le contact se fait comme suit (Figure 6.4) [4]:

Echantillon 1 : mis en contact avec 100 ml de lait (1)

Echantillon 2 : mis en contact avec 100 ml de lait + 0,5 g de caséine (2)

Echantillon 3 : mis en contact avec 100 ml de lait + 1 g de caséine (3)

Echantillon 4 : mis en contact avec 100 ml de lait + 2 g de caséine (4)

Le plastique et le lait sont mis en contact dans des béciers en verre de 120 ml de contenance et maintenus à la température ambiante ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

Les films ont été prélevés après cinq jours de contact puis préparés pour les analyses de la même manière que les films précédents.

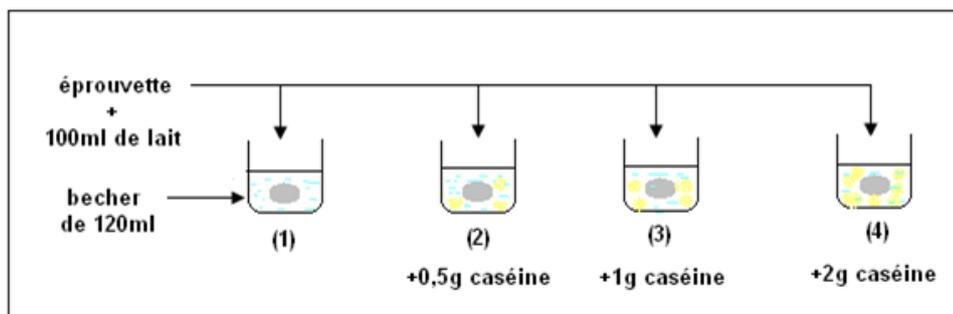


Fig.6.4 : Schéma représentatif de l'essai de migration dans le lait avec caséine rajoutée

6.4 Appareillages et méthodes d'analyse

6.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

➤ Appareillage

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre de marque PERKIN-ELMER de type SPECTRUM ONE relié à un ordinateur qui est doté d'un logiciel GRAMS par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

Les conditions opératoires sont:

- ✓ Résolution : 2cm^{-1}
- ✓ Nombres de scans : 32
- ✓ Domaine de fréquence : $(4000 - 400)\text{cm}^{-1}$

➤ Mode opératoire

Les échantillons à analyser sont sous forme de films transparents de faibles épaisseurs, préparés comme suit :

- ✓ Dissoudre 0,01 g de la pastille dans 1 ml de p-xylène à chaud ($T= 120^{\circ}\text{C}$) avec agitation ;
- ✓ Après dissolution complète, verser et étaler la solution sur un verre de montre et laisser le solvant s'évaporer à l'air ambiant pendant une demi-heure ;
- ✓ Le film transparent ainsi obtenu est extrait délicatement puis analysé.

6.4.2 Spectroscopie UV/Visible

➤ Appareillage

L'analyse spectroscopique UV/Visible a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque PERKIN-ELMER de type LAMBDA EZ 210 SPECTROMETER relié à un ordinateur doté d'un logiciel PESSW.

➤ *Mode opératoire*

Les échantillons analysés sont des films transparents de faibles épaisseurs obtenus de la même manière que ceux préparés pour l'analyse par la spectroscopie IRTF.

6.4.3 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

➤ *Appareillage*

Le spectromètre utilisé est de marque PHILIPS PU 9200X. Les métaux analysés sont : {Zn, Cr, Pb, Cd, Fe, Na, Mg, Ca, K}.

On effectue un étalonnage de l'appareil à l'aide d'une série de solutions filles obtenues par dilution d'une solution mère de 1 g/l. La préparation des solutions mères et des solutions filles nécessite l'utilisation de fioles de 5 ml.

Les sels utilisés sont des chlorures ($ZnCl_2$, $CrCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $FeCl_2$, $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl); sachant que pour chaque élément dosé, une lampe à cathode creuse appropriée est utilisée.

➤ *Mode opératoire*

La minéralisation des échantillons se fait de la manière suivante [86]:

- ✓ Peser 0,01 g dans un creuset en porcelaine ;
- ✓ Introduire le creuset dans un four à moufle réglé à 900 °C pendant deux heures ;
- ✓ Après refroidissement, attaquer les cendres blanches ainsi obtenues par 1 ml d'acide chlorhydrique supra pur ;
- ✓ Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter jusqu'à 5 ml.

6.4.4 Essai de traction

L'essai a été effectué selon la norme ISO / R527 [90] à l'aide d'un dynamomètre de marque LHOMARGY (France). L'éprouvette d'essai est fixée entre deux mâchoires distantes de 50 mm (mâchoires inférieure et supérieure), la traverse mobile se déplace à une vitesse fixe de (500 mm/mn \pm 10 %) jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Les résultats sont obtenus par le calcul de la moyenne des mesures sur quatre essais reproductifs ainsi que l'écart type.

L'essai nécessite la préparation des éprouvettes de dimensions normalisées (éprouvette de type 2 de la norme ISO/R527) qui se fait au moyen d'une cisaille de marque LHOMARGY (France) de 0,01 mm de précision (Figure 6.5).

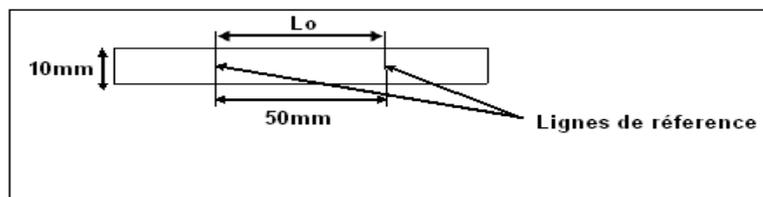


Fig.6.5 : Epreuve découpée pour l'essai de traction [90]

L'essai nécessite d'abord la mesure de l'épaisseur des éprouvettes au moyen d'un micromètre de type ROCH en trois endroits distants et de prendre la moyenne arithmétique de ces valeurs. Les allongements et les résistances à la rupture sont obtenus en faisant la moyenne des résultats obtenus avec les différentes éprouvettes ayant subi l'essai.

6.4.5 Caractéristiques physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du lait et du lait fermenté sont déterminées suivant la norme AFNOR, 1996 [91]. Les modes opératoires sont donnés en annexe C.

➤ *pH*

C'est la mesure du degré d'acidité ionique de l'échantillon à l'aide d'un pH-mètre. Un appareil de marque ANA INSTRUMENT pH 21 a été utilisé.

➤ *Densité*

Le principe consiste à mesurer la densité à l'aide d'un lactodensimètre plongé dans l'éprouvette contenant l'échantillon à analyser avec prélèvement de la température de cet échantillon en même temps que la mesure effectuée.

➤ *Acidité titrable*

C'est la détermination de la teneur de l'échantillon en acide lactique en degré Dornic (°D) par titrage avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) en présence de phénolphtaléine qui indique la limite de neutralisation par un changement de couleur.

➤ *Matière grasse*

C'est la teneur de l'échantillon en matière grasse (MG) exprimée en (% massique) ou en (g/l) mesurée en présence d'acide sulfurique et d'alcool isoamylique sous l'influence de la force centrifuge.

➤ *Extrait sec total*

L'extrait sec total (EST) est la teneur de l'échantillon en matière sèche. C'est la masse restante après la dessiccation complète de la matière qui est exprimée en (% massique) ou en (g/l). Le dessiccateur utilisé est de marque SARCORIOL MA 35.

Chapitre 7

Etude Des Interactions Films En PEBD-Liquides Simulateurs

7. ETUDE DES INTERACTIONS FILMS EN PEBD/LIQUIDES SIMULATEURS

7.1 Introduction

Les matériaux et objets destinés à contenir des denrées alimentaires doivent être suffisamment inertes pour ne pas céder des constituants en quantités susceptibles d'altérer ou d'apporter des modifications inacceptables de la composition de ces aliments. Or, les emballages en matières plastiques ont toujours un certain degré de migration quel que soit le produit emballé. Ils ne sont pas, par leur conception ciblée, inertes, mais respectent les règles de sécurité alimentaire [92].

Dans cette optique, des tests réalisés avec des liquides simulateurs (eau distillée et acide acétique à 3 % en volume) permettent d'étudier l'intensité de la migration à partir du PEBD pour emballage laitier. Cette étude de la migration a été faite suivant la norme européenne NF EN 1186-1 (Janvier 2003) [14].

Une étude préliminaire est effectuée, en se basant sur la variation du taux d'humidité et la variation de masse des éprouvettes en contact avec les deux milieux simulateurs, et ce, pour déterminer la nature du phénomène se produisant entre le film plastique et le liquide.

Les éprouvettes prélevées ont été ensuite caractérisées par les méthodes analytiques suivantes : spectroscopies IRTF, UV-Visible et la SAA.

7.2 Taux de variation de masse et d'humidité

La sensibilité du film à l'eau est un paramètre essentiel qui permet de prévoir le transfert de l'eau entre les aliments et l'emballage.

L'évolution du taux de variation de masse permet de faire l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents liquides considérés et les éprouvettes en PEBD.

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

Au contraire, si le taux de variation de masse diminue, cela indique le passage d'une certaine quantité d'additifs vers les liquides d'essais.

7.2.1 Evolution du taux de variation d'humidité

La Figure 7.1 illustre l'évolution du taux de variation d'humidité des éprouvettes mises en contact avec l'eau distillée et l'acide acétique.

Les deux courbes ont une allure croissante, ce qui signifie la pénétration du liquide dans le volume libre du film. Cette pénétration progressive favorise la migration des additifs [87, 93, 94].

Par ailleurs, il est à noter que les taux de variation d'humidité les plus élevés sont obtenus dans le cas de l'acide acétique.

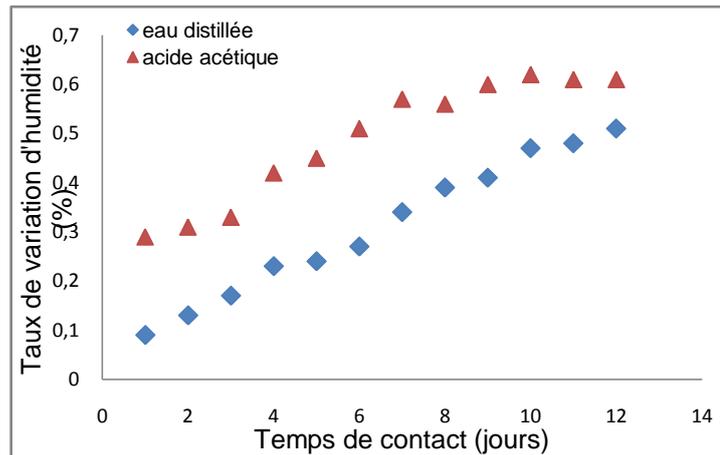


Fig.7.1 : Taux de variation d'humidité des éprouvettes ayant été en contact avec les milieux simulateurs

7.2.2 Evolution du taux de variation de masse

La Figure 7.2 illustre l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact dans les deux milieux considérés.

La courbe de la variation de masse dans l'eau distillée a une allure décroissante avec un signe négatif, ce qui revient à dire que la masse a diminué en fonction du temps. Ceci est dû au passage d'une certaine quantité d'additifs des éprouvettes dans l'eau.

Par contre, dans le cas de l'acide acétique, l'allure de la courbe est croissante, ce qui est dû à la pénétration du liquide dans les éprouvettes.

La comparaison entre les deux milieux nous permet de conclure que la migration est plus prononcée dans le cas de l'eau distillée qui représente un milieu neutre ($\text{pH} = 7$) que dans le cas de l'acide acétique qui est un milieu acide ($\text{pH} = 2,39$).

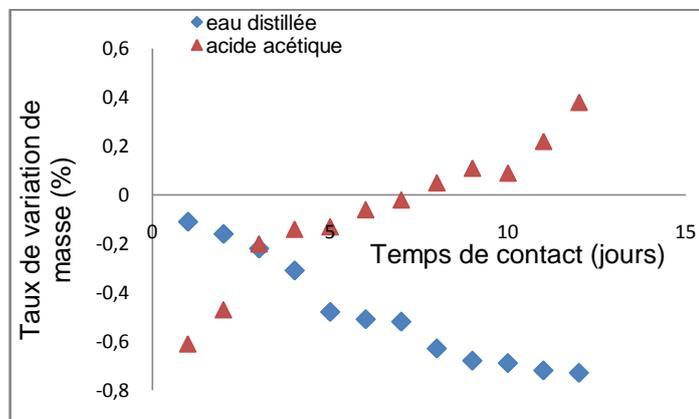


Fig.7.2 : Taux de variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec les milieux simulateurs

7.3 Application de la spectroscopie IRTF à l'étude des interactions

7.3.1 Identification des bandes des additifs

La spectroscopie IRTF est une méthode d'analyse qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration qui permet d'identifier les espèces migrantes.

Le spectre infrarouge caractéristique du PEBD vierge est représenté sur la Figure 7.3. Ce spectre obtenu est conforme à la littérature [95].

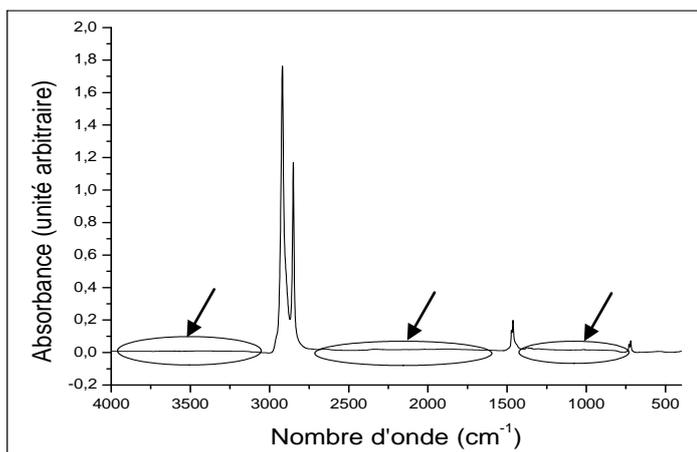


Fig.7.3 : Spectre infrarouge du PEBD (avant immersion)

Le Tableau 7.1 regroupe les groupements fonctionnels caractéristiques du PEBD d'après la littérature [95].

