

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

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Centre de Recherche et Technologie des Semi-conducteurs



LAVALEF

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en Génie Chimique

Étude de l'effet d'irradiation gamma et de la température sur la migration globale et spécifique des gobelets en plastique via la denrée alimentaire

Rédigé par :

HADJIMI Meissa Amina
KARAKACHE Sabrina Bahia

Soutenu publiquement le : **03.09.2020** devant le Jury :

Présidente	Mme S.HADDOUM	Maître de conférences B	ENP
Promotrices	Mme N.BOUTOUCHENT-GUERFI	Maître de recherche	CRTSE
	Mme O.REBAS	Maître de conférences B	ENP
Examinatrices	Mme Y.TCHOULAK-DAHOUN	Maître assistant A	ENP
	Mme S.SAHI	Maître de conférences B	ENP

ENP 2020

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

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Centre de Recherche et Technologie des Semi-conducteurs



LAVALEF

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en Génie Chimique

Étude de l'effet d'irradiation gamma et de la température sur la migration globale et spécifique des gobelets en plastique via la denrée alimentaire

Rédigé par :

HADJIMI Meissa Amina
KARAKACHE Sabrina Bahia

Soutenu publiquement le : **03.09.2020** devant le Jury :

Présidente	Mme S.HADDOUM	Maître de conférences B	ENP
Promotrices	Mme N.BOUTOUCHENT-GUERFI	Maître de recherche	CRTSE
	Mme O.REBAS	Maître de conférences B	ENP
Examinatrices	Mme Y.TCHOULAK-DAHOUN	Maître assistant A	ENP
	Mme S.SAHI	Maître de conférences B	ENP

ENP 2020

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير أشعة جاما على 50Kgy و درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية , الحرارية والمورفولوجية للأكواب البلاستيكية الغير معروف طبيعتها وتكوينها . لهذا، أجريت الاختبارات عند 20 و 4 درجات مئوية. تم غمر الصفائح غير المشععة و المشععة في وسط محاكي (ماء مقطر). تم تحديد ظاهرة الهجرة الكلية من خلال دراسة التباين في كتلة الحبيبات كدالة زمنية. تمت الهجرة النوعية بالكشف عن المعادن الموجودة في وسط المحاكاة باستخدام مطياف الامتصاص الذري. تم تمييز الكريات بواسطة تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء ومورفولوجيا بواسطة مجهر ضوئي. أخيراً ، تمت مناقشة النتائج ، وتم تقييم النتيجة بناءً على اللائحة الأوروبية رقم 2011/10 التي تضمن الصحة العامة للمستهلك.

الكلمات المفتاحية : البلاستيك , اشعة جاما , مواد تغليف غذائية , هجرة محتوى - محتوى.

Abstract

The aim of this work is to study the impact of gamma radiation at 50 KGy and temperature on the physico-chemical, thermal and morphological properties of plastic cups of unknown nature and composition. For this purpose, several tests were carried out at 20°C and 4°C. Non-irradiated and irradiated samples were immersed in a simulating medium (distilled water).

The phenomenon of global migration was determined by studying the mass variation of samples as a function of time. The specific migration was followed by the detection of metals contained in the simulator medium using atomic absorption spectrometry. The samples were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) and morphologically by optical microscopy.

Finally, the results were discussed and a conclusion was made based on the European Regulation N°C10/2011 which ensures the public health of the consumer.

Keywords : Plastic , gamma irradiation , food packaging, content - container migration.

Résumé

Ce travail vise à étudier l'effet des rayons gamma à 50 KGy et de la température sur les propriétés physico-chimiques, thermiques et morphologiques des gobelets en plastiques dont la nature et composition sont inconnues. Pour cela, des essais ont été réalisés à 20°C et à 4°C. Des pastilles non irradiées et irradiées ont été immergées dans un milieu simulateur (l'eau distillée).

Le phénomène de la migration globale a été déterminé par l'étude de la variation de masse des pastilles en fonction du temps. La migration spécifique a été suivie par la détection les métaux contenus dans le milieu simulateur à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Les pastilles ont été caractérisées par l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et morphologiquement par le microscope optique.

Enfin, les résultats sont discutés, et une conclusion est faite en se basant sur le Règlement Européen N°C10/2011 qui permet d'assurer la santé publique du consommateur.

Mots-clés : Plastique, irradiation gamma, emballage alimentaire, migration contenu-contenant.

REMERCIEMENTS

Il va sans dire que nous remercions d'abord Dieu, le grand miséricordieux, pour la force et le courage grâce auxquels nous avons parvenu à achever et mener à bien ce mémoire et la rédaction de ce modeste travail.

Nous présentons nos remerciements à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail, effectué en collaboration avec le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) sous la direction de **Dr N.BOUTOUCHENT-GUERFI**, Maître de Recherche au CRTSE que nous remercions pour avoir proposé ce thème, pour ses conseils, son aide tout au long de ce travail, et pour la correction de ce mémoire.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur, **Dr O.REBAS** à qui nous sommes reconnaissantes pour nous avoir aidé pendant ces dernières années, pour son suivi, soutien et encadrement précieux. Nous remercions l'ensemble des enseignants du **département de Génie Chimique** pour avoir fait de nous ce que nous sommes aujourd'hui.

Nous remercions les membres du jury : **Dr S.HADDOUM**, pour avoir accepté de présider le jury, **Mme Y.TCHOULAK-DAHOUN** et **Dr S.SAHI** pour nous avoir fait l'honneur de consulter et évaluer notre modeste travail.

Nos vifs remerciements vont aux directeur Dr A.BENKRID ainsi que les responsables du CRTSE : Mr A.DAHMANI et Dr A.KEFFOUS de nous avoir autorisés à accéder aux laboratoires de traitement physico-chimique ainsi que tout le personnel du CRTSE pour leur bienveillance. Nous remercions Dr F.TABLAOUI de nous avoir réalisé l'essai morphologique (CRTSE), Mme M.MALOUFI et Melle M.BELKHIR (SEEAL) de nous avoir aidé et réalisé l'analyse spectrométrique par la SAA, sans oublier Mme S. BERKANI et Dr K.MABROUK (CRND) pour leur aide.

DÉDICACES

Je dédie ce travail,

À ma **mère** à qui je dois tout, pour son amour, sa patience et son soutien ;

À mon **père**, mon exemple, mon confident ;

À mes sœurs, **Ryme** et **Farah** pour leur encouragement et leur aide ;

À mon frère, mon bras droit, **Rafik** ;

Aux personnes qui me sont chères, **Chafik**, **Yasmine**, **Dorsaf** et **Salima**.

Sabrina

A mes **chers parents**, qui m'ont donné la vie, leur vie. Bien que je ne vous en acquitterai jamais assez ;

A ma sœur **Manel**, qui m'a toujours encouragé et écouté sans se lasser ;

A mon petit frère **Adem** ;

A la mémoire de mes **grands-parents**, ce que j'avais de plus précieux dans cette vie.
Que Dieu leur accorde son vaste Paradis ;

A ma binôme **Sabrina** ;

A mes camarades de classe, frères et sœurs, qui me sont très chers : **Madina, Walid, Adlene, Sarah** et **Bachir** ;

A ma meilleure amie et binôme **Hasna**, merci pour ton soutien et tous les bons moments (marchandises) partagés ensemble ;

A mes **amis les plus chers** : Camélia, Sara, Kenza, Ahlem, Zahia, Merouane, Anes, Ishak, Mohamed, Nesrine, Manel, et Chakib que j'estime beaucoup ;

Aux petits papillons, et surtout ceux qui ont pris la retraite, dommage ... Ils se reconnaîtront sûrement.

Je vous dédie cet humble travail.

Maissa

TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Liste des abréviations

Introduction générale	14
Chapitre 1: Les matières plastiques	16
1.1 Introduction	16
1.2 Les polymères	16
1.2.1 Classification des polymères	17
1.2.2 Structure des polymères	18
1.3 Synthèse d'un polymère	19
1.3.1 La polycondensation	20
1.3.2 La polyaddition	20
1.4 Techniques de polymérisation	21
1.4.1 Polymérisation en masse	21
1.4.2 Polymérisation en solution	21
1.4.3 Polymérisation en suspension	22
1.4.4 Polymérisation en émulsion	22
1.4.5 Polymérisation en phase gazeuse	22
1.5 Les additifs	23
1.5.1 Les stabilisants	23
1.5.2 Les adjuvants	24

1.5.3	Les charges	24
1.6	La dégradation d'un polymère	25
1.6.1	Dégradation physique	25
1.6.2	Dégradation chimique	26
1.6.3	Dégradation thermique	27
1.6.4	Biodégradation en présence de microorganismes	28
1.6.5	Photo dégradation	28
1.7	Cinétique de la perte physique des additifs	28
Chapitre 2: Le phénomène d'interaction emballage-denrée alimentaire		30
2.1	Introduction	30
2.2	Les emballages plastiques	31
2.2.1	Types d'emballage	31
2.2.2	Fonctions de l'emballage	31
2.2.3	Sources de contamination de l'aliment	32
2.3	Phénomène d'interaction contenu-contenant	32
2.3.1	Migration	34
2.3.2	La perméation	35
2.3.3	La sorption	36
2.4	Les facteurs influant sur la migration	36
2.4.1	Facteurs du migrant	37
2.4.2	Facteurs du polymère	38
2.4.3	Facteurs externes	38
2.4.4	Facteurs liés à la polymérisation	38
2.5	Les migrants potentiels	39
2.6	Cadre réglementaire Européen des matériaux au contact des denrées alimentaires	40
2.6.1	Règlement (CE) N°10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.	40
2.6.2	Directive 2002/72/CE	40
2.6.3	Directive 85/572/CEE	40
2.6.4	Directive 82/711/CE	41
2.6.5	Directive 97/48/CE	42
2.6.6	Impact de la migration contenu-contenant sur la santé	42

Chapitre 3: Matériels et méthodes	43
3.1 Introduction	43
3.2 Protocole expérimental	43
3.3 Bombardement gamma	45
3.4 Etude de la migration globale	46
3.5 Étude de la migration spécifique	47
3.5.1 La microscopie optique	47
3.5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	48
3.5.3 Spectrométrie d’Absorption Atomique	49
Chapitre 4: Résultats et discussions	51
4.1 Introduction	51
4.2 Étude de la migration globale	51
4.2.1 Effet de la température	51
4.2.2 Effet de l’irradiation par rayons gamma	53
4.3 Migration spécifique	55
4.3.1 Analyse par spectrométrie d’absorption atomique	55
4.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	55
4.4 Étude morphologique	61
4.4.1 Effet de la température	61
4.4.2 Effet de l’irradiation par rayons gamma	63
Conclusion générale	65
Références bibliographiques	67
Annexe 1	74
Annexe 2	78

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Catégories des migrants potentiels emballage - aliment classifiées selon leur poids moléculaire [21].	38
Tableau 2.2	Liste des simulants [92]	41
Tableau 2.3	Durée de l'essai exigée par la directive 82/711/CE en fonction du temps de contact entre le contenu-contenant [104]	42
Tableau 2.4	Température sélectionnée pour l'essai exigée par la directive 82/711/CE [91]	42
Tableau 4.1	Teneurs en Zn dans l'eau distillée pour les pastilles irradiées et non irradiées à 20°C et 4°C	55
Tableau 4.2	Les groupements fonctionnels caractéristiques du matériau de la pastille [2-4]	57