Tableau 7.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PEBD [95]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de bande	Groupement et mode de vibration
729	Faible	Déformation de $-CH_2-$ (méthylène)
1462	Faible	Déformation de $-CH_2-$ (méthylène)
2848	Intense	Elongation de $-CH-$ (méthyles, méthylènes)
2914	Intense	Elongation de $-CH-$ (méthyles, méthylènes)

Les bandes $-CH_2-$ vers 3000 cm⁻¹ étant très intenses, leur présence masquerait celles des additifs qui seraient éventuellement présents dans le film. Afin de mettre en évidence les bandes des additifs présents en faibles concentrations, le zoom des zones caractéristiques définies sur la Figure 7.3 et indiquées par des flèches est nécessaire (Figure 7.4).

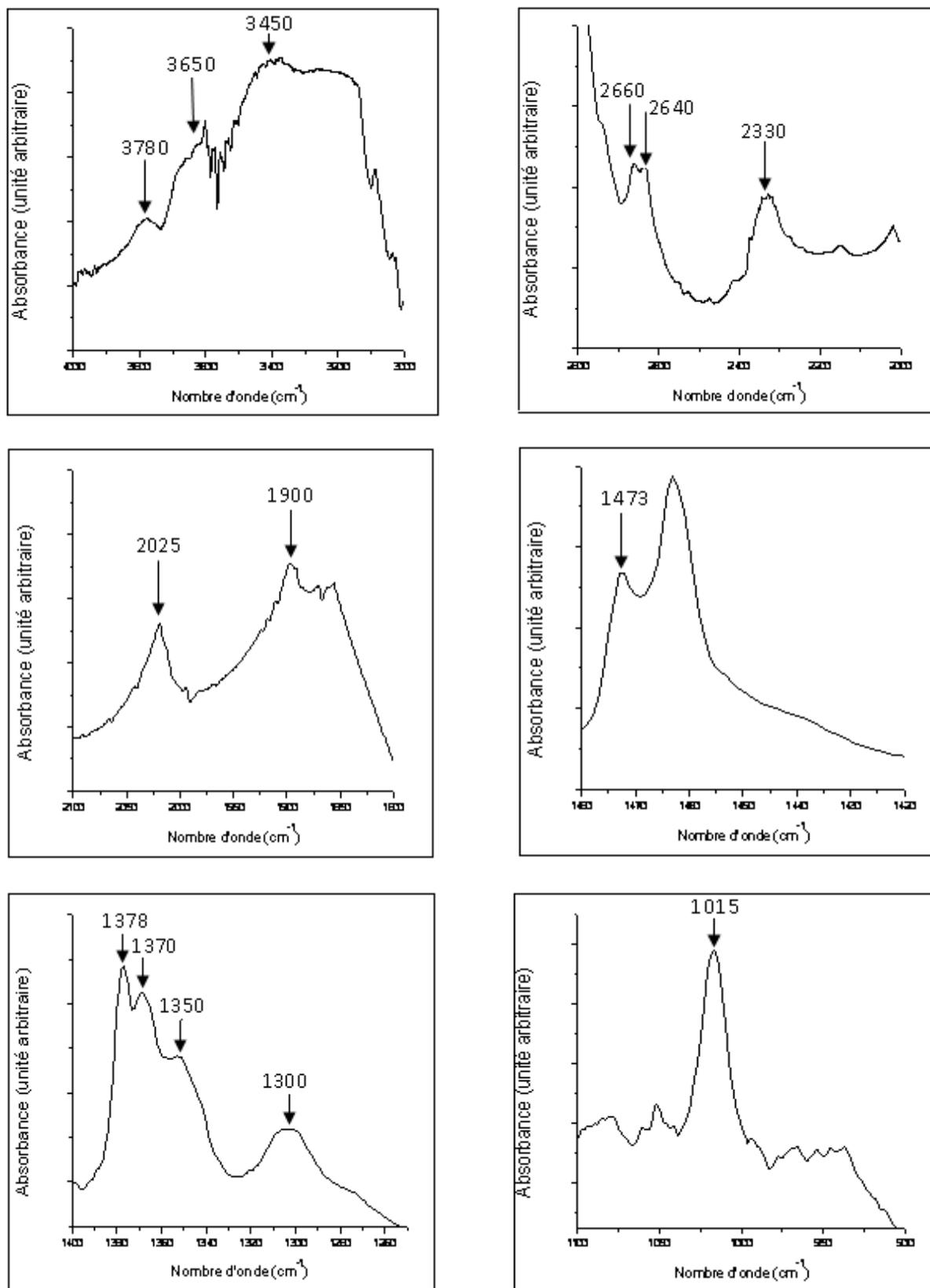


Fig.7.4: Zooms des zones caractéristiques du spectre du PEBD.

Le Tableau 7.2 récapitule les bandes caractéristiques déterminées et leurs attributions selon la littérature [96, 97]. Toutefois, la formulation étudiée étant confidentielle, il n'est pas possible d'identifier les additifs présents à partir de ces bandes.

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge global représente la somme des spectres des différents constituants. L'interprétation se fait par une comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur des bandes caractéristiques que peut présenter l'échantillon à étudier [98].

Tableau 7.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques des bandes considérées [96, 97]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement
3780, 3650, 3450	O-H et N-H
2660, 2640	O-H acide carboxylique, NH ₂ ⁺ -, NH=NH
2330	X≡Y, X=Y=Z ; X, Y, Z = C, N, O et S
2025	-N=C=S, C=C=N-, -N=C=O
1900	C=O
1473	C=C aromatique
1378, 1370	-CH ₂ -
1350	C-H alcane intense, C-F alkyle, CH ₂
1300, 1015	C-O-C

Les zooms des spectres du PEBD en contact avec l'eau distillée et l'acide acétique, suivant les différents jours de contact sont donnés en annexe D.

7.3.2 Etude du phénomène d'interaction

Les Figures 7.5 et 7.6 illustrent, respectivement, la superposition des spectres des films de PEBD ayant été en contact avec l'eau distillée et l'acide acétique pendant 1 jour, 3 jours, 5 jours, 9 jours et 12 jours en comparaison avec l'échantillon du film témoin.

Pour détecter les modifications subies par chaque bande, on a procédé au calcul des rapports d'absorbances suivants: A₃₇₈₀/A₇₂₉, A₃₆₅₀/A₇₂₉, A₃₄₅₀/A₇₂₉, A₂₆₆₀/A₇₂₉, A₂₆₄₀/A₇₂₉, A₂₃₃₀/A₇₂₉, A₂₀₂₅/A₇₂₉, A₁₉₀₀/A₇₂₉, A₁₄₇₃/A₇₂₉, A₁₃₇₈/A₇₂₉, A₁₃₇₀/A₇₂₉, A₁₃₅₀/A₇₂₉, A₁₃₀₀/A₇₂₉, A₁₀₁₅/A₇₂₉.

La bande d'absorption -CH₂ caractéristique du PEBD à 729 cm⁻¹ est prise comme bande de référence.

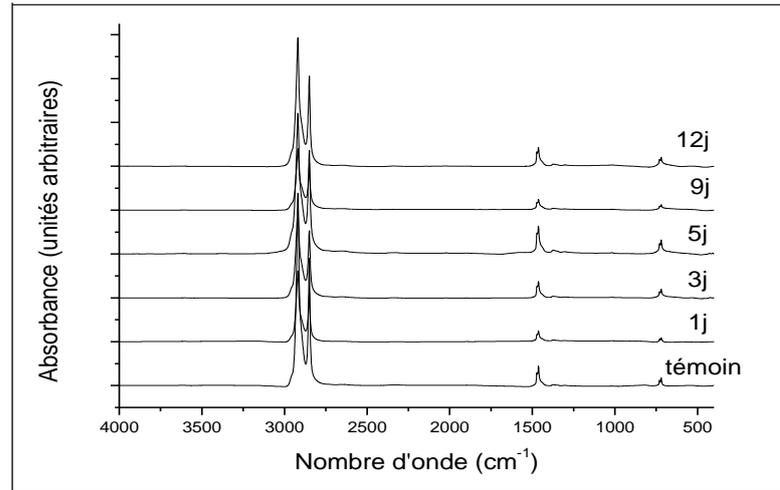


Fig.7.5 : Spectres infrarouges des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec l'eau distillée

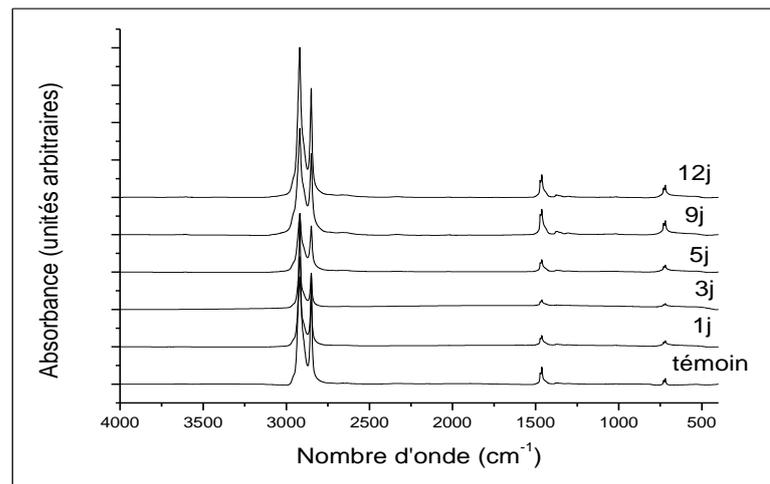
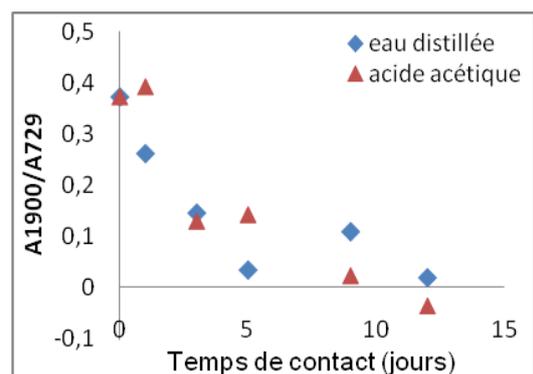
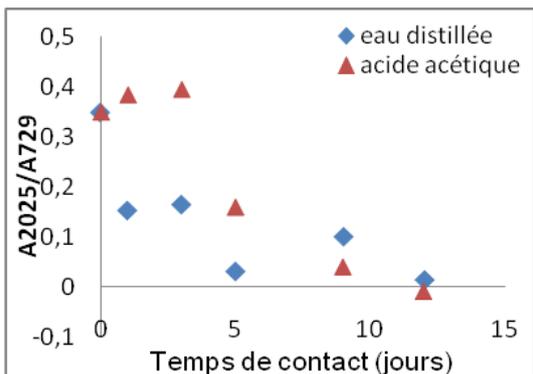
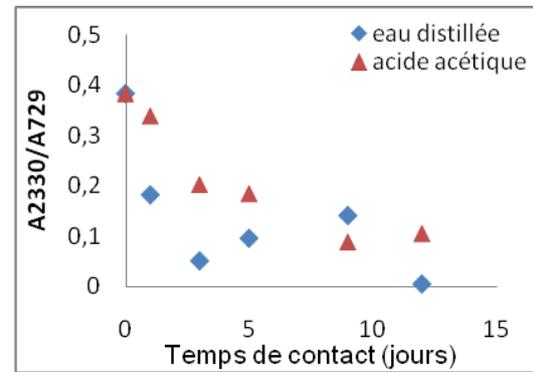
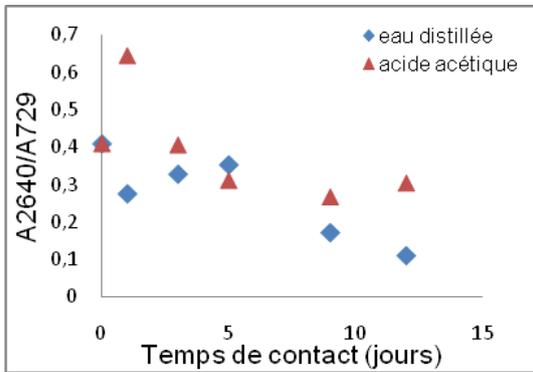
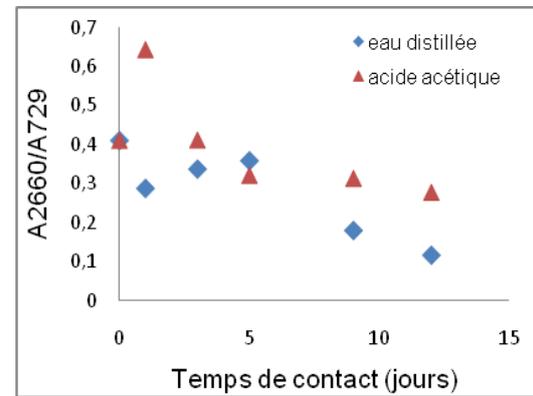
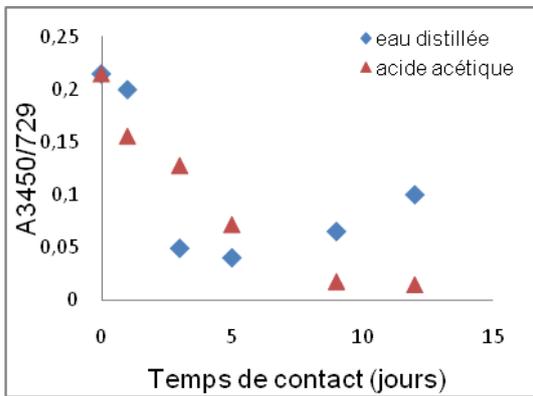
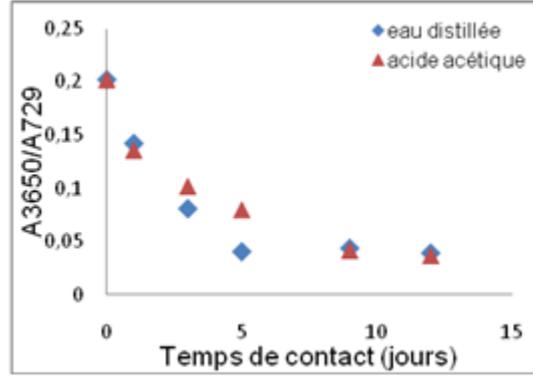
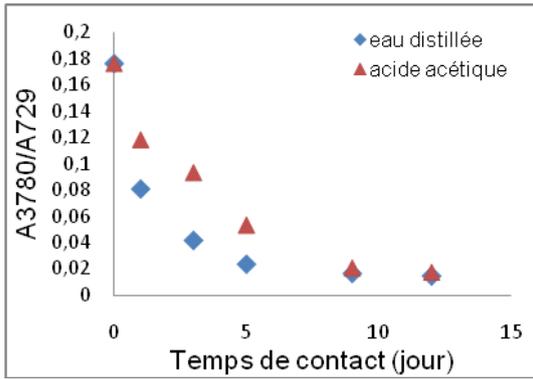


Fig.7.6 : Spectres infrarouges des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec l'acide acétique

La Figure 7.7 illustre les courbes représentatives des variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact avec les deux milieux simulateurs, lors des essais de migration réalisés à $20 \pm 3^\circ\text{C}$ pendant 12 jours.