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	Motif structural d'un polymère [17]	17
FIGURE 1.2	Polymères linéaires	18
FIGURE 1.3	Polymères ramifiés	19
FIGURE 1.4	Polymère réticulé avec ponts sulfurés [20]	19
FIGURE 1.5	Exemple de synthèse d'un polyester [23]	20
FIGURE 1.6	Exemple de la synthèse du polystyrène [22]	21
FIGURE 2.1	Interactions possibles entre l'emballage, l'aliment et l'environnement ainsi que leurs conséquences [72]	33
FIGURE 2.2	Interaction simulateur/polymère ; pénétration à l'équilibre [76]	34
FIGURE 2.3	Migration spécifique et migration globale [77]	35
FIGURE 2.4	Facteurs influant sur la migration globale [71]	37
FIGURE 3.1	Image représentant les pastilles obtenues et les gobelets utilisés	44
FIGURE 3.2	Cellule de migration	44
FIGURE 3.3	Description illustrée des étapes de l'essai de migration	45
FIGURE 3.4	Schéma de l'irradiateur du CRNA	46
FIGURE 3.5	Microscope optique de type OXION EUROMEX	47
FIGURE 3.6	Schéma du principe d'un spectromètre IRTF [101]	49
FIGURE 3.7	Schéma descriptif de la spectrométrie d'absorption atomique [102]	50
FIGURE 4.1	Évolution de la migration globale des pastilles non irradiées à 4°C et 20°C	52
FIGURE 4.2	Évolution de la migration globale des pastilles irradiées à 4°C et 20°C	53

FIGURE 4.3	Évolution de la migration globale des pastilles non irradiées et irradiées à 20°C	54
FIGURE 4.4	Evolution de la migration globale des pastilles non irradiées et irradiées à 4°C	54
FIGURE 4.5	Code d'identification des résines thermoplastiques [111]	56
FIGURE 4.6	Spectres infrarouges de la pastille non irradiée et de la pastille irradiée à 50 KGy	56
FIGURE 4.7	Spectre infrarouge du Polystyrène [5]	58
FIGURE 4.8	Spectres infrarouges des pastilles non irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 20°C	58
FIGURE 4.9	Spectres infrarouges des pastilles non irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 4°C	59
FIGURE 4.10	Spectres infrarouges des pastilles irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 20°C	60
FIGURE 4.11	Spectres infrarouges des pastilles irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 4°C	60
FIGURE 4.12	Morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 6 jours du contact à 20°C et 4°C (×20)	62
FIGURE 4.13	Morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 12 jours du contact à 20°C et 4°C (×20)	62
FIGURE 4.14	Morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 6 jours du contact à 20°C et 4°C irradiées à 50KGy (×20)	63
FIGURE 4.15	Morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 12 jours du contact à 20°C et 4°C irradiées à 50KGy (×20)	63

LISTE DES SYMBOLES

T _g	Température de transition vitreuse (°C)
T _f	Température de fusion (°C)
<i>M</i>	Masse de la molécule (g)
M	Monomère
M*	Monomère activé
<i>A</i>	Amorceur
<i>P</i>	Perméation ($cm^3.cm/cm^2.d.Pa.$)
<i>D</i>	Coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$)
<i>S</i>	Solubilité (g/L)
τ	Taux de migration globale (%)
m_0	Masse de la pastille avant le contact avec le milieu simulateur (g)
m_1	Masse de la pastille après le contact avec le milieu simulateur (g)
β	Coefficient de traversée de l'interface
<i>t</i>	Temps

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ABS	Acrylonitrile Butadiène Polystyrène
BASF	Badische Anilin & Soda Fabrik
BBP	Benzylbutylphthalate
CE	Commission Européenne
CEE	Communauté Économique Européenne
CSAH	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
CRTSE	Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique
DBP	Phthalate de Dibutyle
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform
HATR	Horizontal Attenuated Total Reflectance
LMS	Limites de Migration Spécifiques
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PM	Poids moléculaire du migrant
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de Vinyle
PVDC	Chlorure de Polyvinylidène
SAA	Spectrométrie d'Absorption Atomique
SAN	Polystyrène Acrylonitrile
SBR	Polystyrène Butadiène
UV	UltraViolets
ppm	Partie Par Million

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Pendant ces dernières années, les matières plastiques ont pris de l'essor dans le monde entier, l'Algérie n'en est pas une exception. Elles ont envahi une part non négligeable du marché, dans divers secteurs d'activités : pharmaceutique, électricité et électronique, transport, etc. . . Mais surtout le secteur agroalimentaire, où elles sont utilisées pour la fabrication d'emballages plastiques. Cela est dû au fait que le plastique soit moins coûteux, plus léger, résistant aux chocs, facilement manipulable et peut être recyclable [1].

L'emballage accompagne le produit qu'il contient jusqu'à son utilisation ou sa consommation. En tant que contenant, il doit donc garantir la qualité du contenu en mettant à la disposition de l'utilisateur ou du consommateur un produit de qualité. Cependant, la durée de vie de l'emballage plastique est limitée par des phénomènes de vieillissement. Ces phénomènes se traduisent généralement sous forme de transferts de molécules [2] :

- Transfert de l'emballage vers le produit (phénomène de migration).
- Transfert du produit vers l'emballage (phénomène de sorption).

Nous ne sommes toutefois pas les premiers à avoir pensé à étudier ce type de phénomène. Plusieurs recherches et travaux sur le transfert de matière entre l'emballage et le contenu ont été faits.

En 1991, Louise a mis en évidence le phénomène de migration contenu-contenant [3]. Trois ans plus tard, Nielsen et Jägerstad ont détecté la migration des arômes contenus dans l'aliment vers l'emballage [4]. Tandis que Tawfik et Huyghebaert ont identifié la migration spécifique [5], Hernández-Muñoz a évalué la solubilité et la diffusion par sorption de la vapeur à travers un polymère [6]. Ce phénomène n'a pas cessé d'intéresser les chercheurs, Zaki a modélisé l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène en 2008 [7]. Bach a aussi évalué la migration des constituants de l'emballage en polyéthylène téréphtalate (PET) vers l'eau [8]. En 2013, Ioannis, Tran et Melaaz ont étudié la stabilité de matériaux d'emballage via la denrée alimentaire [9-11].

Néanmoins, peu de chercheurs ont étudié les facteurs du stockage et variations du milieu sur cette migration, d'où l'intérêt de notre étude, où nous nous intéressons à l'effet

de l'irradiation gamma et de la température sur la migration globale et spécifique des gobelets en plastique.

L'une des principales difficultés dans cette étude réside dans le manque d'informations concernant la formulation et les compositions du matériau [12,13].

C'est dans ce contexte, que notre travail se focalise sur l'étude de l'effet des rayons gamma sur la migration du contenu/contenant via la denrée alimentaire. Le choix de ce type de rayonnement est simplement justifié par l'énergie émise par ces derniers : si le polymère parvient à résister à l'effet de ces rayonnements, il subsistera face aux rayonnements solaires rencontrés lors du stockage et/ou transport du contenu.

Ce document sera articulé autour de quatre chapitres. Le premier et le deuxième représentent la revue bibliographique : le premier sera consacré pour les polymères, où nous présentons leurs propriétés, le mécanisme et facteurs de leur dégradation, tandis que le second chapitre sera consacré pour étudier le phénomène de migration spécifique et globale dans l'emballage alimentaire, les facteurs favorisant cette migration, les migrants potentiels et pour finir la réglementation Européenne relative aux essais de migration. Dans le troisième chapitre, nous présenterons les matériels et les méthodes auxquels nous avons eu recours tout au long de ce travail, muni par un protocole expérimental. Dans le dernier chapitre, une présentation des résultats et discussion des analyses obtenues seront faites.

Pour finir, ce document s'achève par une conclusion au cours de laquelle nous rappelons les principaux résultats que nous avons obtenus. Les perspectives de cette étude seront également citées.

1.1 Introduction

Les matières plastiques sont devenues des matériaux parmi les plus utilisés dans tous les secteurs d'activités. Leur développement s'explique par le fait que les polymères soient, par leurs propriétés, polyvalents et conviennent idéalement pour plusieurs applications. Étant donné que les polymères aient des propriétés qui leur sont distinctives, ils offrent l'avantage de développer des plastiques diversifiés selon la demande [14,15].

Compte tenu de la grande variété des plastiques, nous avons jugé utile de présenter les principaux types de polymères selon leurs caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques. Ceci, nous permettra, d'une part, de rappeler rapidement les notions fondamentales relatives à la polymérisation, et de l'autre, de préciser quelle gamme de polymères nous intéresse pour la suite de notre étude.

1.2 Les polymères

Les polymères sont des composés de nature organique. Ils sont constitués d'un enchaînement de motifs organiques identiques appelés monomères (figure 1.1).

Un monomère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux et combinés à d'autres éléments (Hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc) [15,16].

Les polymères sont intrinsèquement hétérogènes, du fait de l'association de diverses molécules qui les composent. Chaque variante de ces molécules conduit à des caractéristiques et des propriétés différentes, liées plus ou moins directement à leur nature.

Par ailleurs, l'adjonction de charges et d'additifs au polymère de base modifie significativement les propriétés globales du matériau et peut être source d'interactions réciproques entre le contenu et le contenant.

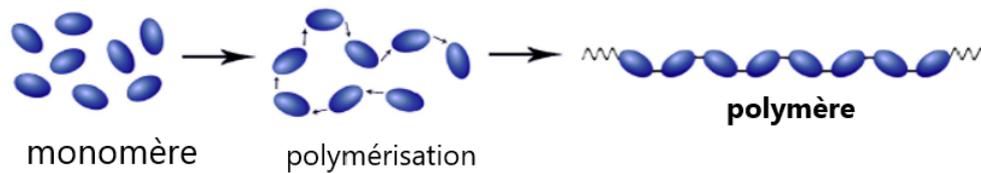


FIGURE 1.1 – Motif structural d'un polymère [17]

Par ailleurs, les additifs et/ou les monomères contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire, il y a alors contamination du produit qui peut représenter un danger pour la santé du consommateur à long terme [18].

1.2.1 Classification des polymères

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques. On distingue :

- Les polymères thermoplastiques, qui deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme ;
- Les élastomères, qui sont déformables de manière réversible ;
- Les polymères thermodurcissables, qui durcissent de façon irréversible, le plus souvent sous l'action de la chaleur en présence de réactifs.

Polymères thermoplastiques

La plupart des polymères utilisés pour l'emballage alimentaire sont des matériaux thermoplastiques constitués des chaînes linéaires qui peuvent avoir des ramifications plus ou moins longues non réticulés, rigides à température ambiante et qui, par augmentation de la température, ramollissent, puis finalement deviennent fluides. Le processus inverse est également réalisable. Des cycles successifs sont possibles. Cette famille de polymères thermoplastiques regroupe les polyoléfines, le polystyrène, les polyamides et les polymères acryliques et vinyliques [19].

Dans une polyoléfine (polymère semi-cristallin), la phase amorphe est, selon la température, à l'état vitreux ou à l'état caoutchoutique. Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est identifié par la température de transition vitreuse, notée T_g . A la température ambiante, les polyoléfines sont au-dessus de leur T_g , donc à l'état caoutchoutique. Cet état est caractérisé par une grande mobilité des chaînes macromoléculaires. La température de fusion, notée T_f , correspond à la fusion des cristallites (phase ordonnée). Elle correspond à la température de mise en œuvre du polymère [18,19].

Les thermodurcissables

Contrairement aux thermoplastiques, les thermodurcissables ne peuvent être fondus, ils ne peuvent donc pas être récupérés. Ceci est dû à l'organisation moléculaire dite

tridimensionnelle, c'est-à-dire que les atomes forment des liens dans toutes les directions de l'espace [18].

Les élastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée, transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques. Ils peuvent atteindre de très grands allongements (jusqu'à 500%) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale, en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation [18].

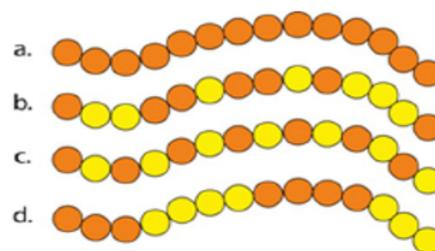
1.2.2 Structure des polymères

Nous pouvons distinguer trois types de structures :

1. Les polymères linéaires

Les motifs s'enchaînent de manière unidimensionnelle, ils sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes.

Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère : les liaisons de Van der Waals (figure 1.2) [20].