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



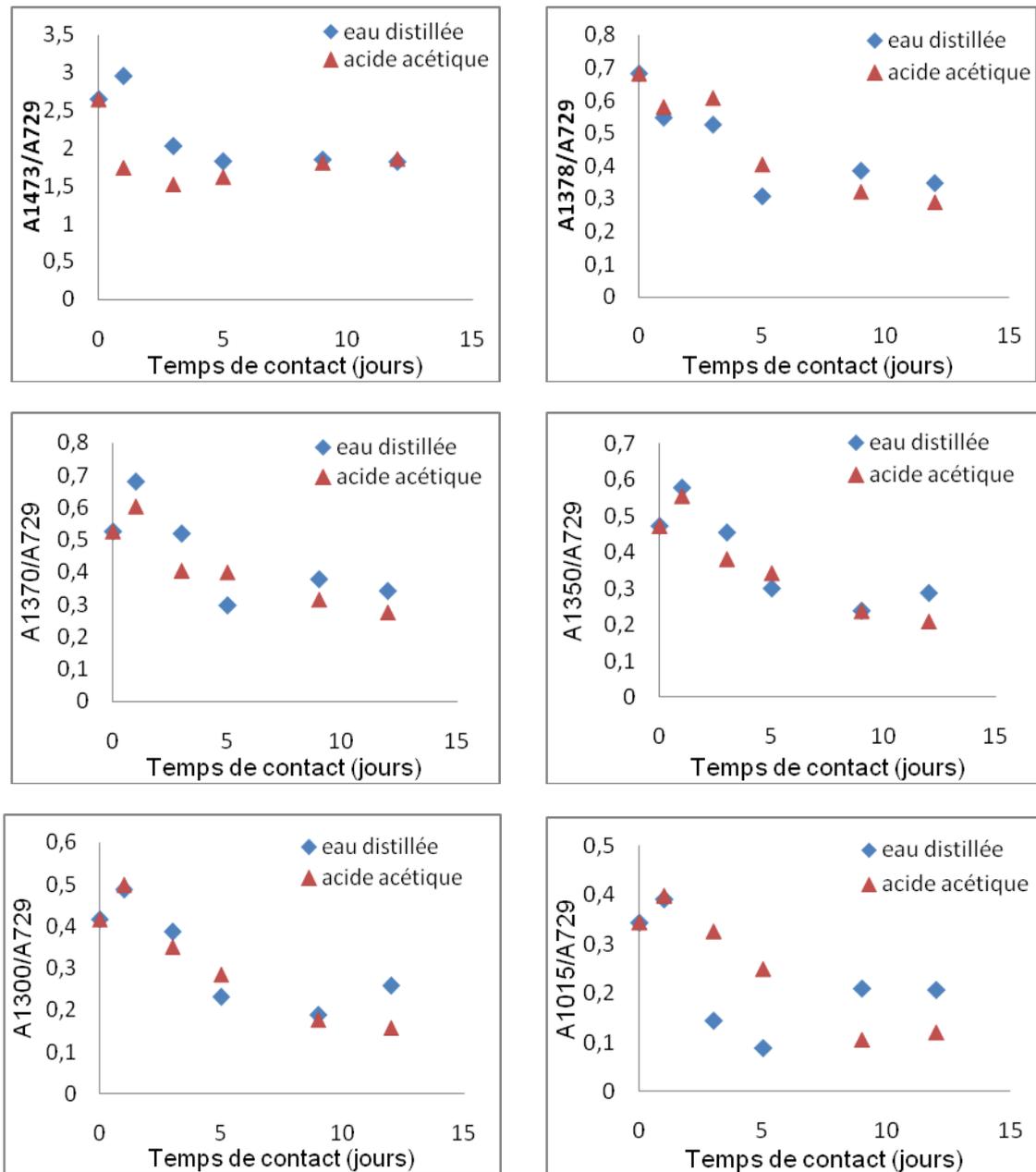


Fig.7.7 : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs

Globalement, nous remarquons que toutes les courbes représentatives des rapports d'absorbances des bandes considérées ont une allure décroissante en fonction du temps, ce qui indique la migration des additifs présents dans la formulation du PEBD, et ce, dans les deux liquides simulateurs.

Par contre, dans le cas de l'acide acétique, la migration est plus prononcée par rapport au contact avec l'eau distillée, avec présence également du phénomène de sorption. Cependant, pour les bandes d'absorption de 1370 jusqu'à 1015 cm⁻¹, l'allure des courbes est croissante, ensuite elle est décroissante ce qui correspond à la sorption du liquide suivie d'une migration

des additifs contenant les groupements chimiques correspondants à ces bandes d'absorption. Ce résultat a déjà été observé dans d'autres travaux [86, 87, 88]. Il indique une pénétration initiale des liquides simulateurs dans les éprouvettes en PEBD, ce qui a pour effet d'entraîner la migration des additifs présents.

7.4 Analyse par spectroscopie UV/Visible

Le but de cette analyse est de mettre en évidence une éventuelle migration des additifs. Les éprouvettes utilisées sont les mêmes que celles analysées par la spectroscopie IRTF. Les spectres obtenus sont donnés par les Figures 7.8 et 7.9 respectivement.

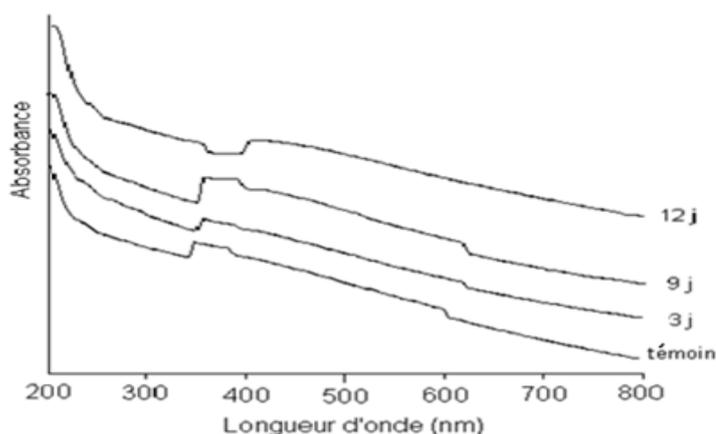


Fig.7.8 : Spectres UV-Visible des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec l'eau distillée

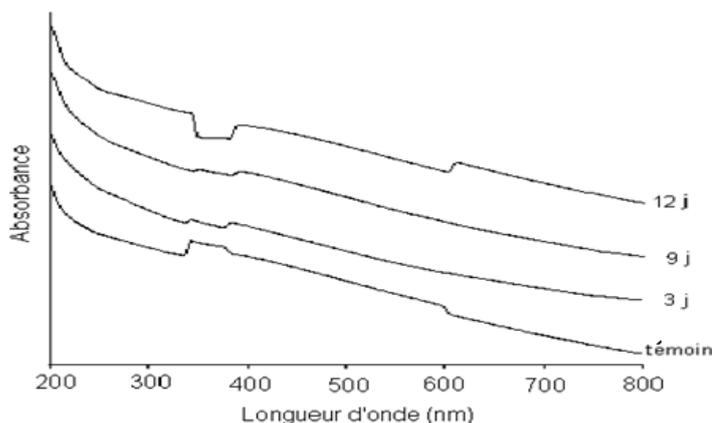


Fig.7.9 : Spectres UV-Visible des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec l'acide acétique

L'allure des spectres UV-Visible des éprouvettes mises en contact avec les deux milieux simulateurs, à savoir, l'eau distillée et l'acide acétique, est identique à celle obtenue pour l'éprouvette du film témoin. Dès lors, on peut difficilement étudier le phénomène de migration ou d'interaction en général, par cette méthode d'analyse.

La présence du maximum d'absorption à 600 nm, dans le cas des spectres des figures 7.8 et 7.9 pourrait être liée à la présence d'un pigment qui absorbe dans le Visible.

Nous avons aussi la présence d'autres bandes entre 300 et 400 nm qui apparaissent dans tous les spectres. Ces pics sont dûs soit à la présence de cétones conjuguées liées à l'oxydation du polymère ou de stabilisant résiduel [98], soit au changement de lampe pour le passage du Visible à l'UV.

7.5 Analyse par la SAA

La SAA est utilisée pour déterminer les teneurs résiduelles en métaux lourds à savoir {Zn, Pb, Cd, Cr, Na, Fe, Ca, Mg, K} dans les pastilles en contact avec les deux milieux simulateurs. Les métaux analysés sont choisis par rapport aux minéraux du lait tels que (Zn, Na, Fe, Ca, Mg, K) et par rapport aux métaux qui peuvent exister dans la composition des additifs du film plastique étudié.

Les éprouvettes analysées sont celles du 3^{ème}, 5^{ème}, 9^{ème} et 12^{ème} jour de contact avec l'eau distillée et l'acide acétique, ainsi que le film du PEBD témoin

Les résultats des analyses sont donnés dans les Tableaux 7.3 et 7.4.

Tableau 7.3 : Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec l'eau distillée

Teneurs (µg/l)	[Cd]	[Pb]	[Cr]	[Zn]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[K]
témoin	0,35	0,18	0,68	5,97	4,13	5,10	2,90	8,46	1,90
3 jours	<0,01	<0,1	0,60	1,69	3,80	1,80	3,21	3,50	2,03
5 jours	<0,01	<0,1	0,50	0,79	2,40	0,92	3,10	1,45	1,83
9 jours	<0,01	<0,1	<0,05	0,13	2,24	0,80	4,54	0,32	2,90
12 jours	<0,01	<0,1	<0,05	<0,01	1,51	0,35	4,40	0,27	2,91

Tableau 7.4 : Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec l'acide acétique

Teneurs (µg/l)	[Cd]	[Pb]	[Cr]	[Zn]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[K]
témoin	0,35	0,18	0,68	5,97	4,13	5,10	2,90	8,46	1,90
3 jours	<0,01	<0,1	<0,05	1,22	2,91	0,56	3,88	0,20	2,68
5 jours	<0,01	<0,1	<0,05	0,26	2,19	0,35	4,8	0,39	2,60
9 jours	<0,01	<0,1	<0,05	0,18	1,91	0,30	4,4	0,27	2,28
12 jours	<0,01	<0,1	<0,05	<0,01	1,42	0,19	4,6	0,25	2,29

Les teneurs résiduelles en Zn, Na, Fe et Mg sont en diminution dans les éprouvettes, ce qui indique leur passage dans les deux milieux simulateurs suite à la migration des additifs contenant ces éléments.

Les teneurs résiduelles en Cd, Pb et Cr ne sont plus détectables dans les éprouvettes (leurs concentrations sont inférieures aux limites de détection de l'appareil) et ce dans le cas des deux milieux simulateurs, ce qui veut dire que presque la totalité de ces métaux a migré dans les deux milieux.

Les teneurs en Ca sont en augmentation dans les éprouvettes prélevées dans les deux milieux simulateurs, ce qui est dû au passage de l'eau dans le plastique. L'eau distillée utilisée dans cette étude contient toujours une proportion de minéraux.

Dans le cas du K, les teneurs fluctuent. Nous avons une sorption de cet élément par le film plastique dans les deux liquides simulateurs avec une éventuelle migration à partir du 3^{ème} jour dans le cas de l'acide acétique.

D'une façon globale, les teneurs résiduelles en métaux sont relativement plus élevées dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec l'eau distillée, ce qui veut dire que la migration y est moins importante par rapport à l'acide acétique.

La présence des métaux, même à l'état de traces, peut avoir d'importantes conséquences sur la stabilité des aliments en accélérant l'auto-oxydation (métaux pro-oxydants tels que le zinc), mais aussi de graves conséquences sur la santé du fait de leur toxicité, dans le cas du plomb et du cadmium en particulier [94].

7.6 Conclusion

L'étude de l'évolution du taux de variation d'humidité ainsi que l'étude du taux de variation de masse a montré que des interactions entre le PEBD et les milieux simulateurs ont bien eu lieu. Dans le cas de l'eau distillée, nous avons clairement le phénomène de migration qui se manifeste, par contre, dans le cas de l'acide acétique, le phénomène de la sorption du liquide par le plastique masque le phénomène de migration.

Les résultats de l'analyse par la spectroscopie IRTF ont montré clairement le phénomène de migration spécifique des additifs présents dans le film plastique. Bien que les structures chimiques et les formulations de ces additifs n'aient pas été identifiées, le suivi de tous les rapports d'absorbances des bandes caractéristiques a permis de donner une visualisation claire du phénomène de migration avec présence probable du phénomène de sorption de l'eau dans

les éprouvettes en contact des deux milieux simulateurs, ce qui a déjà été identifié par l'étude préliminaire de variation de masse.

L'analyse par la spectroscopie UV-Visible est une analyse directe qui détient l'avantage d'être rapide et simple mais en absence de produits de référence et de données bibliographiques, elle ne permet pas de se prononcer sur la composition du film PEBD ou sur les interactions qu'il peut présenter avec les milieux simulateurs.

Les résultats de la SAA ont permis d'identifier les métaux qui ont migré dans les milieux simulateurs tels que le Pb, le Cd, le Cr et d'autres.

Chapitre 8

Etude Des Interactions Sachets En PEBD-Lait Et Lait Fermenté

8. ETUDE DES INTERACTIONS SACHETS EN PEBD-LAIT ET LAIT FERMENTE

8.1 Introduction

Le problème des emballages laitiers en plastique réside dans la transmission de la lumière et la perméabilité à l'oxygène. Ces deux paramètres peuvent causer la détérioration des éléments nutritifs du lait [12]. De plus, les constituants de l'emballage peuvent migrer [3, 93, 94].