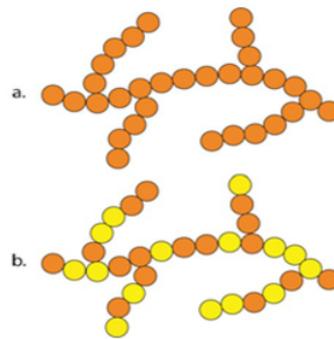


a. homopolymère, b. copolymère statistique,
c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé [20]

FIGURE 1.2 – Polymères linéaires

2. Les polymères ramifiés

Ils possèdent des chaînes d'un monomère ou de plusieurs monomères qui peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (figure 1.3).



a. homopolymère ramifié ; b. copolymère ramifié [20]

FIGURE 1.3 – Polymères ramifiés

3. Les polymères réticulés

Ils sont formés par des liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace, ce qui conduit à la formation d'un réseau (figure 1.4). [21]

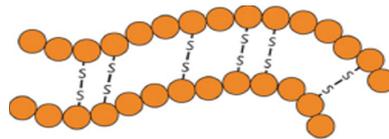


FIGURE 1.4 – Polymère réticulé avec ponts sulfurés [20]

Les polymères peuvent être aussi distingués selon leur caractère cristallin :

1. Les polymères cristallins :

Ce sont des solides ordonnés à grande distance. Les polyamides tels que le nylon et PE font partie de cette catégorie.

2. Les polymères semi-cristallins :

Ils comportent des zones cristallines (donc organisées) et des zones amorphes (désordonnées). Les polymères orientés ou fibres font partie de cette famille cristalline [22].

3. Les polymères amorphes :

Lorsque les chaînes macromoléculaires du polymère ne seraient pas arrangées de manière régulière, on obtient un polymère amorphe (ou vitreux). Les polymères atactiques, le PS et PVC en font partie [21].

1.3 Synthèse d'un polymère

La polymérisation est une réaction pour laquelle une molécule de masse M , appelée monomère, est convertie en une molécule de masse multiple $n \times M$, appelée macromolécule. Il existe deux types de réaction de polymérisation : la polycondensation et la polyaddition.

1.3.1 La polycondensation

La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successives entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnels. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules telles que H_2O . Cependant, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par addition d'oligomères. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures (figure 1.5) [23].

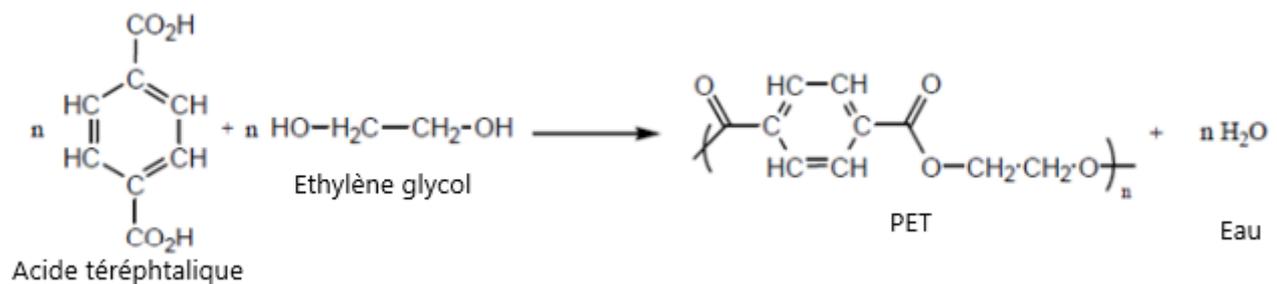


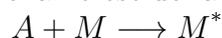
FIGURE 1.5 – Exemple de synthèse d'un polyester [23]

1.3.2 La polyaddition

La polyaddition est une réaction en chaîne, qui concerne les polymères découlant des monomères possédant des fonctions alcène ($C = C$) ou alcynes ($C \equiv C$). [24]

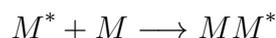
La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps, mais elle se réalise en différentes étapes [25].

1. **La phase d'amorçage** : Elle correspond à l'activation d'une molécule monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A . Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



Où M^* est le monomère activé ou centre actif.

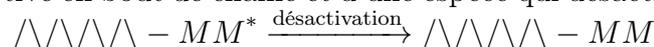
2. **La phase de propagation** : Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère se propage à d'autres monomères présents [23].



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



3. **La phase de terminaison** : Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



Les réactions de polymérisation sont des réactions très exothermiques et sont activés par différents types de catalyseurs : cationiques, anioniques et radicalaires [26].

L'exemple de la synthèse de polystyrène (figure 1.6) se fait par polyaddition.

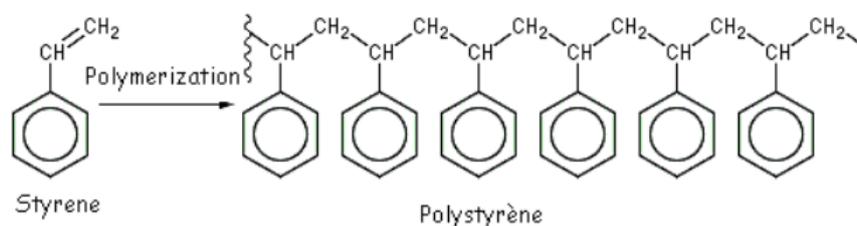


FIGURE 1.6 – Exemple de la synthèse du polystyrène [22]

1.4 Techniques de polymérisation

Il existe cinq techniques industrielles pour la fabrication des polymères, qui sont : la polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion et enfin en phase gazeuse.

1.4.1 Polymérisation en masse

Le système réactionnel de cette méthode de polymérisation est constitué :

- Soit du monomère pur en présence de son seul système d'amorçage, s'il s'agit d'une polymérisation en chaîne ;
- Soit de deux monomères fonctionnels, il s'agit d'une polymérisation par étapes.[27]

La réaction peut être conduite avec ou sans agitation du milieu, en phase homogène ou hétérogène suivant la solubilité ou l'insolubilité du polymère.

Cette méthode demande des temps de réaction très élevés et une importante dépense d'énergie pour le chauffage et la mise sous vide des réacteurs. La température rend par contre difficile le contrôle de la réaction et la polymérisation de grandes quantités de monomères.

Les principaux polymères obtenus par cette technique sont le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS) [28].

1.4.2 Polymérisation en solution

La polymérisation en solution se fait en présence d'un solvant du polymère qui va permettre de contrôler le dégagement thermique lors de la réaction. Plusieurs cas devront être distingués suivant que le polymère et l'amorceur soient (simultanément ou non) solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel. La polymérisation de l'éthylène peut être réalisée en solution dans un solvant hydrocarboné sous une pression de quelques

MPa, en présence d'amorceurs de type Ziegler, à la condition de maintenir le milieu à une température suffisante pour que le polymère soit dissous (environs 150 à 250°C).[29]

La polymérisation en solution est exploitée pour la préparation des colles et peintures car elles nécessitent des équipements moins complexes. La polymérisation du chlorure de vinyle en est un exemple [30].

1.4.3 Polymérisation en suspension

Dans ce type de polymérisation, le monomère est insoluble dans un milieu dispersant, l'eau en général. L'amorceur n'est soluble que dans le monomère et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse [31]. La viscosité du milieu varie peu pendant la conversion et les échanges de chaleur avec les parois du réacteur se font efficacement tout au long de la polymérisation. 80% de la production du PVC se fait par ce procédé, le PS expansé ainsi que le méthacrylate de méthyl peuvent également être obtenus par suspension [32].

1.4.4 Polymérisation en émulsion

Concernant la polymérisation en émulsion, le monomère est pratiquement insoluble dans le milieu dispersant (l'eau), est maintenu sous forme d'émulsion micellaire grâce à un agent tensioactif et à une agitation adaptée. Le système d'amorçage est soluble dans l'eau et non dans le monomère (par exemple, systèmes redox, persulfates, etc...). L'agent émulsifiant (tensioactif anionique, cationique ou non-ionique) comporte dans sa molécule une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Il se forme ainsi dans l'eau des agrégats micellaires de molécules d'émulsifiant contenant des monomères dans leur partie hydrophobe. Le monomère sera donc présent sous trois formes :

- Gouttelettes en suspension ;
- Emulsion micellaire ;
- Faible fraction dissoute dans la phase aqueuse.[33]

De nombreux polymères sont produits par le procédé en émulsion, en particulier le SBR (polystyrène butadiène), le SAN (polystyrène acrylonitrile) et le ABS (Acrylonitrile Butadiène polystyrène) [34].

1.4.5 Polymérisation en phase gazeuse

Ce type de réaction peut être rattaché au procédé de polymérisation en masse, en milieu hétérogène. Le monomère est cette fois introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé (environs quelques μm), suffisamment efficace et donc en concentration suffisamment faible pour qu'il ne soit pas nécessaire de l'extraire ultérieurement du polymère [35].

La technique est celle du lit fluidisé où l'introduction du monomère au sein de la masse catalytique permet à la fois l'agitation du milieu (suspension des particules de

catalyseur dans le courant gazeux), la régulation de dégagement thermique dû à la polymérisation et le contact étroit entre le gaz et la particule solide de polymère en croissance. Le catalyseur solide est introduit en continu et le monomère résiduel est recyclé, tandis que le polymère soutiré sous forme de poudre à la base du réacteur est, après dégazage, directement utilisable [17].

Ce type de polymérisation, mis en œuvre pour les oléfines légères (éthylène, propylène), ne nécessite que des températures modérées (80 à 100 °C), de faibles pressions (2 à 4 MPa), de faibles quantités de catalyseur et ne fait pas intervenir de séparation de diluant ou de solvant. Développé par BASF pour le polypropylène par catalyse Ziegler modifié, et par Union Carbide pour le polyéthylène haute densité avec un catalyseur au chrome sur un support, il a donc permis des réductions considérables d'investissements.[36]

1.5 Les additifs

Les additifs sont des matières qui améliorent les propriétés chimiques, physiques et mécaniques du polymère, ils permettent également d'améliorer les propriétés des thermoplastiques et leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Parmi les propriétés des emballages thermoplastiques que les additifs améliorent : la protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit, l'efficacité du processus de fabrication du polymère par ajout de catalyseur lors de la transformation et enfin l'amélioration de l'apparence de l'emballage.

La liste des additifs est infinie, nous ne citerons que les stabilisants, ensuite nous donnerons des exemples sur les adjuvants technologiques et les charges les plus utilisés [37].

1.5.1 Les stabilisants

Ils permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement et protègent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure lors de la mise en œuvre de ces derniers [38].

On distingue deux types de stabilisants :

▷ Les antioxydants

L'oxydation est favorisée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par l'effet des rayonnements et de la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxyde et enfin des groupements hydro peroxyde [39].

Les antioxydants agissant à haute température sont appelés antioxydants de mise en œuvre. Il s'agit, principalement, des phosphites organiques et des composés

organosoufrés. Les antioxydants à large gamme de température sont connus par le nom d'antioxydants de fonctionnement, ils garantissent la durée de vie de la pièce. Les plus répandus sont les phénols encombrés et les amines secondaires aromatiques.

Les antioxydants fonctionnant à basse température sont les plus efficaces en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV).

Il s'agit principalement des amines encombrées plus couramment appelés HALS (Hindered Amine Light Stabiliser) [40].

▷ **Les agents anti-ultraviolets**

Ils permettent d'absorber les rayons ultraviolets à la place du polymère. Les plus courants sont : les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxyphenyl benzotriazoles et les composés organiques à base de nickel et d'amines.

1.5.2 Les adjuvants

Parmi ces améliorants, on trouve :

- ▷ Les modificateurs de propriétés mécaniques, qui rendent le polymère plus résistant aux sollicitations mécaniques (charges, renforts, antichoc, plastifiants... etc.);
- ▷ Les additifs de mise en œuvre (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agents de réticulation... etc.);
- ▷ Les modificateurs des propriétés de la surface du polymère (antistatique, lubrifiants... etc.) [39].

1.5.3 Les charges

Les charges sont des substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques qu'on ajoute aux polymères pour modifier leurs propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques.

Les propriétés conférées aux polymères dépendent de la nature et de la forme de la charge utilisée (poudres, fibres, plaquettaires, petites billes...) ainsi que de la quantité ajoutée.

De façon générale, les charges sont classées sous 3 catégories :

▷ **Charges granulaires**

Elles sont utilisées comme agent d'extension interne pour combler le volume du polymère dans le matériau. Elles diminuent le retrait et améliorent l'aspect de surface et la résistance à l'abrasion du matériau fini. Les plus utilisées sont : la farine de bois, les poudres de carbonate de calcium, les sulfates de baryum et de calcium, l'alumine et d'autres poudres d'oxydes métalliques...

▷ **Charges fibreuses**

Elles donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère, ce qui explique leur rôle renforçant. Elles améliorent la résistance en traction sans perdre en tenue aux chocs. Les charges fibreuses les plus employées dans les polymères sont les fibres de cellulose, certaines fibres synthétiques (polyester, polyamide. . .) et surtout les fibres de verre.

▷ **Charges de renfort**

Elles sont utilisées pour des matériaux à haute performance. Leur emploi reste limité à des applications bien spécifiques en raison de leur coût élevé. Les plus connues sont les fibres de carbone, et de bore [41].

Une fois incorporées dans la matière plastique, la plupart des charges sont inoffensives et ne migrent pas. Les dangers qu'elles présentent apparaissent au moment de leur incorporation dans le polymère, ou lors des opérations d'usage (inhalation des poussières ou contact direct avec l'épiderme) [42].

1.6 La dégradation d'un polymère

La dégradation du polymère est le problème majeur rencontré en industrie. L'exigence de plus en plus grande des utilisateurs quant à la qualité et à la fiabilité des matériaux polymères donne à l'étude de la dégradation une place de plus en plus importante. Elle doit être mise à tous les niveaux : synthèse, mise en œuvre et utilisation [43]. Les polymères peuvent être dégradés par cinq types de mécanismes pouvant interagir [44,45] :

- Dégradation physique ;
- Dégradation chimique (hydrolyse, oxydation) ;
- Dégradation thermique ;
- Biodégradation en présence de microorganismes ;
- Photo dégradation ;

1.6.1 Dégradation physique

La dégradation physique est une altération irréversible des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il n'y ait modification chimique de la structure des macromolécules constituant ce dernier.

La dégradation physique du matériau conduit à trois types de phénomènes :

- ▷ Modifications de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation) ;
- ▷ Phénomène de surface (fissuration milieu tensioactif) ;
- ▷ Phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).[46]

On distingue deux types de phénomènes :

a. Dégradation physique avec/sans transfert de masse

Il implique ou non un transfert de matière, en d'autres termes, le transport de petites molécules du matériau vers l'environnement (migration des additifs vers l'environnement). Les phénomènes de transport de masse sont essentiellement liés à la diffusion, la solubilité et la plastification [47].

b. Pénétration des solvants

C'est un phénomène impliquant le transfert de l'environnement vers le matériau (phénomène de sorption). Le solvant pénètre dans le polymère selon une loi de diffusion. Cette pénétration est influencée par les facteurs suivants : la structure chimique du motif structural élémentaire, la morphologie et le taux de réticulation.

Les conséquences physiques de ce type de vieillissement sont [47] :

- **La plastification**

Elle se traduit par une modification du comportement mécanique (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture, augmentation de l'allongement à la rupture).

- **Les gonflements différentiels**

Ils peuvent se produire au niveau microscopique si le matériau est hétérogène, posant un problème d'instabilité dimensionnelle ou de contraintes internes qui se développent à l'interface et peuvent conduire à des ruptures mécano-chimiques de chaînes.

1.6.2 Dégradation chimique

La dégradation chimique consiste à la modification de la composition ou les liaisons chimiques du matériau.

Les principaux types généraux de réaction intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants :

- Coupure de chaînes statistiques.
- Dépolymérisation.
- Réticulation.

a. Coupure de chaînes statistiques

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique des chaînes. On peut citer la thermolyse, coupure β , l'hydrolyse et la radiolyse [47].

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques telles que

les propriétés optiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques.

Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau.

b. La dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes, elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire [47].

Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules du monomère.

La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère – monomère est faible.

c. La réticulation

La réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées de masses moléculaires plus élevées que les chaînes initiales [47].

1.6.3 Dégradation thermique

L'un des facteurs limitants dans l'application des plastiques à des températures élevées est leur tendance à non seulement devenir plus mou mais aussi se dégrader thermiquement.

En effet, à moins d'être correctement évitée, une dégradation thermique importante peut se produire à des températures bien inférieures à ceux auxquels une défaillance mécanique est susceptible de se produire. La dégradation thermique des polymères est une détérioration moléculaire due à une surchauffe. En hautes températures auxquelles les composants du squelette à longue chaîne du polymère peuvent commencer à se séparer (scission moléculaire) et réagissent les uns avec les autres pour modifier les propriétés du polymère.

Il fait partie d'un groupe plus large de mécanismes de dégradation pour les polymères pouvant résulter de diverses causes tel que :

- La chaleur (dégradation thermique et dégradation thermique par oxydation en présence d'oxygène) ;
- La Lumière (photodégradation) ;
- L'oxygène (dégradation oxydative) ;
- Vieillessement (généralement dégradation par les UV).

Les chocs thermiques peuvent également entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle. Lorsque la température du milieu varie rapidement, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau, d'où la dilatation différentielle de

la zone superficielle – zone interne. Dans le cas d'un choc thermique de grande amplitude, une seule excursion en température peut entraîner la rupture. Dans le cas de cycles de plus faible amplitude, la dégradation peut intervenir à terme, le milieu étant sollicité en fatigue [48].

1.6.4 Biodégradation en présence de microorganismes

La biodégradation est une dégradation chimique des matériaux provoquée par l'action de microorganismes tels que les bactéries, les champignons et les algues... autrement dit, le mécanisme de dégradation se fait par l'action du métabolisme par des micro-organismes.

Les organismes les plus importants dans la biodégradation sont les champignons, les bactéries et les algues. Les polymères naturels sont dégradés par oxydation et hydrolyse. Les matériaux biodégradables se dégradent en biomasse, en dioxyde de carbone et en méthane.

Dans le cas des polymères synthétiques, l'utilisation microbienne de son squelette carboné comme source de carbone est nécessaire [49,50].

1.6.5 Photo dégradation

De nombreux polymères sont sensibles à la lumière, cependant, pour qu'une réaction chimique soit photo-initiée, plusieurs conditions doivent être remplies.

La photo-dégradation est un phénomène où la lumière doit être absorbée par la molécule en réaction, le photon absorbé doit avoir une énergie suffisante pour rompre les liaisons appropriées en plus du fait que la molécule excitée doit photo réagir plutôt que de perdre son énergie par d'autres moyens.

La photo-dégradation implique une scission de chaîne, des radicaux se forment et leurs réactions en présence ou l'absence d'oxygène peut être très différente [51].

1.7 Cinétique de la perte physique des additifs

Au cours de leur perte physique, les additifs diffusent et traversent l'interface polymère/environnement simultanément, mais l'étape la plus lente contrôle la cinétique de cette perte physique. Quand la perte de l'additif est contrôlée par la diffusion, la traversée de l'interface est plus rapide et on observe un profil de concentration parabolique [52].

L'équation de base pour décrire la perte physique des additifs est la seconde loi de Fick :

$$\frac{d[A]}{dt} = D \cdot \frac{d^2[A]}{dx^2} \quad (1.1)$$

Où :

$\frac{d[A]}{dt}$ est l'accumulation de l'additif en $[cm^{-3}.s^{-1}]$.
 x est la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon en [cm]
 D est le coefficient de diffusion de l'additif $[cm^2.s^{-1}]$.

Quand la perte de l'additif est contrôlée par la traversée de l'interface, la diffusion est suffisamment rapide pour homogénéiser, à tout instant, la concentration de l'additif dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Le profil de concentration est plat [53].

Dans ce cas, l'équation de base pour décrire la perte physique de l'additif est celle proposée par Billingham [54-57] :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\beta[A] \quad (1.2)$$

Où :

A est la concentration en additif $[mol.cm^{-3}]$.
 β est le coefficient de traversée de l'interface.

Il est à noter que la géométrie de l'échantillon joue un rôle majeur dans le processus de perte physique des additifs. En effet, la vitesse de perte physique est une fonction croissante du rapport surface sur volume [56,57].

CHAPITRE 2

LE PHÉNOMÈNE D'INTERACTION EMBALLAGE-DENRÉE ALIMENTAIRE

2.1 Introduction

Les emballages connaissent une innovation très remarquable ces dernières années, surtout avec le développement des matériaux actifs contribuant à l'amélioration et la préservation de l'aliment. De nos jours, il existe même des emballages intelligents qui permettent le contrôle des conditions de transport et de stockage [58].

Les emballages ont pour but de contenir et assurer la protection des aliments ou marchandises, le transport et l'acheminement, ainsi que la bonne présentation du produit. Ils doivent contribuer également à la conservation du contenu, en maintenant sa qualité le plus longtemps possible par le ralentissement des phénomènes physicochimiques ou/et microbiologiques d'altération [59].

Cependant, l'évaluation de l'inertie de l'emballage plastique au contact des denrées alimentaires est suivit par une réglementation Européenne complète et spécifique, qui permet d'assurer la sécurité sanitaire du matériau. Néanmoins, plusieurs études ont montré la présence de substances chimiques dans le produit conditionné. Une hypothèse possible pour expliquer cette présence est la migration des constituants de l'emballage.

L'objectif de ce chapitre est d'apporter une vision globale de la problématique de migration depuis l'emballage plastique vers la denrée alimentaire. Pour cela, nous définirons le rôle de l'emballage et la denrée alimentaire. Nous expliquerons ensuite le phénomène d'interaction contenu-contenant. Et nous finirons par détailler les facteurs influençant cette interaction et les directives réglementaires.

2.2 Les emballages plastiques

Les emballages plastiques constituent une bonne part des emballages utilisés dans le domaine agroalimentaire. Ils sont connus pour leur aspect pratique, maniable et facilement réutilisable. L'emballage plastique est assez résistant, il évite les pertes de produit et peut être recyclé et revalorisé après plusieurs usages.

2.2.1 Types d'emballage

La classification des emballages permet de distinguer différents types : [59]

- **L'emballage primaire**

Il est en contact direct avec le produit, permettant ainsi de le contenir et préserver. Il doit être compatible avec le contenu et le protéger de tout contaminant extérieur pouvant causer une éventuelle dégradation non souhaitée.

- **L'emballage secondaire**

Utilisé pour protéger une unité constituée de plusieurs éléments et pour faciliter l'usage du produit. Plusieurs emballages primaires peuvent être contenus dans un emballage secondaire, c'est ce qu'on appelle unité de vente. L'emballage secondaire a également pour fonction de communiquer au consommateur l'information sur le produit et donc de le vendre.

- **L'emballage d'expédition**

Il regroupe plusieurs emballages secondaires pour la manutention et la protection des contenants durant le transport.

- **L'emballage de transport**

Souvent fait par des palettes réutilisables en bois ou en plastique, permet le transport, le stockage et la manutention de certaines quantités d'unités d'expédition.

2.2.2 Fonctions de l'emballage

Selon le Conseil National de l'emballage (CNE), l'emballage est un élément incontournable liant le produit et le consommateur, remplissant de nombreuses fonctions principales, souvent mal identifiées, voire ignorées par le consommateur. Nous pouvons citer six principales fonctions qu'un emballage devrait assurer : [60]

1. **Préserver/protéger**

Protéger le produit notamment des contraintes extérieures et chocs mécaniques, l'effet de l'air ou l'oxygène sur le contenu, l'incrustation des germes ou des insectes...

2. **Regrouper**

Regrouper des unités de consommation pour faciliter le transport et la mise en rayon du produit et adapter la fréquence d'achat.