Pour cela, on a étudié directement les interactions dans les sachets de lait et de lait fermenté (L'ben) à base de PEBD.

Les aliments en sachets sont en contact avec une seule face du sachet (la face intérieure).

Les sachets ont été conditionnés à 4°C dans le réfrigérateur pendant 16 jours.

Des analyses spectroscopiques à savoir, l'IRTF, l'UV-Visible et la SAA ainsi que l'essai de traction ont été effectués sur le plastique, tandis que des analyses physico-chimiques ont été effectuées sur le lait et le lait fermenté.

8.2 Analyse par la spectroscopie IRTF

La superposition des spectres des éprouvettes des sachets contenant le lait et le lait fermenté est donnée dans les Figures 8.1 et 8.2, avec le spectre de l'éprouvette du film témoin (considéré dans le Chapitre 7).

Les courbes représentatives de l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact avec les deux aliments sont données dans la Figure 8.3, sachant que les bandes d'absorption considérées sont les mêmes que celles étudiées dans le Chapitre 7.

Les éprouvettes analysées sont celles qui ont été découpées à partir des sachets prélevés après 1 jour, 4 jours, 8 jours, 12 jours et 16 jours de contact avec le lait et le lait fermenté.

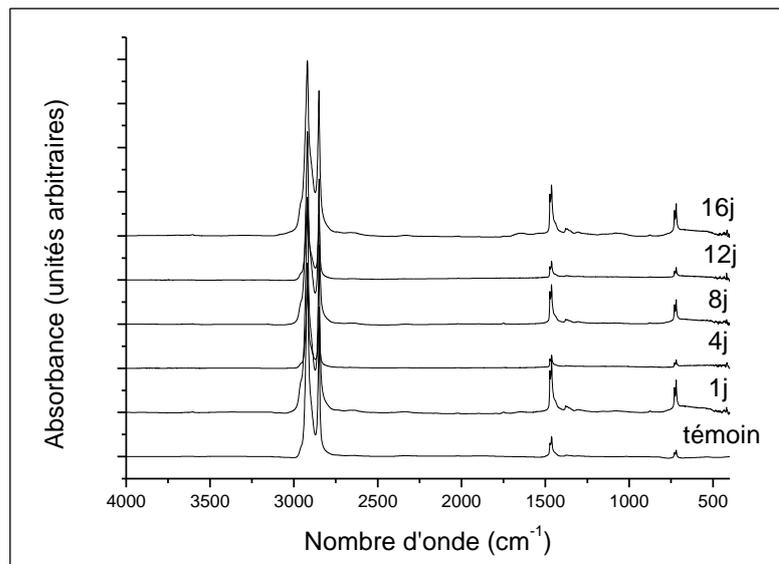


Fig.8.1 : Spectres des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait

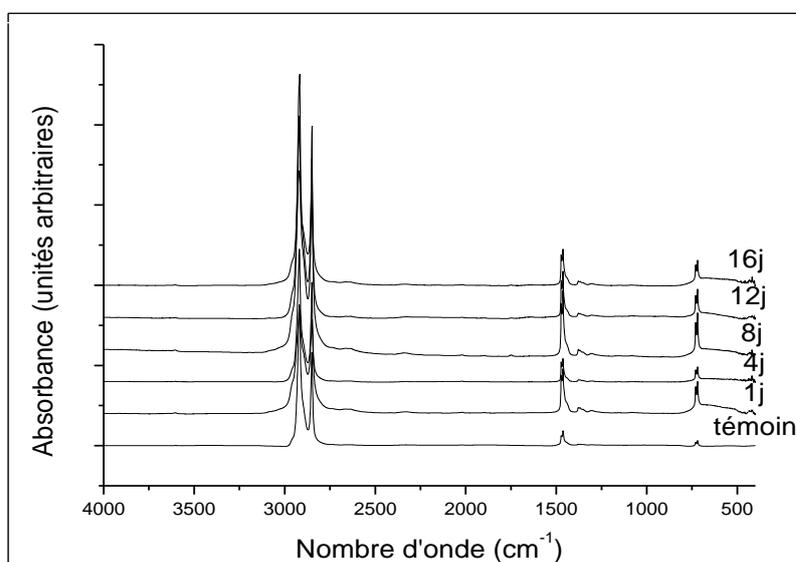
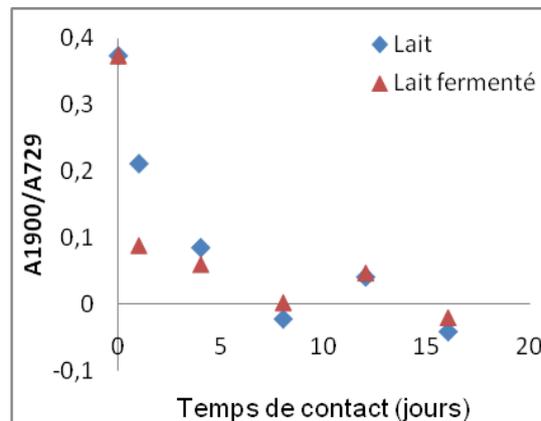
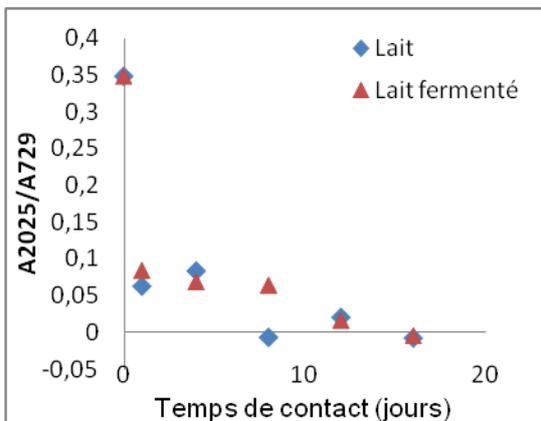
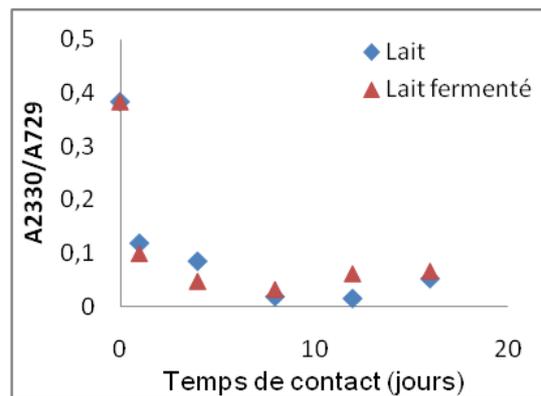
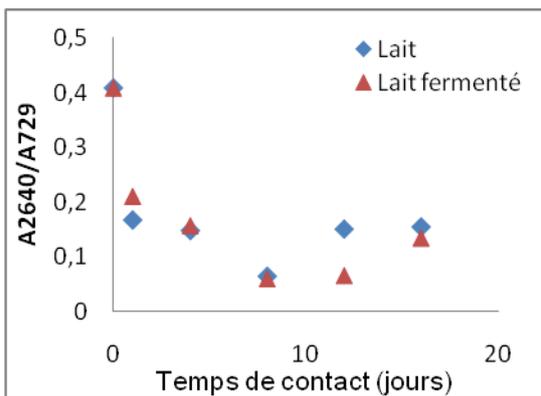
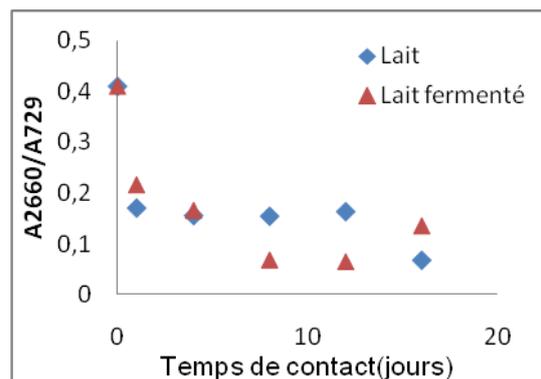
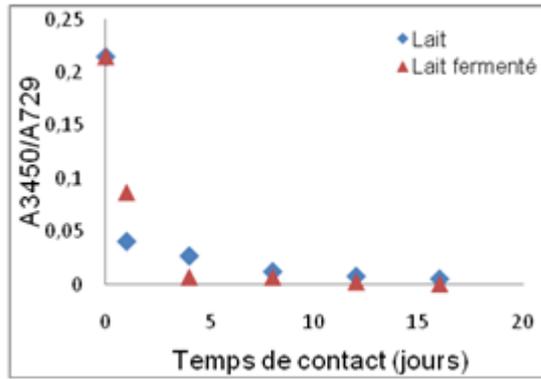
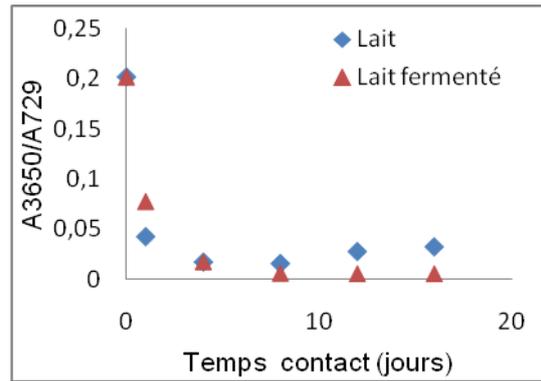
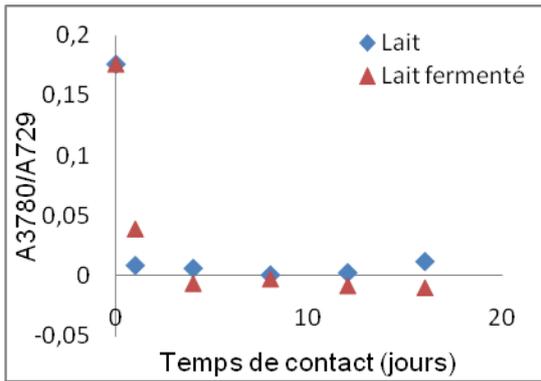


Fig.8.2 : Spectres des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait fermenté



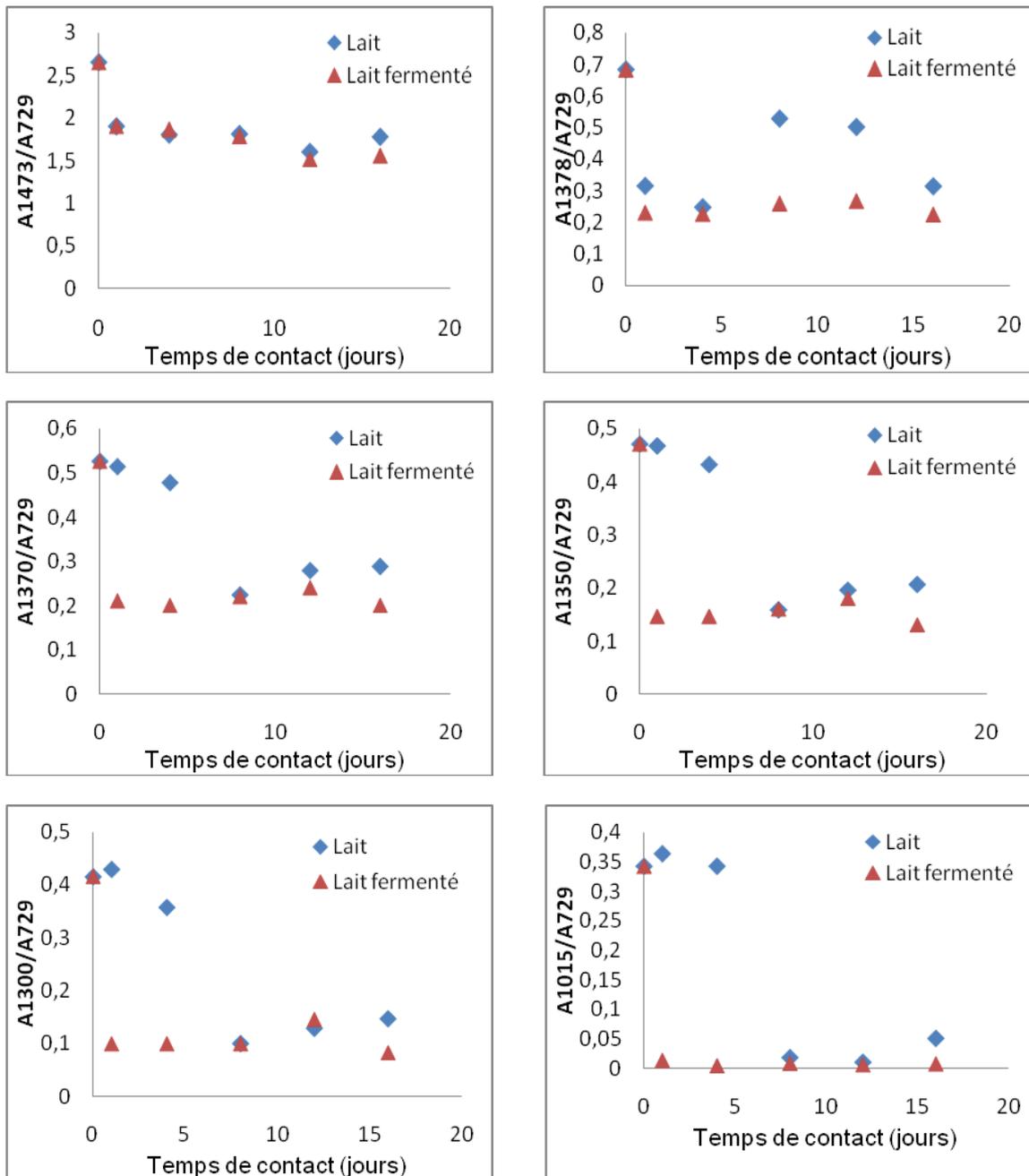


Fig.8.3 : Variation des rapports d’absorbances en fonction du temps de contact avec le lait et le lait fermenté

D’une façon globale, nous remarquons que tous les rapports d’absorbances ont diminué par rapport aux valeurs initiales, ce qui correspond à la migration des additifs présents dans les sachets, et ce dans les deux aliments considérés.

Cependant, dans quelques courbes, et surtout dans le cas du lait, la migration spécifique de certains additifs n’a pas été bien prononcée du fait de l’augmentation des rapports d’absorbances en fonction du temps de contact suite à la pénétration de certains composés du lait dans les éprouvettes.

Le lait est un aliment complet qui est riche en eau, en sels minéraux et surtout en matières organiques. Ces derniers renferment des protides (caséine) qui contiennent des groupements chimiques (COOH , NH , NH_2 et OH), des lipides (graisses) à base d'esters d'acides gras et d'esters d'alcool, et renferment aussi du glucose, à base de $-\text{OH}$ d'alcool et de $-\text{CH}_2$ d'aldéhydes [70, 74, 99] , et sachant que les additifs présents dans la formulation du PEBD spécifié pour l'emballage laitier, contiennent aussi les groupements chimiques cités ci-dessus (d'après le Tableau 7.2 du Chapitre 7), nous pouvons conclure que les fluctuations obtenues dans les courbes de la Figure 8.3 dans le cas du lait sont dues au passage des éléments contenant ces groupements du lait dans les éprouvettes et vis-versa.

Les mêmes observations sont valables dans le cas du lait fermenté du fait que c'est un dérivé du lait, obtenu par fermentation lactique de ce dernier.

8.3 Analyse par la spectroscopie UV/Visible

Les Figures 8.4 et 8.5 représentent respectivement les spectres UV-Visibles des éprouvettes ayant été en contact avec le lait et le lait fermenté.

L'analyse a été effectuée sur les mêmes éprouvettes analysées par spectroscopie IRTF et prélevées après 4 jours, 12 jours et 16 jours de contact.

Les spectres obtenus sont comparés au spectre de l'éprouvette du film témoin.

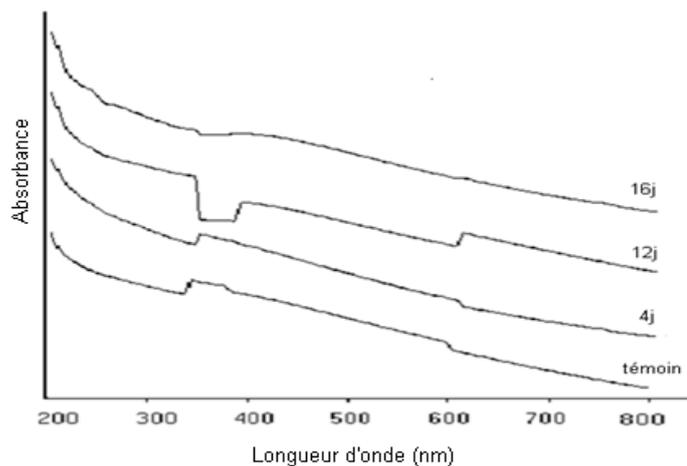


Fig.8.4 : Spectres UV-Visibles des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait

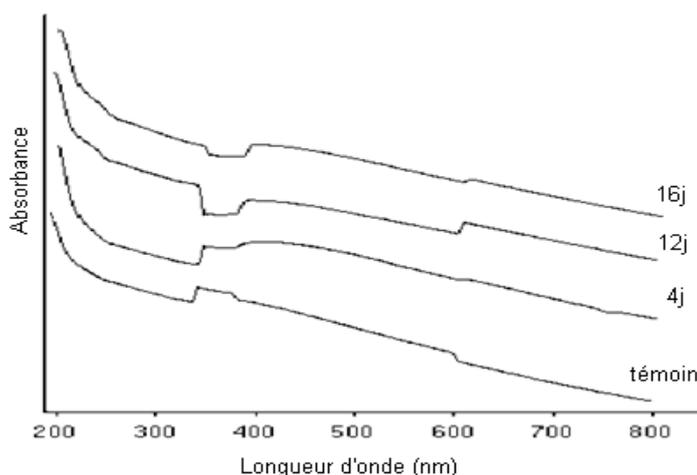


Fig.8.5 : Spectres UV-Visibles des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait fermenté

Comme dans le cas de l'étude de la migration dans les milieux simulateurs, les spectres UV-Visible ne permettent pas d'apporter une estimation sur la migration des additifs présents dans les sachets de lait et de lait fermenté. Tous les spectres obtenus ont pratiquement la même allure que celle du PEBD témoin. Nous avons aussi pour ces deux cas, la présence des bandes déjà identifiées dans les éprouvettes en contact avec les milieux simulateurs, ce qui est en accord avec ce qui a été présenté dans le cas précédent.

Cependant, on peut signaler une légère modification dans l'allure du spectre de l'éprouvette en contact avec le lait au 16^{ème} jour, et une autre dans le cas du contact de l'éprouvette avec le lait fermenté remarqué au 4^{ème} jour.

8.4 Analyse par la SAA

Les éprouvettes analysées sont celles obtenues à partir des sachets prélevés au 4^{ème}, 8^{ème} et 16^{ème} jour de contact avec le lait et le lait fermenté.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux 8.1 et 8.2.

Tableau 8.1 : Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec le lait

Teneurs (µg/l)	[Cd]	[Pb]	[Cr]	[Zn]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[K]
témoin	0,35	0,18	0,68	5,97	4,13	5,10	2,90	8,46	1,90
4 jours	<0,01	<0,1	0,35	1,50	3,65	4,53	65,03	00,80	2,06
8 jours	<0,01	<0,1	<0,05	0,26	3,41	2,82	78,96	00,32	2,19
16 jours	<0,01	<0,1	<0,05	0,11	3,40	0,24	80,11	00,10	2,34

Tableau 8.2 : Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des éprouvettes ayant été en contact avec le lait fermenté

Teneurs (µg/l)	[Cd]	[Pb]	[Cr]	[Zn]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[K]
témoin	0,35	0,18	0,68	5,97	4,13	5,10	2,90	8,46	1,90
4 jours	<0,01	<0,1	0,25	0,27	2,11	0,80	48,46	01,40	2,10
8 jours	<0,01	<0,1	<0,05	0,19	1,99	0,40	50,0	01,40	2,50
16 jours	<0,01	<0,1	<0,05	<0,01	1,78	0,11	112,7	01,22	4,62

Les résultats obtenus par la SAA lors du contact des sachets en PEBD avec les aliments concordent avec ceux déjà vu dans le contact avec les milieux simulateurs. Les teneurs en Zn, Na, Fe et Mg sont en diminution dans les éprouvettes, ce qui correspond à la migration des additifs contenant ces éléments. Les teneurs en Cd, Pb et Cr ne sont plus détectables dans les éprouvettes, de ce fait, la presque totalité des additifs contenant ces éléments est passée dans les aliments en contact.

Dans le cas du Ca et du K, nous avons une augmentation progressive dans la teneur de ces éléments, ce qui est dû à leur sorption dans le PEBD, sachant que le refroidissement du lait à 4°C et son maintien sous le froid s'accompagne de modifications physico-chimiques de la structure micellaire et de l'équilibre salin du lait qui favorise le passage du Ca et du K dans les éprouvettes [3].

8.5 Caractérisation des propriétés mécaniques des sachets en PEBD

L'essai de traction est un essai mécanique qui consiste à soumettre une éprouvette découpée du sachet de PEBD à une traction jusqu'à la rupture, et à mesurer l'allongement ΔL correspondant à une force appliquée ainsi que sa contrainte à l'allongement.

L'objectif recherché est d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques du film ou du sachet en fonction du temps de contact avec les aliments. Toute modification de ces propriétés serait liée aux phénomènes d'interactions éventuels.

Les éprouvettes analysées sont découpées à partir des sachets prélevés après 1 jour, 4 jours, 8 jours, 12 jours et 16 jours, dans le cas du contact avec le lait et le lait fermenté. Des éprouvettes découpées à partir du film témoin sont aussi analysées dans les mêmes conditions.

Les variations des allongements et des contraintes à la rupture obtenues, sont représentées dans les Figures 8.5 et 8.6, respectivement.

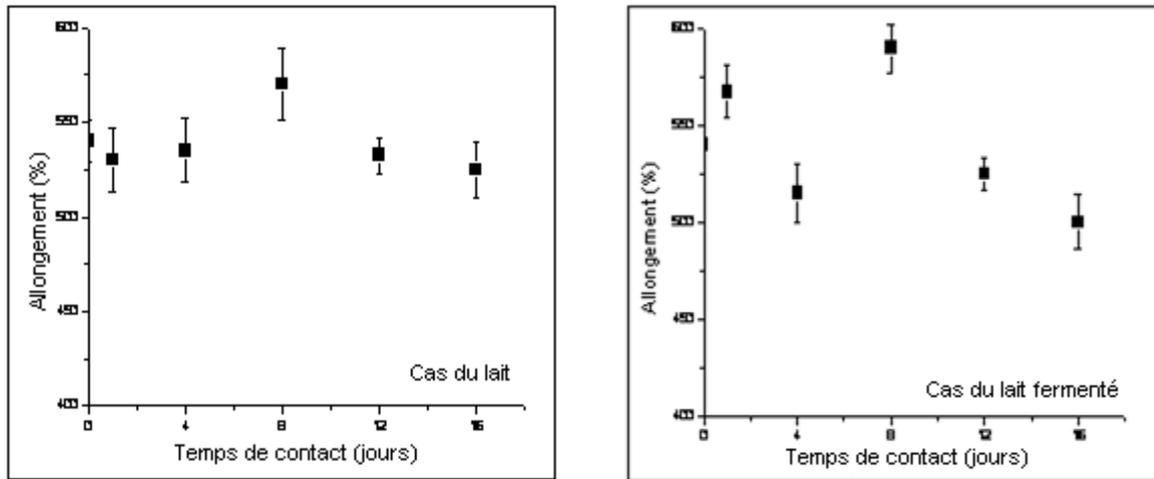


Fig.8.6 : Allongement à la rupture des éprouvettes ayant été en contact avec le lait et le lait fermenté

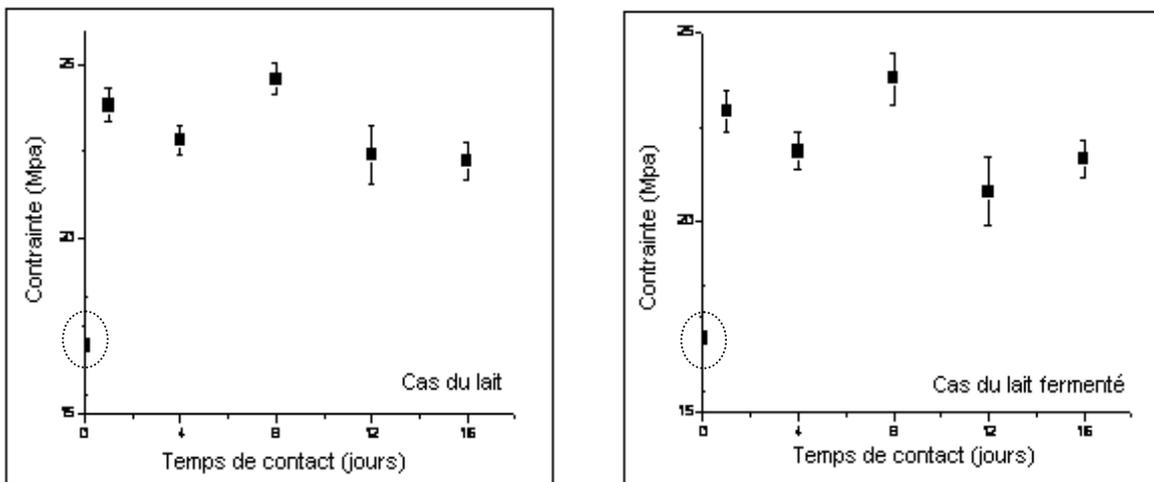


Fig.8.7 : Contrainte à la rupture des éprouvettes ayant été en contact avec le lait et le lait fermenté

D’après l’allure des courbes obtenues, nous remarquons que les allongements à la rupture des éprouvettes aussi bien dans le cas des sachets de lait que de lait fermenté ont varié. Les contraintes à la rupture de tous les échantillons ont nettement augmenté par rapport au témoin. Toutes ces variations indiquent un changement de la composition des films et cela pour les deux aliments considérés.

Ces changements de la composition ne peuvent être dûs qu’aux interactions avec les milieux au contact. Cependant, ces courbes ne présentent pas une allure convergente (augmentation ou diminution) à cause de la présence du phénomène de sorption dans les éprouvettes.

8.6 Caractérisation des propriétés du lait et du lait fermenté

Les analyses physico-chimiques nous renseignent sur les changements que peuvent subir le lait et le lait fermenté en fonction du temps durant leur conditionnement pendant 16 jours par rapport à leur emballage commercial (sachets en PEBD).

Les résultats des analyses effectuées sur les échantillons prélevés au 4^{ème}, 8^{ème}, 12^{ème} et 16^{ème} jour de conditionnement et de l'échantillon témoin c'est à dire juste après le remplissage du sachet au niveau de la laiterie sont donnés dans les tableaux 8.3 et 8.4.

Tableau 8.3 : Propriétés physico-chimiques des échantillons de lait ayant été conditionnés dans les sachets en PEBD

Analyse / jour	Densité (20°C)	pH	MG (g/l)	Acidité (°D)	EST (g/l)
témoin	1,028	6,75	28	12	100,0
4 jours	1,029	6,70	28	15	110,8
8 jours	1,029	6,70	29	15	101,3
12 jours	1,028	6,33	28	20	099,3
16 jours	1,028	4,82	29	64	094,5

Tableau 8.4 : Propriétés physico-chimiques des échantillons de lait fermenté ayant été conditionnés dans les sachets en PEBD

Analyse / jour	pH	MG (g/l)	Acidité (°D)	EST (g/l)
témoin	4,20	11	65	99,10
4 jours	4,16	13	85	99,20
8 jours	4,11	11	86	83,80
12 jours	4,21	13	78	85,20
16 jours	4,22	12	73	84,60

Les résultats des analyses physico-chimiques concordent avec les données de la littérature [71] (Tableau 4.3, Chapitre 4).

Nous remarquons une augmentation de l'acidité du lait et une diminution du pH (Tableau 8.3). C'est un phénomène naturel qui se produit dans le lait et dans le lait fermenté, qui est dû à l'activité microbienne, sachant que le lait représente un milieu convenable pour la multiplication bactérienne vu sa richesse en éléments nutritifs, il constitue un excellent milieu de croissance pour de nombreux germes et bactéries [73, 74].