3. Informer

L'emballage a pour but d'assurer la transmission d'informations relatives au contenu, générales et légales, telles que : la date de péremption, la température de stockage, le mode d'emploi, le prix, la quantité et le poids...

4. Transport et conservation

Protéger le produit pendant la livraison et augmenter sa durabilité malgré les conditions de transport.

5. Utilisation

Le packaging est une partie indissociable avec l'usage du produit. Dans certains cas il peut même être réutilisé pour la conservation d'autres produits (le cas des bouteilles ou containers).

6. Industrialisation d'opération de conditionnement

Résister aux opérations unitaires de conditionnement comme le choc, la chaleur, le débit, l'hygiène et limiter les pertes sur les lignes de conditionnement par le juste packaging.

2.2.3 Sources de contamination de l'aliment

La migration de composés de l'emballage vers la denrée alimentaire constitue un risque potentiel non négligeable en termes de sécurité alimentaire. Cette migration peut provenir de :

► L'emballage

Les migrants peuvent être les additifs ajoutés pour améliorer la qualité du polymère. Ainsi, les monomères peuvent être transférés à l'aliment. Ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique.[61]

► L'aliment lui-même

Certains de ses constituants sont susceptibles de migrer vers l'emballage et d'en modifier la structure. C'est le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite et dans ou au travers de l'emballage, entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

► L'environnement

Les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique. [62,63]

2.3 Phénomène d'interaction contenu-contenant

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière ce qui peut engendrer

par exemple une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique peut se poser. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage [64].

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants (figure 2.1) :

- La Migration de substances (appelées migrants) présentes dans le matériau d'emballage vers l'aliment [65,66].
- La perméation de substances d'un côté à un autre des parois de l'emballage (constituants d'encre, de colles...) [67]. On accorde une importance particulière à la perméation de gaz (O_2 vers l'aliment, CO_2 vers l'extérieur de l'emballage) [67][68].
- L'adsorption des constituants de l'aliment par l'emballage, par exemple des arômes [69][70][71].

Ces phénomènes, présentés sur la figure 2.1, peuvent se dérouler séparément ou simultanément [72].

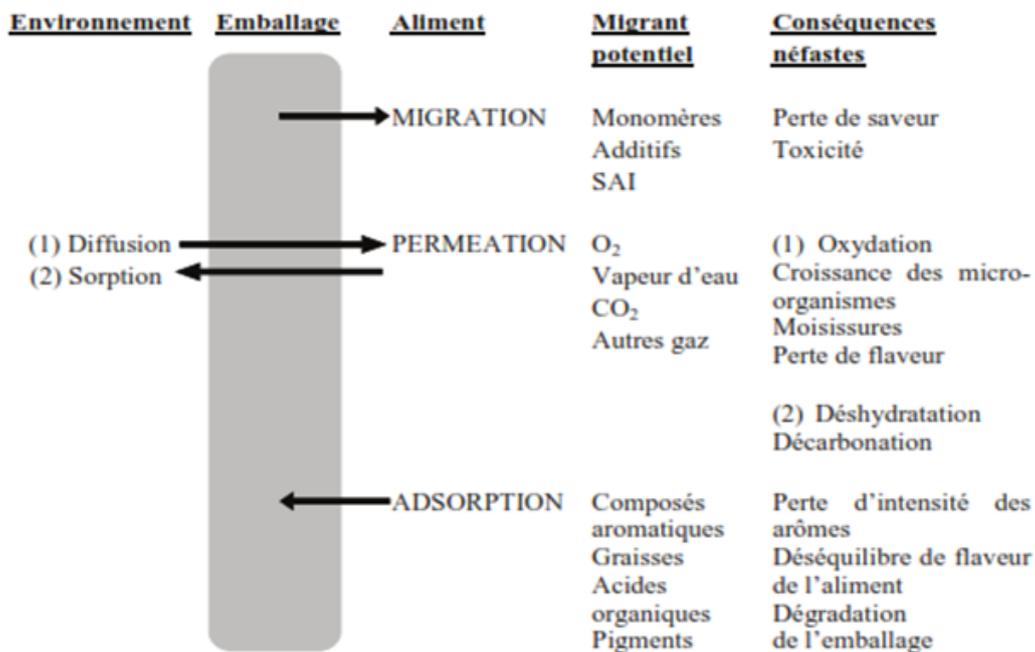


FIGURE 2.1 – Interactions possibles entre l'emballage, l'aliment et l'environnement ainsi que leurs conséquences [72]

2.3.1 Migration

La migration correspond au transfert des constituants de l'emballage vers l'aliment. Les principaux produits qui migrent peuvent être classés en trois grandes catégories [73-77] :

- ⇒ Les adjuvants des polymères synthétiques ou naturels (les tensioactifs, les catalyseurs, les colorants, les plastifiants, les antioxydants... etc.) ;
- ⇒ Les monomères résiduels (le styrène, l'acide téréphtalique...etc.), les prépolymères (téréphtalates de mono ou dihydroxyéthyle...etc.) et les oligomères qui proviennent d'une polymérisation incomplète ;
- ⇒ Les produits de dégradation des polymères synthétiques lors de leur mise en œuvre (la photo-oxydation des polyoléfines, l'hydrolyse des polyesters... etc.).

La migration peut induire à des problèmes de toxicité mais également des odeurs indésirables et c'est pourquoi elle est considérée comme un processus de contamination des aliments.

En effet, au début de la migration, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint, le matériau est complètement pénétré (figure 2.2), et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux [76].

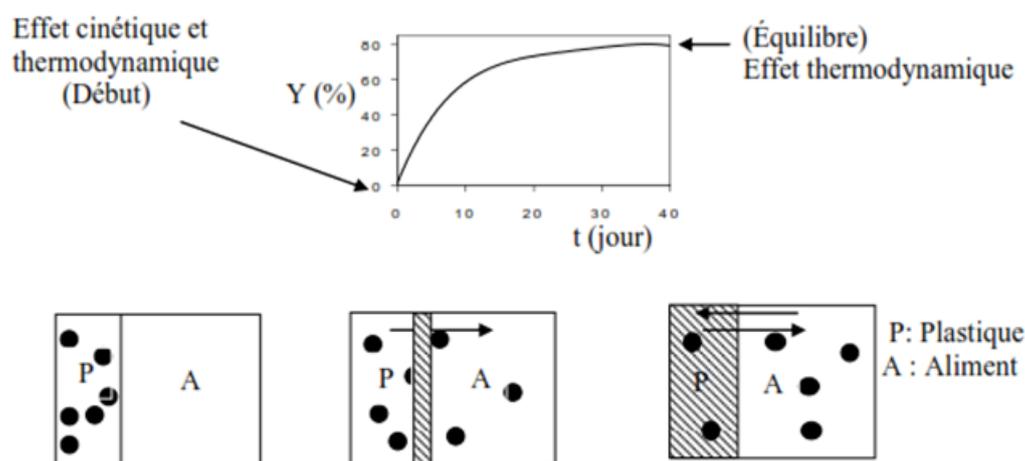


FIGURE 2.2 – Interaction simulateur/polymère ; pénétration à l'équilibre [76]

Le terme migration désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en **mg/kg** d'aliment ou en **mg/dm²** de surface en contact avec l'emballage.

On distingue deux types de migration (figure 2.3) [77] :

– **La migration globale** : elle n'évalue que la masse totale des migrants perdus par l'emballage, sans prendre en considération la nature et la spécificité de ces migrants.

Elle est mesurée en mg/kg de denrée alimentaire ou en mg/dm² de matériau).

– **La migration spécifique** : correspond au transfert d'un composé précis dont la nature sera déterminée par la suite.

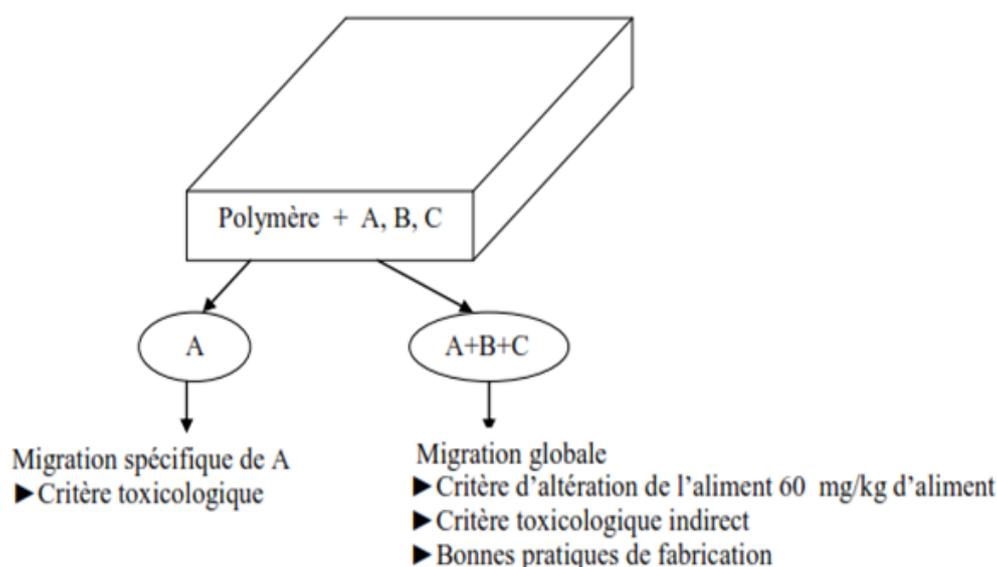


FIGURE 2.3 – Migration spécifique et migration globale [77]

Le niveau de migration dépend de la surface de contact, de la qualité du contact entre l'emballage et l'aliment et du temps de contact. La migration augmente avec la durée, l'agitation et la température de stockage. Elle est généralement plus élevée dans le cas d'un aliment liquide et est favorisée par le pouvoir mouillant de l'aliment.

2.3.2 La perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz, dans les deux sens à travers l'emballage, notamment le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment, tel que le dioxygène (diffusion) et de l'intérieur vers l'extérieur de l'emballage tel que le dioxyde de carbone et les arômes (sorption). Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses et la perte des arômes ou de saveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un fin équilibre entre le phénomène de sorption et celui de diffusion [51,63,74,79].

La perméation P d'une molécule est fonction du coefficient de diffusion D (paramètre cinétique) et du facteur de solubilité S (paramètre thermodynamique qui est un coefficient

de partage) de cette molécule dans le polymère (équation 2.1).

$$P = D \times S \quad (2.1)$$

Tous les paramètres influant sur D et S joueront également des rôles importants sur la perméabilité. Les coefficients D et S sont thermiquement activés et dépendent de l'état structural du polymère. La perméabilité sera donc plus importante pour des molécules linéaires ou allongées que pour celles de géométrie sphérique, pour des polymères à l'état caoutchoutique que pour des polymères vitreux, et pour des polymères amorphes que pour des polymères semi-cristallins et/ou orientés.

La perméabilité au gaz du PET (en particulier O₂ et CO₂) est directement dépendante de la cristallisation induite par étirage et de l'orientation de la phase amorphe résultant du soufflage des bouteilles. Plus le polymère est cristallin et/ou orienté, plus sa perméabilité diminue puisque la disposition des macromolécules ne laisse que peu d'espace aux molécules de gaz pour pénétrer ou traverser le matériau polymère [67,68].

2.3.3 La sorption

La sorption (adsorption et absorption) est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi de l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Il s'agit notamment des composés d'arômes, de la graisse, des pigments et des acides organiques. Ceci peut provoquer une perte de saveur et un changement des propriétés mécaniques et barrières des emballages, outre une coloration du matériau d'emballage lorsque le contenu est pigmenté, ce qui peut réduire la perception de la qualité [76,77].

Le phénomène d'adsorption est plus fréquent avec des composés lipophiles, cela est dû à leur grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP).

En outre, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers préalablement adsorbés sur le polymère deviennent des éventuels migrants [66-68].

2.4 Les facteurs influant sur la migration

La figure 2.4 représente les facteurs internes et les facteurs externes qui ont un effet direct sur la migration des molécules présentes dans l'emballage.

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

Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la migration [71].

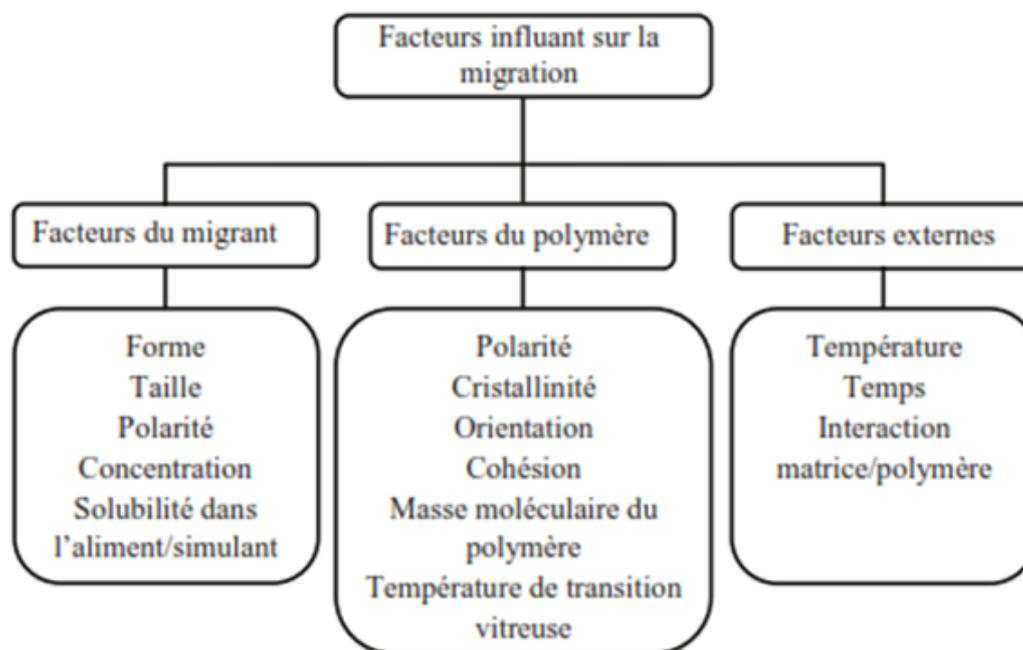


FIGURE 2.4 – Facteurs influant sur la migration globale [71]

2.4.1 Facteurs du migrant

La migration dépend de la structure chimique du migrant tel que la forme, la taille, la polarité, la concentration du migrant ainsi que sa solubilité dans l'aliment ou dans le simulant.

Des auteurs [80,81], ont montré que dans les polyoléfines, pour une même masse moléculaire, les composés linéaires ont une diffusivité plus importante que ceux de géométrie sphérique. En outre plusieurs études ont montré que dans les polymères vitreux, des molécules de forme linéaire diffusent jusqu'à 1000 fois plus vite que des molécules de forme sphérique, à volume moléculaire équivalent [82].

Certains auteurs [79] ont rapporté que le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur la migration. Naturellement, la migration diminue si la masse moléculaire augmente. Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau 2.1 ont été listées.

Tableau 2.1 – Catégories des migrants potentiels emballage - aliment classifiées selon leur poids moléculaire [21].

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

2.4.2 Facteurs du polymère

La migration dépend aussi des caractéristiques morphologiques et chimiques du polymère tel que la polarité, la cristallinité, l'orientation et la cohésion des chaînes moléculaires, la masse moléculaire du polymère, et de la température de transition vitreuse [83].

2.4.3 Facteurs externes

En outre, la migration dépend des facteurs externes tels que la température, le temps de stockage et des interactions contenant – contenu [78,84,87].

2.4.4 Facteurs liés à la polymérisation

- **Les monomères**

Ils sont utilisés dans la synthèse des 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. Dans certains cas, des monomères seront néoformés par dégradation lors de la mise en œuvre du polymère [89].

- **Des catalyseurs ou des amorceurs**

Ils sont également utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation. Ces substances à base de métaux et/ou de substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans l'emballage [89].

- **Produit de polymérisation**

Ils sont de petites molécules peuvent être obtenues comme sous-produits de réaction. Ces derniers sont bien entendu toxiques et les industriels cherchent à l'éliminer par différents procédés.

De même, des traces d'oligomères sont décelables, le trimère cyclique étant celui que l'on trouve en quantité la plus importante. Tel que les produits de dégradation lors de la synthèse du polymère, trace d'oligomère [89].

2.5 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^{-1} 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, de même, ces grosses molécules présentent une très faible capacité à diffuser[88].

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

- Les réactifs et produits de polymérisation.
- Les additifs des polymères.
- Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisibles.

Les migrants potentiels à caractère non prévisibles sont des substances présentes dans l'emballage et qui ne sont pas introduites de façon délibérée.

Ils peuvent provenir de plusieurs origines [88] :

- 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.
- Les polymères polaires nécessitent un séchage avant mise en œuvre) ou de la réactivité entre eux. Ils sont non prévisibles dans la mesure où ces réactions sont mal connues.
- De la perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage...).
- D'une pollution accidentelle la mise en œuvre (produits domestiques, essence, diluants, solvants, pesticides...). La migration dépend d'un certain nombre de paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné.

2.6 Cadre réglementaire Européen des matériaux au contact des denrées alimentaires

La réglementation doit protéger la santé publique du consommateur en ce qui concerne la mise en marché des matériaux destinés à l'emballage des aliments :

L'article 3 du **règlement CEE** du 17 octobre 2011 stipule que les matériaux qui sont en contact avec la denrée alimentaire doivent être inertes.

Complétant ce règlement , il existe des directives spécifiques en fonction du matériau considéré. Celles qui sont en rapport avec les matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire sont la directive **2002/72/CE** qui établit les dispositions à réaliser pour ces types des matériaux, la directive **82/711/CEE** qui décrit les conditions d'essais des tests de migration notamment la température et le temps de contact et la directive **85/572/CEE** sur les milieux simulateurs utilisés à la place des aliments [85-92].

2.6.1 Règlement (CE) N°10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

- Les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent céder leurs constituants aux milieux simulateurs de denrées alimentaires en des quantités dépassant 10 milligrammes de constituants totaux par dm^2 de surface destinée à entrer en contact avec des denrées alimentaires (mg/dm^2) [90].
- Les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires pour nourrissons et enfants en bas âge au sens des directives **2006/141/CE** et **2006/125/CE**, ne peuvent céder leurs constituants aux milieux simulateurs de denrées alimentaires en des quantités dépassant 60 milligrammes de constituants totaux par kg de simulat de denrée alimentaire.
- Les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent céder leurs constituants aux denrées alimentaires en des quantités dépassant les limites de migration spécifiques (LMS) du règlement CE N°10/2011 [92].

2.6.2 Directive 2002/72/CE

Etait associée à des textes de référence qui spécifient les dispositions pour la réalisation les essais de migration dans des stimulants alimentaires [93].

2.6.3 Directive 85/572/CEE

Précise la liste des stimulants et indique comment faire le choix des stimulants appropriés pour réaliser les essais de migration, en tenant en compte de la composition chimique des denrées alimentaires et aussi de leur état physique.

Les simulants sont regroupés dans le tableau 2.2 ci-dessous :

Tableau 2.2 – Liste des simulants [92]

<i>Simulant de denrée alimentaire</i>	<i>Abréviation</i>
Eau distillé	A
Acide acétique à 3%	B
Éthanol à 20%	C
Éthanol à 50%	D ₁
Toute huile végétale contenant moins de 1 % d'insaponifiable	D ₂
Oxyde de poly (2,6-diphényl-p-phénylène), taille des particules 60-80 mesh, taille des pores 200 nm	E

Les simulants A, B et C sont affectés aux denrées alimentaires à caractère hydrophile qui peuvent extraire des substances ayant le même caractère. Le simulant B est utilisé pour les denrées alimentaires dont le pH est inférieur à 4,5. Le simulant C est utilisé pour les denrées alimentaires alcooliques ayant une teneur en alcool de 20% maximum et les denrées alimentaires contenant une quantité significative d'ingrédients organiques qui les rendent davantage lipophiles.

Les simulants D₁ et D₂ sont affectés aux denrées alimentaires à caractère lipophile qui peuvent extraire des substances lipophiles. Le simulant D₁ est utilisé pour les denrées alimentaires alcooliques ayant une teneur en alcool supérieure à 20% et pour l'huile dans les émulsions aqueuses. Le simulant D₂ est utilisé pour les denrées alimentaires contenant des matières grasses libres en surface.

Le simulant E est affecté aux essais de migration spécifique dans des denrées alimentaires sèches.[92]

2.6.4 Directive 82/711/CE

Elle établit les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être réalisés (temps de contact et température).

Concernant la durée de contact entre le contenu et contenant est mentionnée dans le tableau 2.3 [91-93]. Concernant la température de contact à sélectionner pour les essais, on a pour les simulant A, B, C, D₁ comme le montre le tableau 2.4.

Tableau 2.3 – Durée de l’essai exigée par la directive 82/711/CE en fonction du temps de contact entre le contenu-contenant [104]

<i>Temps de contact</i>	<i>Durée à sélectionner pour l’essai</i>
$t \leq 5min$	5min
$5min < t \leq 0,5h$	0,5h
$0,5h < t \leq 1h$	1h
$1h < t \leq 2h$	2h
$2h < t \leq 6h$	6h
$6h < t \leq 24h$	24h
$1j < t \leq 3j$	3j
$3j < t \leq 10j$	10j

Tableau 2.4 – Température sélectionnée pour l’essai exigée par la directive 82/711/CE [91]

<i>Température de contact</i>	<i>Durée à sélectionner pour l’essai</i>
$t \leq 5^\circ C$	5°C
$5^\circ C < t \leq 20^\circ C$	20°C
$20^\circ C < t \leq 40^\circ C$	40°C
$40^\circ C < t \leq 70^\circ C$	70°C

2.6.5 Directive 97/48/CE

Elle précise que les essais de migration doivent toujours être réalisés selon les conditions de contact correspondantes au pire cas prévu pour les matériaux soumis à étude.

2.6.6 Impact de la migration contenu-contenant sur la santé

La loi belge du 24 janvier 1977 relative à la protection de la santé des consommateurs annonce qu’une denrée alimentaire est tout produit ou substance destinée à l’alimentation humaine. Tandis que la perception américaine énonce que la denrée alimentaire est toute substance destinée à l’alimentation ou utilisée comme boisson par l’homme ou l’animal [95].

Les critères toxicologiques sont déterminants pour se prononcer sur la compatibilité d’un contenant, voire l’élaboration des limites maximales admissibles de substances relargables qui sont généralement les additifs du polymère [96].

3.1 Introduction

Cette partie présente les matériels et les méthodes auxquels nous aurons recours tout au long de ce travail. Elle débute par le protocole expérimental des essais de migration, suivi de la description détaillée des méthodes d'analyses effectuées pour l'étude de la migration globale et spécifique.

Les tests de migration sont réalisés selon la littérature et les recommandations des directives 93/8/CEE et 97/48/CE [94-97] qui fixent les conditions d'essai, à savoir liquides simulateurs, températures et durées de contact.

Les essais expérimentaux ont été effectués au laboratoire de l'équipe CCPM03 au Centre de Recherche et Technologie des Semi-conducteurs à El-Harrach (CRTSE) et le laboratoire Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique. Tandis que l'irradiation gamma a été effectuée au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

3.2 Protocole expérimental

En premier lieu, nous allons préparer les pastilles du polymère à partir des gobelets commercialisés en Algérie qui sont présentés dans la figure 3.1.

A l'aide d'un ciseau, les gobelets sont découpés en pastilles de diamètre (18 ± 1) mm. Quelques dizaines de ces pastilles ont été bombardées par les rayons gamma à 50 KGy. Chaque pastille est trouée au milieu et placée sur un fil inoxydable tout en étant séparée par des bagues séparatrices de façon à ce que les deux faces de la pastille soient en contact avec le milieu simulateur. Ensuite, elles ont été placées dans un dessiccateur pendant 24h.