La principale caractéristique des bactéries lactiques est un métabolisme exclusivement fermentaire qui les conduit à produire à partir du lactose des quantités importantes d'acide lactique, ce qui explique la baisse de pH observée et l'augmentation de l'acidité du lait.

La diminution de l'acidité du lait fermenté à partir du 12^{ème} jour correspond à la phase de ralentissement et à l'inhibition des ferments.

Par contre, les valeurs de la MG dans les deux cas et la densité du lait restent stables, ce sont des paramètres purement physiques qui ne dépendent pas des changements bactériologiques se produisant dans le lait.

Il est difficile de corrélérer ces résultats avec des changements liés aux interactions avec le plastique emballage.

L'extrait sec total représente le taux de matière sèche du lait qui reste après son séchage total qui correspond à l'évaporation absolue de l'eau, après un certain temps à 99°C [91].

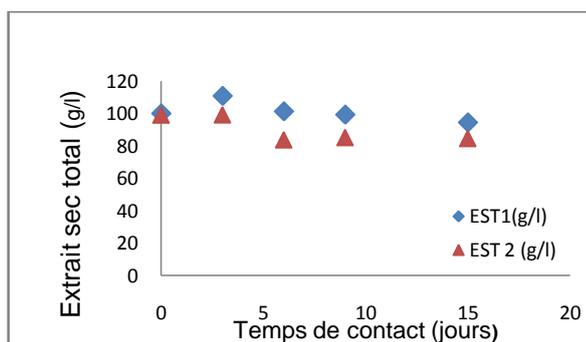


Fig.8.8: Variation de l'extrait sec total dans le lait et lait fermenté conditionnés dans les sachets en PEBD

D'après les deux courbes représentées dans la Figure 8.8, nous remarquons qu'il y a eu une faible diminution de l'EST dans le cas du lait ainsi que dans le cas du lait fermenté, dues probablement au passage des minéraux Ca et K dans les sachets (résultats de la SAA).

La migration de certains métaux et minéraux analysés par la SAA est inférieure (en quantité) par rapport aux quantités de Ca et K qui sont passées dans le plastique (résultats de la SAA), ce qui explique l'allure des courbes qui sont légèrement décroissantes.

Ces résultats confirment ceux de la spectrométrie d'absorption atomique.

8.7 Conclusion

L'étude des interactions des éprouvettes en PEBD en contact avec le lait et le lait fermenté par les deux méthodes d'analyses effectuées, à savoir la spectroscopie IRTF et la SAA, nous permet de conclure qu'il existe des interactions entre le PEBD et les aliments (lait et lait fermenté), sachant que le PEBD contient des additifs dans sa formulation qui sont à base de composés organiques, et que le lait, dans sa structure, renferme également une bonne gamme de composés organiques, ce qui conduit à la présence de tout type d'interactions entre les deux milieux (migration et sorption), et même la sorption des arômes du lait dans le plastique, ce qui n'a pas été considéré dans notre étude, mais qui a été déjà étudié dans d'autres travaux [12, 13].

La spectroscopie UV-Visible a donné un aperçu général sur les spectres des éprouvettes en contact avec les aliments.

L'essai de traction a mis en évidence la modification des propriétés des films en fonction du temps de contact, ce qui est dû à la migration des additifs.

Chapitre 9

Etude De l'Influence De La Caséine Sur La Migration Des Minéraux

9. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CASEINE SUR LA MIGRATION DES MINERAUX

9.1 Introduction

Cette troisième partie consiste à faire l'étude de la migration à partir des éprouvettes de PEBD en contact avec le lait à différentes concentrations de caséine rajoutées à la température ambiante sur une période de 5 jours. Le but est d'étudier l'influence de la caséine du lait sur la migration des minéraux, sachant que la caséine est la protéine la plus importante dans le lait. Les éprouvettes prélevées ont été analysées par les spectroscopies IRTF, UV-Visible et la SAA.

9.2 Analyse par spectroscopie IRTF

La Figure 9.1 représente la superposition des spectres des quatre éprouvettes mises en contact avec le lait à différentes proportions de caséine rajoutée (0 g, 0,5 g, 1 g, et 2 g) avec le spectre du film témoin.

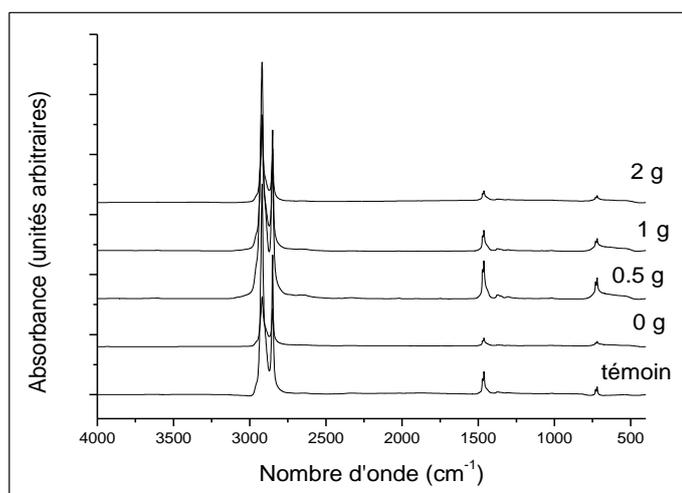
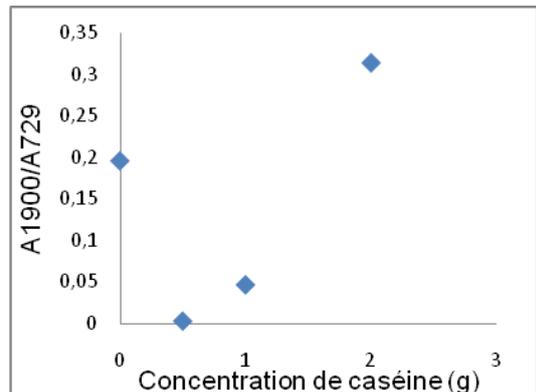
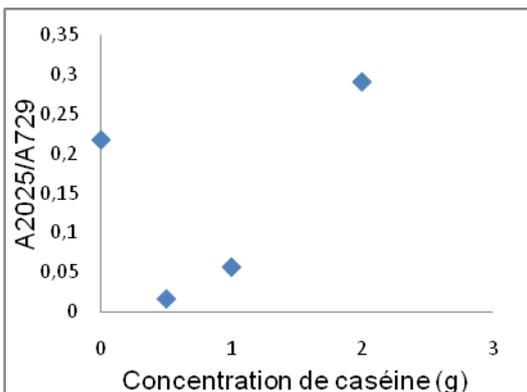
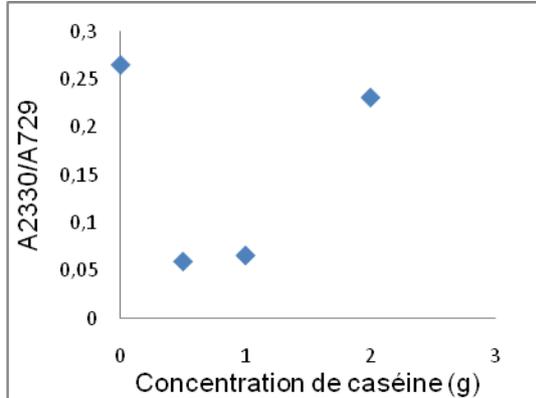
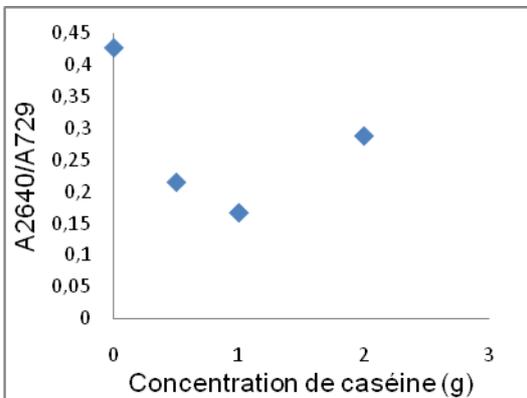
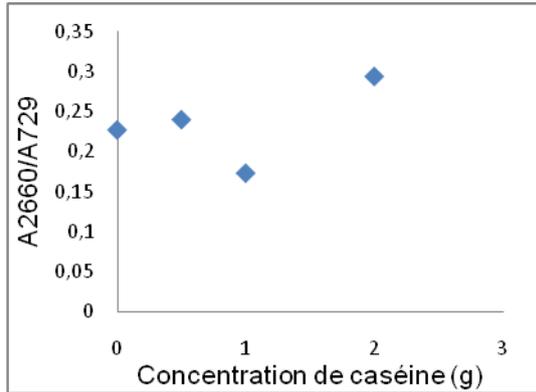
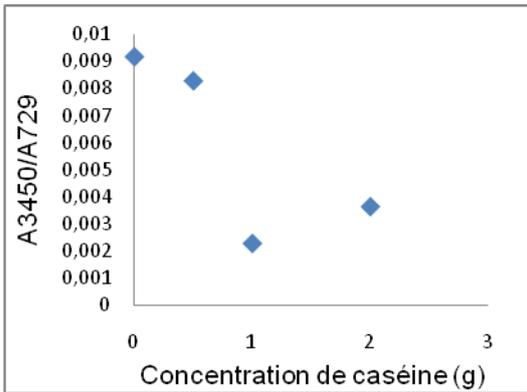
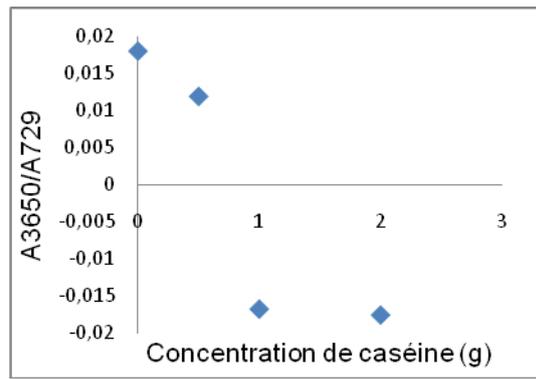
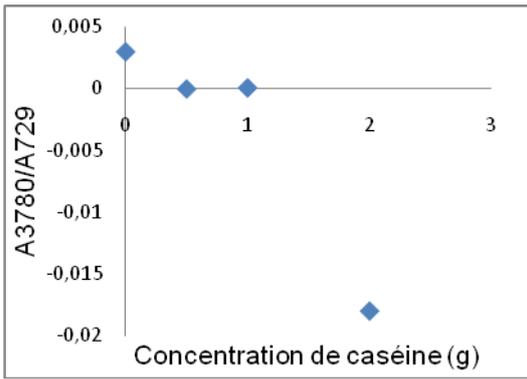


Fig.9.1 : Spectres infrarouges des éprouvettes de PEBD ayant été en contact avec le lait à différentes concentrations en caséine rajoutée

La Figure 9.2 illustre l'évolution des rapports d'absorbances des additifs présents dans le film en PEBD en fonction de la concentration de caséine dans le lait.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que tous les rapports d'absorbance sont modifiés par l'ajout de caséine. Cette dernière favorise les interactions avec le film en PEBD.



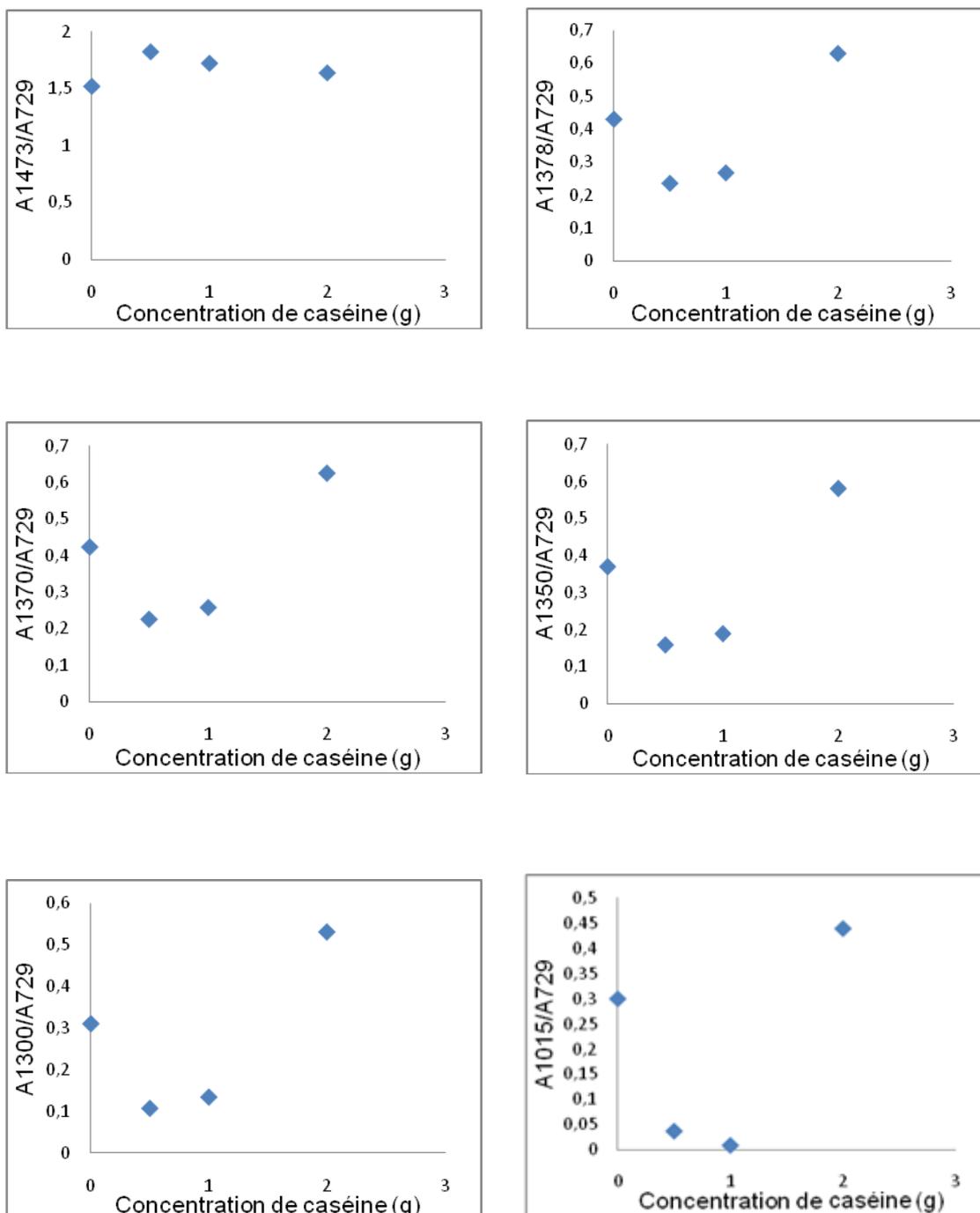


Fig.9.2 : Variation des rapports d'absorbances en fonction de la concentration de caséine dans le lait

9.3 Analyse par la spectroscopie UV/Visible

La Figure 9.3 montre des changements apparents dans l'allure des spectres représentatifs des éprouvettes en PEBD en contact avec le lait à différentes concentrations en caséine, surtout dans celles ayant été en contact avec le lait à 0,5 g et 1 g de caséine rajoutée. Ce changement est probablement dû aux interactions qui se sont produites.