FIGURE 3.1 – Image représentant les pastilles obtenues et les gobelets utilisés

Douze pastilles sont immergées dans 120 mL du milieu simulateur. La figure 3.2 montre la cellule de migration utilisée pour ce protocole.

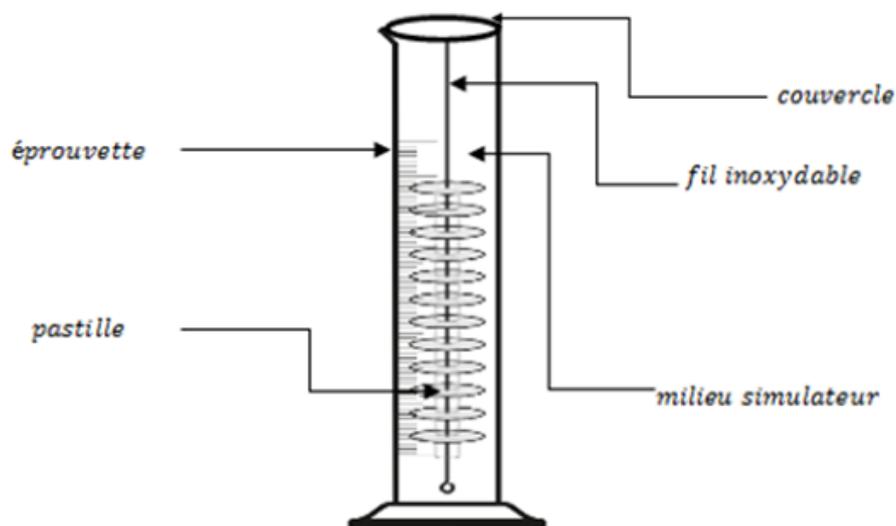


FIGURE 3.2 – Cellule de migration

Les essais de migration sont effectués sur une durée de 12 jours, à deux températures différentes, selon la norme Européenne décrite par la directive 82/711/CE [97] :

- Un prélèvement d'une pastille et 10 ml du milieu simulateur sont effectués chaque 24h.
- Les pastilles prélevées sont essuyées à l'aide d'un papier buvard adéquat et pesées à l'aide d'une balance analytique de marque SHIMADZU de précision 0,00001.

La figure 3.3 récapitule les étapes expérimentales réalisées.

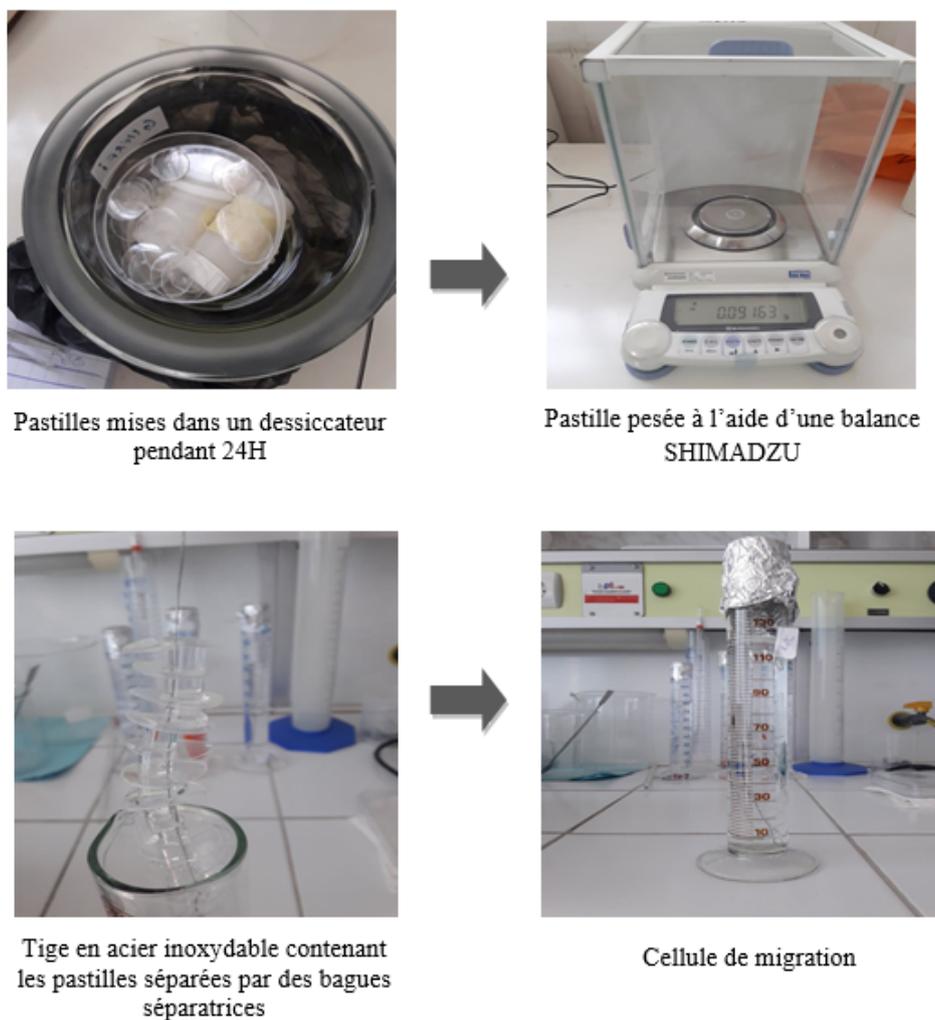


FIGURE 3.3 – Description illustrée des étapes de l'essai de migration

3.3 Bombardement gamma

Au cours de ce travail, une source de rayonnement Gamma de ^{60}Co est utilisée. L'irradiateur pilote du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) est composé de trois sources cylindriques de ^{60}Co de type CoP_4 . Elles sont disposées verticalement dans un porte-source en acier inoxydable.

Les sources de dimension 384mm de hauteur et de 26,6mm de diamètre ainsi disposées forment une hauteur active de 1152mm. Pour des raisons pratiques une cale de 85mm a été déposée sous la source du bas (voir la figure3.4).

En position d'irradiation, la partie inférieure de cette source se trouve à 350mm au-dessus de la platine. L'activité initiale au 08.10.2002 date d'installation de la source, était de $13,32 \cdot 10^{14}\text{Bq}$ soit 35990 Ci.

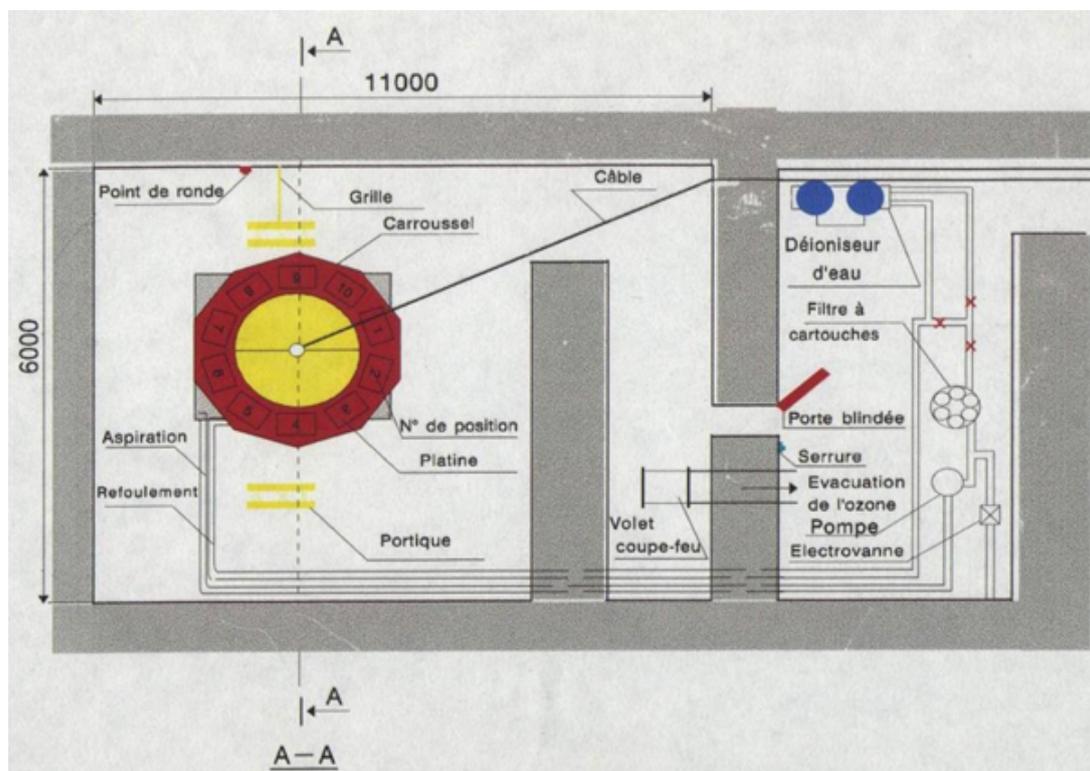


FIGURE 3.4 – Schéma de l'irradiateur du CRNA

3.4 Etude de la migration globale

La migration globale est définie par la variation de la masse des pastilles avant et après l'immersion dans le milieu simulateur (l'eau distillée). La variation de masse révèle l'interaction entre le milieu simulateur et les pastilles.

L'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact est donnée par la relation suivante :

$$\tau(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Tel que :

m_0 : masse de la pastille avant le contact avec le milieu simulateur (g).

m_1 : masse de la pastille après le contact avec le milieu simulateur (g).

L'évolution de la variation de la masse peut identifier le phénomène qui se produit entre la pastille et le milieu simulateur.

3.5 Étude de la migration spécifique

Les techniques d'analyses utilisées pour étudier la migration spécifique sont :

- **La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)** : utilisée pour détecter la présence de métaux dans le milieu simulateur.
- **Spectroscopie d'infrarouge à Transformée de Fourier (ITFR)** : utilisée pour déterminer la présence des migrants potentiels.
- **La microscopie optique** : utilisé pour étudier la morphologie des pastilles.

3.5.1 La microscopie optique

Principe

L'image représente le résultat d'interactions entre l'échantillon et un large faisceau d'électrons qui le traverse. Elle est agrandie par un système de lentilles électromagnétiques. Le microscope est muni d'un oculaire qui permet d'agrandir l'image d'un objet jusqu'à une taille de l'ordre de quelques dixièmes de microns : inclusions, solides à structure et composition hétérogènes, taille et forme des grains dans les polycristaux...etc [98].

Mode opératoire

Pour effectuer notre caractérisation morphologique, nous avons utilisé un microscope optique de type OXION EUROMEX, équipé de 3 objectifs de grossissement et deux oculaires avec un grossissement de 10 fois, le dispositif est montré sur la (figure 3.5). Le microscope optique de marque OXION a été utilisé dans le but d'observer la modification dans la morphologie des différentes pastilles (irradiées à 50 KGy et non irradiées) mises en contact pendant 12 jours avec un milieu simulateur en comparaison avec les 2 pastilles témoins (irradiées à 50 KGy et non irradiées).



FIGURE 3.5 – Microscope optique de type OXION EUROMEX

3.5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge peut être considérée comme la technique la plus simple à mettre en œuvre, elle permet à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des groupements, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau étudié, ainsi que de déterminer les modifications dans la structure résultantes d'une certaine dégradation [99].

Deux techniques de mesure peuvent être utilisées :

– **La technique DRIFT (diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform)** est utilisée dans le cas où l'on désire analyser des poudres et des fibres. On ajoute du KBr (1 à 5% en poids) à l'échantillon, qu'on presse afin d'obtenir une pastille pouvant être introduite dans l'appareil. Les rayons infrarouges pénètrent l'échantillon et diffusent pour se retrouver à la surface où ils sont collectés [100].

– **La technique HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance)** Est utilisée dans le cas d'analyse des liquides et autres solides sans préparation. Un échantillon est étalé sur la face supérieure d'un cristal en ZnSe transparent d'indice de réfraction relatif élevé. On éclaire le cristal par la source sous un angle d'incidence dépendant de l'angle [100].