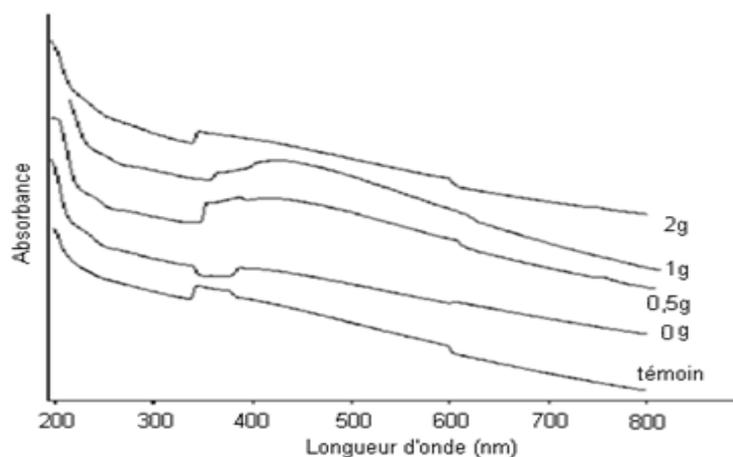


Fig.9.3 : Spectres UV-Visible des éprouvettes en PEBD ayant été en contact avec le lait à différentes concentration en caséine rajoutée

9.4 Analyse par la SAA

Dans le cas du contact des éprouvettes avec le lait à différentes concentrations de caséine rajoutée, les teneurs résiduelles en Cd, Pb, Cr, Mg, Na, Fe et Zn (Tableau 9) diminuent en fonction de la concentration en caséine.

Tableau 9 : Teneurs résiduelles en métaux des éprouvettes en PEBD dans le cas des échantillons ayant été en contact avec le lait à différentes concentrations en caséine rajoutée

Teneurs (µg/l)	[Cd]	[Pb]	[Cr]	[Zn]	[Na]	[Fe]	[Ca]	[Mg]	[K]
témoin	0,35	0,18	0,68	5,97	4,13	5,10	2,90	8,46	1,90
0 g	<0,01	<0,1	0,30	0,09	1,22	0,93	39,050	0,45	2,70
0,5 g	<0,01	<0,1	0,29	<0,01	1,21	0,81	175,90	0,38	3,43
1 g	<0,01	<0,1	<0,05	<0,01	1,07	0,60	203,04	0,28	5,71

La teneur résiduelle en Zn n'est plus identifiable dans le cas de l'éprouvette en contact avec le lait renfermant des quantités de caséine rajoutée, ce qui est dû au passage de toute la quantité de cet élément dans le lait, suite à l'affinité de la caséine pour le Zn sachant que cette dernière renferme 95 % de Zn [3].

Par ailleurs, les minéraux Na, Fe et Mg ont connu des migrations plus prononcées dues à l'élévation de température de contact et par conséquent la migration est plus accentuée à la température ambiante (25 - 30°C) qu'au contact du froid (cas du lait à 4°C) ainsi qu'à la concentration de caséine dans le lait.

Pour le Ca et K, leur passage dans les éprouvettes en contact du lait avec ou sans caséine marque des valeurs plus élevées que dans le cas du lait à 4°C, la pénétration est favorisée par l'augmentation du temps de contact et par l'augmentation de la concentration en caséine.

Le Ca est un élément essentiel du lait. Ses deux tiers sont engagés dans les micelles protéiques sous forme d'un complexe de phosphocaséinate de calcium [65, 99]. L'ajout de la caséine augmente la proportion de cet élément dans le lait, d'où la provenance de cette gamme importante qui est passée dans le plastique.

Quand l'acidité atteint un certain seuil, des groupes anioniques de la caséine seront protonés, les ions Ca qu'ils complexaient se détachent des micelles de caséine et restent en solution [64, 99]. C'est ce qui explique le passage de cette grande quantité de Ca, qui a été détectée dans les éprouvettes.

9.5 Conclusion

La présence et l'augmentation de la proportion de la caséine dans la composition du lait, et l'augmentation de la température de contact entre les éprouvettes et le lait, favorise les interactions entre les deux milieux, et ce dans les deux sens, c'est-à-dire la migration et la sorption, ce qui est démontré par les résultats des analyses effectuées (spectroscopies IRTF, UV-Visible et SAA).

En ce qui concerne l'allure des spectres obtenues par l'UV-Visible, nous avons remarqué des changements notables qui sont dûs probablement à la pénétration importante des minéraux dans la structure des éprouvettes suite à l'augmentation de la concentration de la caséine dans le lait.

La migration des additifs contenant le Zn est accentuée par la présence de caséine dans le lait vu que cet élément présente une bonne affinité avec cette dernière, d'après les résultats donnés par la SAA. Le passage du Ca dans les éprouvettes, détecté par la SAA a augmenté du fait de l'augmentation de quantité de caséine dans le lait, par la formation du complexe de phosphocaséinate de calcium.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a consisté en premier lieu, à l'étude des interactions avec les liquides simulateurs à savoir l'eau distillée et l'acide acétique à 3 % en volume.

Ensuite, nous avons considéré l'étude des interactions entre les sachets en PEBD commercialisés avec les aliments emballés à savoir le lait et le lait fermenté.

Enfin, nous avons considéré l'étude des interactions dans le cas de lait avec des proportions en caséine rajoutées afin d'évaluer l'influence de cette dernière sur la migration des minéraux.

Le présent travail nous a permis de confirmer, grâce aux différentes méthodes d'analyse effectuées, que les emballages alimentaires ne sont pas d'une « inertie absolue » par rapport aux aliments, ce qui confirme les données de la littérature et les travaux déjà élaborés.

En effet, les résultats expérimentaux de notre étude concernant les interactions contenant-contenu dans le cas des sachets à base de PEBD avec le laitage montre qu'on a présence de migration des additifs présents dans les sachets.

L'étude de l'évolution du taux de variation d'humidité et du taux de variation de masse a mis en évidence le phénomène d'interaction du film en PEBD avec les milieux simulateurs (eau et acide acétique) ce qui apparait d'abord par la pénétration du liquide dans le film plastique, et par conséquent, fait entraîner la migration des constituants de ce dernier.

Cette étude préliminaire a été confirmée par l'étude des interactions basées sur la spectroscopie IRTF qui montre bien le phénomène d'interaction et donne une estimation semi quantitative sur les migrants potentiels présents dans le film ou sachet en PEBD. Par contre, l'analyse par la spectroscopie UV/Visible, ne nous permet pas de donner une quelconque estimation sur les interactions avec les différents milieux considérés mis à part le cas de l'étude de la migration dans le lait avec caséine où nous avons obtenu un changement dans l'allure des spectres dû à la pénétration des constituants du lait dans le film en PEBD.

L'étude des interactions par la SAA a permis d'estimer l'influence de la nature de l'aliment emballé sur la migration des minéraux et l'affinité de ces derniers par rapport aux constituants du lait.

En effet,

- l'étude de la migration dans la 2^{ème} partie du travail, avec le lait et le lait fermenté, nous permet de conclure que les modifications de l'équilibre salin du lait favorisent la pénétration du calcium (Ca) et du potassium (K) ;
- l'essai effectué dans le lait avec caséine, nous permet de conclure que l'affinité du Zn avec la caséine favorise sa migration vers le lait et le lait fermenté.

Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant :

- d'effectuer des analyses par couplage CG-SM afin d'identifier la nature des additifs présents et de quantifier leur migration ;
- de faire l'étude des interactions dans des sachets de lait et de lait fermenté à des températures inférieures à 4°C sur une durée de temps plus prononcée ;
- d'analyser d'autres métaux susceptibles d'être présents dans le film plastique ;
- de faire des analyses organoleptiques pour les laitages ;
- de faire l'étude des interactions dans d'autres produits laitiers commercialisés en Algérie.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.M.RIQUET « Emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris, 1998
- [2] P.Y.PENNARUN « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé : Élaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Octobre 2001
- [3] A.BENOUADAH, D.B.FERRIER, F.PELLERIN, G.MOUTHON « Interaction laits-réipients en matière plastique : influence des paramètres physico-chimiques et la concentration en caséine sur la migration des ions minéraux » Ann. Fals. Exp. Chim. Novembre 1991
- [4] A.E.F.KOUAM « Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachets », thèse de docteur en pharmacie, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Juin 2004
- [5] J.COOPER « Réipients en matières plastiques pour les préparations pharmaceutiques. Essai et contrôle » OMS, Genève, 1974
- [6] P.TICE « Packaging materials 4. Polyethylene for food packaging applications » International Life Sciences Institute, Washington, USA, April 2003
- [7] J.CASALIS et J.V. D. PUTTE « Le conditionnement du lait liquide » OMS, série de monographie n° 48, p579-606, Genève, 1966
- [8] C.VASILE, M.PASCU, « Practical guide to polyethylene » Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4, 4NR, UK, 2005
- [9] 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-Est, Juillet 2008
- [10] D.PRADEAU « Migration dans les aliments de composants de matériaux plastiques » Annales Pharmaceutiques Françaises, Vol 64 n°5, Septembre 2006
- [11] Décret exécutif n° 91-04 du 19 Janvier 1991 relatif aux « Matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux » Journal Officiel JORADP Algérie, N° 04 du 23 Janvier 1991
- [12] C.PAPACHRISTOU, A.BADEKA, E.CHOULIARA, E.KONDYLI, A.ATHANASOULAS, M.G.KONTOMINAS « Evaluation of polyethylene terephthalate as a packaging material for premium quality whole pasteurized milk in Greece. Part I: Storage in the dark », Eur. Food Res. Technol. April 2006
- [13] M.CZERNY, P.SCHIEBER « Influence of the polyethylene packaging on the adsorption of odour-active compounds from UHT-milk » Eur. Food Technol. p215-223, 2007
- [14] Norme Européenne, Française « Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires. Partie I : Guide pour le choix des conditions et des méthodes d'essai en matière de migration globale » NF EN 1186-1, AFNOR 2003
- [15] N. MARASCHIN « Ethylene Polymers, LDPE » Equistar Chemicals, LP. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.2, John Wiley & Sons, Inc. 2005
- [16] A.P.BACH « Interactions vin /emballage /environnement » thèse de doctorat, Centre National d'Etude Supérieures en Science Agronomique, Montpellier, 2009
- [17] S.FUZESSERY « Polyéthylène basse densité PEBD » Traité plastiques et composites Techniques de l'ingénieur, A3310, p1-15, 1995
- [18] J.BOST « Matières plastiques. Tome I : Chimie et application » Tech. & Doc. Lavoisier, Paris, 1985

- [19] J.BOTREL, « Les polymères, chimie et réglementation des emballages » MASSON, Paris, 1982
- [20] J.A.BRYDSON « Plastics materials » 3rd Ed. Butterworth & Co. London, 1975
- [21] J.P.TROTIGNON « Précis de matières plastiques » Edition Fernand Nathan, Paris, 1982
- [22] J.Y.MOISAN « Etude de la migration et de la solubilité des antioxydants dans le polyéthylène » Annals of telecommunications, p53-59, Springer, Paris, 1979
- [23] G.W.EHRENSTEIN, F.MONTAGNE « Matériaux polymères », HERMES Sci. Pub. Paris, 2000
- [24] D.COULON « Matériaux d'emballages flexibles multicouches : Modalités de choix et applications » Techniques de l'ingénieur F1 325, Septembre 2008
- [25] J.GOSSOT « Les matières plastiques » DUNOD, Paris, 1968
- [26] H.El MANSOURI « Apport et limite des méthodes analytiques dans le contrôle des conditionnements en matières plastiques à usage alimentaire » thèse de doctorat, Châtenay- Malabry, 1998
- [27] J.HOUTMEYERS « Les matières plastiques » livre blanc du chlore, Belgochlor c/o Fedichen, Bruxelles, 2006
- [28] M.FONTANILLE, Y.GNANOU « Chimie et physico-chimie des polymères », DUNOD, Paris, 2002
- [29] « Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation » Cercle National du Recyclage, Avril 1999, <http://www.cercle-recyclage.asso.fr/tele/dossiers/plastique.pdf>
- [30] R.A.PETHRICK, G.E.ZAIKOV « monomers, oligomers, polymers, composites and nanocomposites : synthesis, properties and applications » Nova Science Pub. Inc. New York, 2009
- [31] L.CARETTE « Antistatiques, lubrifiants, antichocs » Techniques de l'ingénieur, A3236, pp 1-5, 1993
- [32] C.A.NAUDIN « Les charges » Techniques de l'ingénieur, A3220, p1-3, 1987
- [33] P.VERRIER « Les plastifiants » Techniques de l'ingénieur, AM 3231, pp1-2, 1992
- [34] M.REYNE « Les plastiques dans l'emballage : Polymères, transformations et applications » HERMES, Paris, 1991
- [35] N.KHELIDJ « Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire » thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006
- [36] S.GIROIS « Stabilisants des plastiques : Principes généraux » Techniques de l'ingénieur, AM 3232, 2004
- [37] B.POATY-POATY « Modification chimique d'antioxydants pour les rendre lipophiles : Application aux tannins » Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré – Nancy I, 2009
- [38] J.GOSSOT « Les matières plastiques : Chimie et applications » Tech & Doc Lavoisier, Paris 1992
- [39] J.VERDU « Analyses physico-chimiques des polymères » Techniques de l'ingénieur, P3760, 1997
- [40] A.BONDOUX « Colorants et pigments » Techniques de l'ingénieur, AM 3234, p1-2 2003
- [41] P.SCHAFF « Chimie industrielle », DUNOD, Paris, 2002
- [42] R.ABOUTAYEB « Emballages alimentaires », Ingénieur I.A.A & Master en management d'entreprise, Mai 2009 <http://www.azaquar.com>
- [43] M.F.GALIKHANOV, A.N.BORISOVA, R.Y.DEBERDEEV « The effect of polarization of polyethylene films on migration of low-molecular-mass contaminants » Kazan State Technological University, Russia, 2005

- [44] N.C.STINGA « Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux cellulosiques barrières à l'eau, aux graisses et aux gaz » Sciences et génie des matériaux (CERMAV), Grenoble, 2008
- [45] K.PETERSEN, P.V.NIELSEN, G.BERTELSEN, N.H.NILSSON, G.MORTENSEN « Potential of biobased materials for food packaging » Trends in food Sci&Technol. p52-68, 1999
- [46] J.W.RHIM, K.W.PERRY « Natural biopolymer: based nanocomposites films for packaging applications » Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47, p411-433, 2007
- [47] A. B.HAMANI, H. EL KRARI, J.GIGON, S.GIRARDON, S.PROST-DUMONT « Interactions matériaux aliments : Valorisation scientifique ou marketing ? » Master professionnel QUALIMAPA, Promotion 2005–2006, <http://qualimapa.univ-lille1.fr/rapp1.htm>
- [48] M.S.D.GARCIA, J.M.L.VILARINO, M.V.G.RODRIGUEZ « Determination of antioxydant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants » J. Chromatog. A, p53-62, 2003
- [49] F.DEPLEDT « L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation : Risques organoleptiques pour l'aliment liés aux migrations », 2^{ème} Ed. G.BUREAU et J.L. MULTON Edition Lavoisier Tec & Doc. p57-63. Paris, 1989
- [50] R. KARTHÄUSER « Les besoins de recherche sur les emballages alimentaires » INRA Reims, Novembre 2005
- [51] J.VERDU « Traités des matières plastiques : Vieillessement physiques » techniques de l'ingénieur, A3151, 1990
- [52] G.BUREAU « La neutralité des emballages alimentaires : Les évolutions réglementaires » Ind. Alim. Agr. n°4, p185-188, 1996
- [53] A. FEIGENBAUM « L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation : Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives » 2^{ème} Ed. G.BUREAU et J.L. MULTON. Edition Lavoisier Tec & Doc, p71-103 Paris, 1998
- [54] A. REYNIER « Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires » thèse de doctorat, Reims 2000
- [55] J.Y.MOISAN « Diffusion des additifs du polyéthylène, Part I : Influence de la nature du diffusant » Euro. Polym. J. Vol. 16, P 979-987, 1980
- [56] D.THOMPSON, S.J.PARRY, R.BENZING « The validation of a method for determining the migration of trace elements from food packaging materials into food » J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 217, n°1 p147-150, 1997
- [57] F. De CHAMPS « Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé » Techniques de l'Ingénieur, AM 3 840, 1999
- [58] « Note for guidance of applicants for presentation of a request for assessment of a substance to be used in plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs » Document CS/PM/1025, CEE, Août 1991
- [59] R.AMELLAL « Les agricultures maghrébines à l'aube de l'an 2000 : La filière lait en Algérie, entre l'objectif de la sécurité alimentaire et la réalité de la dépendance » CIHEAM, Options Méditerranéennes, Sér. B / n°14, 1995
- [60] B.BOUDANI « L'élevage laitier en Algérie : Contraintes technico-économiques et perspectives de développement » département Economie Rurale, INA El Harrach, Alger
- [61] P.CORDONNIER « Economie de l'exploitation laitière » INRA, Paris, 1981

- [62] F.M. LUQUET « Laits et produits laitiers, transformation et technologie : Qualité, énergie et table de composition » Tome3, Ed. Lavoisier, 1983
- [63] C.VIGNOLA « Science et technologie du lait : Transformation du lait » Fondation de technologie laitière du Québec, Ed. Lavoisier, 2002
- [64] J.P.GUIRAUD « Microbiologie alimentaire » Ed. DUNOD, Paris, 1998
- [65] M.MAHAUT « Les produits industriels laitiers » Ed. LAVOISIER, Paris, 2002
- [66] C.VANDERZANT, D.F.SPLITTSITOESSER « Compendium of methods for the microbiological examination of foods » American Public Health Association, 1992
- [67] C.VIGNOLA « Science et technologie de lait, transformation de lait » Presses internationales, Ecole polytechnique de matériel, QUEBEC, 2002
- [68] Fiche Technique de la Laiterie Fromagerie de Boudouaou, LFB, 1999
- [69] G.GAUMOND, F.ANCTIL « Séparation de la caséine du lait et isolation de un ou plusieurs acides aminés » Expo. J. Rapport interne, Programme des Sciences de la Nature, Cégep de Saint-Félicien, 2005
- [70] F.M. LUQUET, J.F.BOUDIER « Dictionnaire Laitier » 2nd. Ed. LAVOISIER, paris, 1981
- [71] L.GRY « Science des aliments » Centre régionale de documentation pédagogique, Paris, 2003
- [72] E.FREDO « Connaissance des aliments de base et nutrition de la diététique », Ed. LAVOISIER, Paris, 2005
- [73] C.BÉAL, I.SODINI « Fabrication des yaourts et des laits fermentés » Techniques de l'ingénieur, F6315, 2003
- [74] J.BOUTONNIER « Matière grasse laitière : Composition, organisation et propriétés » Techniques de l'ingénieur, F6320, 2006
- [75] B.COMMERE, F.BILLIARD « La chaîne du froid dans l'agroalimentaire », Techniques de l'ingénieur, P3230, 2003
- [76] C.M.BOURGEOIS, J.F.EXEL « Microbiologie alimentaire : Aspects microbiologique de la sécurité et de la qualité des aliments » Ed. Tech&Doc. Paris, 1996
- [77] J.L.GARDETTE « Caractérisation des polymères par spectroscopie optique » Techniques de l'ingénieur AM 3271, p1-17, 1998
- [78] D.DJEDOUANI « Etude des impacts environnementaux de l'huile de tournesol époxydée » mémoire de magister, ENP, Alger, 2007
- [79] M.DALIBART, L.SERVANT « Spectroscopie dans l'infrarouge » Techniques de l'ingénieur, P2845, p 1-17, 2000
- [80] BIOPHY Research, « Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) » capture par mémo web à partir de : <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>.
- [81] G.DANA « Traités constants physico-chimiques : Constante des spectres UV » Techniques de l'ingénieur, K1015, p1-15, 2001
- [82] F.ROUESSAC « Analyses chimiques : Méthodes et techniques instrumentales modernes », 5^{ème} Ed. DUNOD, Paris, 2000
- [83] J.VANDEGANS, A.M.KERSABIEC, M.HOENIG « Spectrométrie d'absorption atomique » Techniques de l'ingénieur, Doc. PE 2 825, **année**
- [84] J.GUILLERMOZ, R.COLOTHILDE, C.PALLIARD « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, SAA » Ecole des mines, Saint-Etienne, p1-43, 2005
- [85] M. PINTA « SAA Application à l'analyse chimique », MASSON, p30-35, Paris, 1979
- [86] M.O.BOUSSOUM « Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle » mémoire de magister, ENP, Alger, 2007

- [87] D.ATTEK « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée » mémoire de magister, ENP, Alger, 2002
- [88] M. KEBBI « Etude des interactions tuyaux d'adduction à base de PVC, PEHD – eau potable », mémoire de magister, ENP, Alger, 2010
- [89] « Spécifications techniques du film lait » Fiche Technique de l'Entreprise FILALI, Oued Smar, Alger, 2006
- [90] R.BROWN « Handbook of polymer testing »RAPRA Tech. UK.2002
- [91] Norme Européenne, Française « Analyse physico-chimique du lait » AFNOR, 2003
- [92] E.VIERLING « Aliments et boissons: Technologie et aspects réglementaires » 2008
- [93] D.ATEK, N.BELHANECHÉ-BENSEMRA « FTIR investigation of the migration of additives from rigid poly (vinyl chloride) » Eur. Polym. J.41, p707-714, 2005
- [94] M.O.BOUSSOUM, D.ATEK, N.BELHANECHÉ-BENSEMRA « Interactions between Poly (vinyl chloride) stabilised with expoxidized sunflower oil and food stimulants » Polym.Degrad.Stab. n°579-584, 2006
- [95] R.M.SILVERSTEIN, X.FRANCIS, P.WEBSTER « Spectrometric identification of organic compounds» 6th Ed.John WILEY AND SONS, New York, 1998
- [96] P.GALEZ « Techniques spectroscopiques d'analyse : Spectrométrie Infrarouge » Mesures Physiques, Annecy, 2008
- [97] M. HESSE, H.MEIER, B.ZEEH « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », MASSON, Paris, 1997
- [98] R.IRINISLIMANE « Valorisation du polyéthylène basse densité régénéré par couplage avec l'élastomère Ethylène-Propylène-Diène-Méthylène » mémoire de magister, ENP, 2004
- [99] « Le lait » Olympiades de la chimie, 2001

Annexes

ANNEXE A

ESSAI DE TRACTION

Les résultats de calcul des écarts types des allongements et des contraintes à la rupture des éprouvettes des sachets de lait et de lait fermenté, sont donnés dans les tableaux B3, B4, B5 et B6 respectivement.

Tableau A1 : Ecart type des allongements à la rupture pour les éprouvettes des sachets de lait

Row (X)	Mean (Y)	Se (yEr±)
0	540	10,80123
1	530	17,32051
4	535	17,07825
8	570	19,14854
12	532,5	9,46485
16	525	15

Tableau A2 : Ecart type des allongements à la rupture pour les éprouvettes des sachets de lait fermenté

Row (X)	Mean (Y)	Se (yEr±)
0	540	10,80123
1	567,5	13,76893
4	515	15
8	590	12,90994
12	525	8,66025
16	500	14,14214

Tableau A3 : Ecart type des contraintes à la rupture pour les éprouvettes des sachets de lait

Row (X)	Mean (Y)	Se (yEr±)
0	16,94	1,40801
1	23,82	0,47048
4	22,83	0,40706
8	24,5675	0,44457
12	22,4125	0,81723
16	22,22	0,55171

Tableau A4 : Ecart type des contraintes à la rupture pour les éprouvettes des sachets de lait fermenté

Row (X)	Mean (Y)	Se (yEr±)
0	16,94	1,40801
1	22,9075	0,54202
4	21,8575	0,49507
8	21,775	1,85452
12	20,7875	0,89891
16	21,655	0,50169

ANNEXE B**PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DU LAIT ET DU LAIT FERMENTE**

Les paramètres du lait et du lait fermenté sont déterminés dans le laboratoire physico-chimique de la Laiterie Fromagerie de Boudouaou selon la norme AFNOR 1986.

1. pH**Mode opératoire**

Introduire une quantité suffisante de l'échantillon dans un bécher où on plonge l'électrode du pH – mètre ainsi qu'un thermomètre. La valeur est lue directement sur le pH-mètre avec la température de l'échantillon.

2. Densité**Principe**

Le principe consiste à mesurer la densité de l'échantillon à analyser à l'aide d'un lactodensimètre.

Mode opératoire

Remplir l'éprouvette de 250 ml, de manière que le lait déborde légèrement. Plonger le lactodensimètre dans l'éprouvette avec un thermomètre et attendre jusqu'à la stabilité de l'échantillon, ensuite lire la valeur de la densité directement sur l'échelle graduée du lactodensimètre avec la valeur de sa température correspondante.

3. Extrait sec totale et l'humidité**Principe**

L'extrait sec total ou teneur en matière sèche est la masse restante après dessiccation complète de la matière qui est exprimée en % massique ou en mg/l.

Mode opératoire

Mettre 2,5 ml d'échantillon à l'intérieur d'un dessiccateur, réglé à une température de 95°C. La valeur de l'EST est donnée sur l'écran du dessiccateur juste après le séchage complet de l'échantillon.

Le taux d'humidité est exprimé comme suit :

$$\mathbf{H\% = 100 - EST.}$$

4. Détermination de la matière grasse

Principe

La teneur en matière grasse est mesurée à l'aide d'un butyromètre, par la méthode de GERBER, qui consiste à ajouter l'acide sulfurique H_2SO_4 à une quantité de l'échantillon à analyser.

Le H_2SO_4 dégrade les protéines et le lactose et libère la matière grasse sous l'influence d'une force centrifuge et grâce à l'addition d'1ml d'alcool isoamylique (Methyl-3-butanol-1) qui sert à la séparation des deux phases.

La matière grasse se sépare donc sous forme d'une couche claire et transparente qu'on quantifie dans la portion graduée du butyromètre.

Mode opératoire

Introduire 10 ml d'acide sulfurique concentré dans un butyromètre à lait, ajouter 11 ml d'échantillon à analyser à l'aide d'une pipette graduée tout en évitant le mélange avec l'acide. Ensuite ajouter 1 ml d'alcool isoamylique.

Boucher le butyromètre avec un bouchon en polyéthylène et le placer dans une centrifugeuse. Le liquide est homogénéisé par retournement successif, le contenu est centrifugé à 1200 tours/mn pendant 5 minutes. La teneur en matière grasse est obtenue par la lecture directe sur le butyromètre exprimée en % massique ou en mg/l.

5. Acidité titrable

Principe

C'est la détermination de la teneur de l'échantillon en acide lactique, par titrage d'une solution alcaline (Soude Dornic) en présence d'un indicateur coloré (le phénol phtaléine). La limite de neutralisation est indiquée par un changement de couleur.

Mode opératoire

Introduire dans un bécher 10 ml de la solution à analyser, ajouter 3 à 4 gouttes de phénol phtaléine puis titrer avec une solution de soude à 1 % (N/9) jusqu'à la coloration de l'échantillon en rose pale.

L'acidité titrable est exprimée en °D, c'est le volume de chute de la solution de Soude Dornic lu sur la graduation.