Principe

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. 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.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (l'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [101].

Mode opératoire

Les pastilles non irradiées et irradiées à 50 Kgy sont analysées avant (témoin) et après le contact avec le milieu simulateur par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier en mode HATR à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer Spectrum Two.

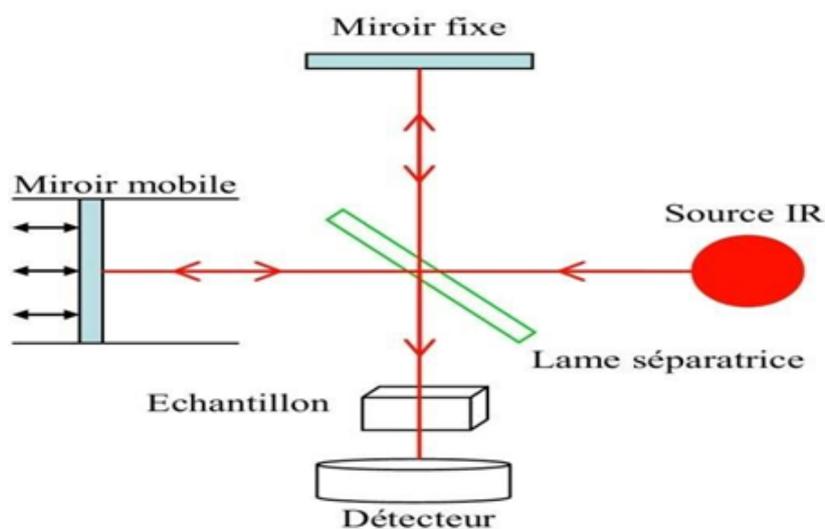


FIGURE 3.6 – Schéma du principe d'un spectromètre IRTF [101]

3.5.3 Spectrométrie d'Absorption Atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode qui étudie les absorptions de lumière par l'atome libre.

C'est une des principales techniques utilisant la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible en analyse chimique.

Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques, que ce soit des métaux ou non-métaux, dans des applications nombreuses en vue de la possibilité d'atteindre des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

Principe

Une source de rayonnement émet des radiations spécifique correspondant à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité de l'échantillon à analyser (voir la figure 3.7). L'analyte doit être transformé en atomes libres à l'état fondamental capables d'absorber une partie de ce rayonnement.

Le rayonnement non absorbé passe par un monochromateur jusqu'à un détecteur.

L'absorption est ensuite mesurée, elle dépend directement du nombre de particules à l'état fondamental qui est en fonction linéaire de la concentration de l'analyte [102].

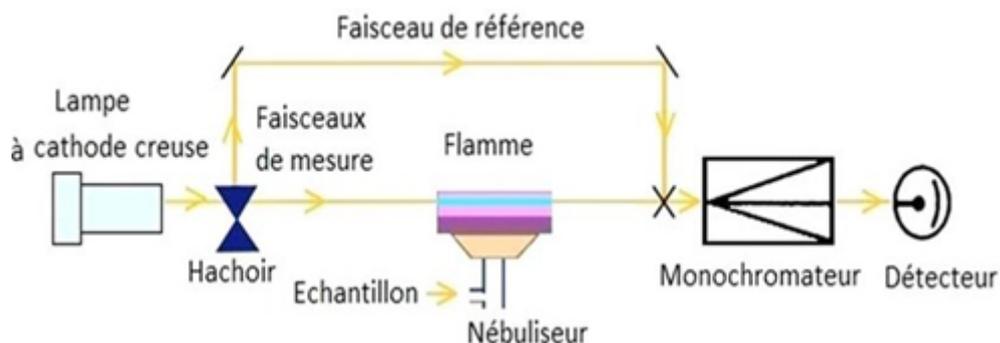


FIGURE 3.7 – Schéma descriptif de la spectrométrie d'absorption atomique [102]

Mode opératoire

Dans le cas de notre étude, nous allons nous intéresser à la mesure de la variation des concentrations de métaux contenus dans le milieu simulateur (eau distillée), pour les différents prélèvements. Ceci nous permettra par la suite de déterminer si le polymère contenait préalablement ces mêmes métaux, ainsi que le taux de leur présence dans le polymère étudié.

Pour cela :

- Un appareil de marque Perkin Elmer a été utilisé.
- On a pris 10 mL du milieu simulateur qui est l'eau distillée à 0, 6 et 12 jours de contact avec les pastilles irradiées et non irradiées.
- Le mode Flamme a été utilisé pour quantifier les métaux.

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'étude de l'effet de l'irradiation par rayons gamma et de la température sur les interactions entre les pastilles des gobelets (récupérés du marché National) et le milieu simulateur (eau distillée) est abordée, en se basant sur l'étude de la migration globale et la migration spécifique. Pour cette étude, différentes techniques de caractérisation seront utilisées.

4.2 Étude de la migration globale

Afin d'identifier le phénomène et le type de migration, un taux de migration a été calculé (voir 3.1 et Annexe 1).

4.2.1 Effet de la température

Les figures 4.1 et 4.2 illustrent la variation du taux de masse des pastilles non irradiées et irradiées mises en contact avec l'eau distillée pendant 12 jours.

▷ **À 0 KGy**

Les résultats obtenus montrent que la température influe sur le taux de migration globale des pastilles non irradiées, immergées dans l'eau distillée. Pendant les 5 premiers jours de contact, le taux de migration est positif à 20°C contrairement à 4°C, cela explique que les pastilles ont subi une migration à 4°C.

Au-delà du 5^{ième} jour jusqu'au 9^{ième} jour, les pastilles subissent un phénomène de sorption à 20°C contrairement à 4°C.

Ensuite, le taux de migration augmente graduellement, avec certaines fluctuations jusqu'à une valeur maximale d'environ 0,23% à T=20°C.

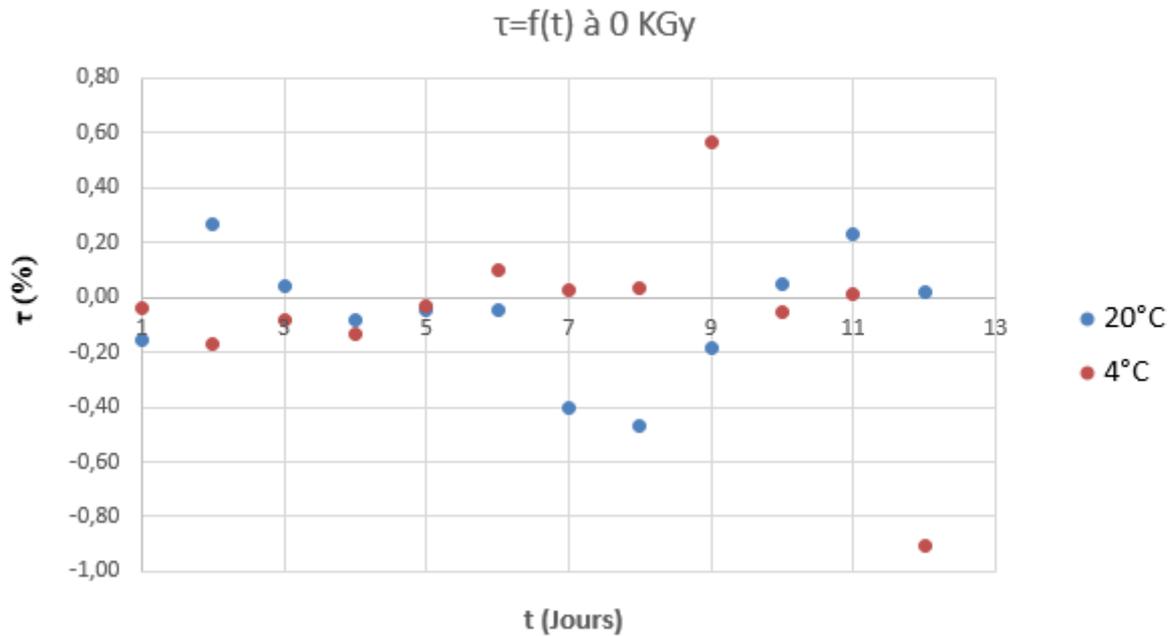


FIGURE 4.1 – Évolution de la migration globale des pastilles non irradiées à 4°C et 20°C

▷ À 50 KGy

Dans le cas des pastilles irradiées à 50 KGy, on remarque globalement une stabilité du taux de migration pour les deux températures pendant les 6 premiers jours de contact.

Mais, à partir du 7^{ième} jour, l'effet de la température est nettement aperçu sur ce dernier. A T=20°C, on aperçoit une migration du contenant vers le contenu, ceci peut être traduit par une migration des additifs du polymère pour atteindre une valeur de -21,38%.

Cependant, pour une température de 4°C, on remarque une sorption du milieu simulateur (l'eau distillée) vers les pastilles irradiées jusqu'à un taux de 42,74%.

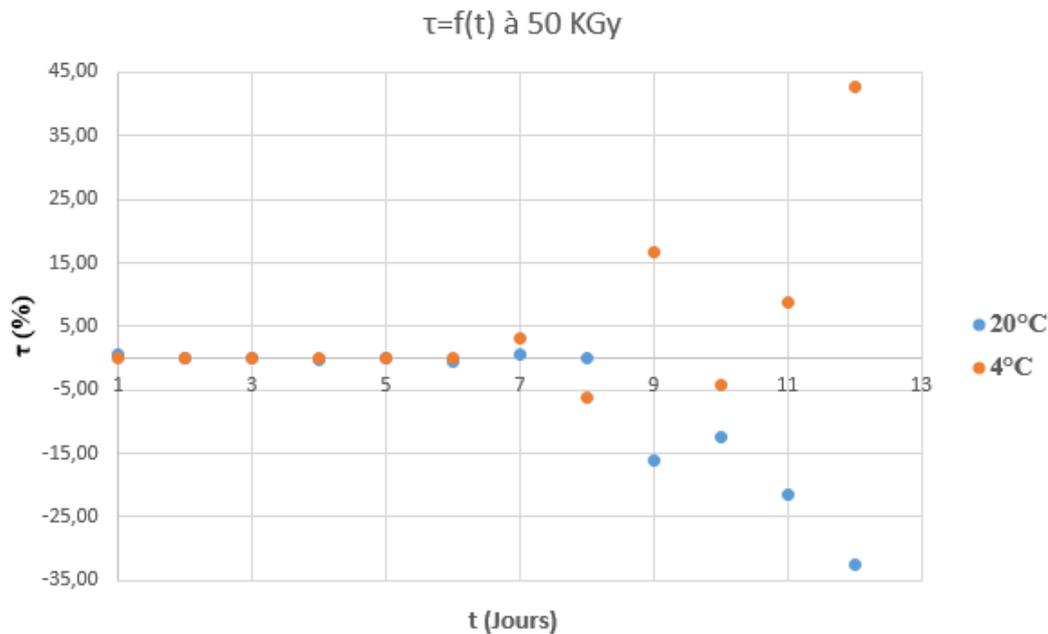


FIGURE 4.2 – Évolution de la migration globale des pastilles irradiées à 4°C et 20°C

4.2.2 Effet de l'irradiation par rayons gamma

Les figures 4.3 et 4.4 illustrent l'effet de l'irradiation sur le taux de variation de masse des pastilles à 4°C et 20°C.

▷ À T=20°C

Les résultats obtenus montrent que l'irradiation à 50 KGy a une nette **influence** sur la migration globale.

À 20°C, les 8 premiers jours de contact, le taux de migration est d'environ 0% dans le cas des pastilles irradiées et non irradiées, ce qui explique la stabilité du matériau vis-à-vis la température et l'énergie des rayons de ^{60}Co .

Au-delà de cette période de contact, la stabilité est maintenue pour les pastilles non irradiées contrairement aux pastilles irradiées qui subissent un phénomène de migration. Cette migration atteint sa valeur maximale de -32,45% au 12^{ième} jour de contact.

▷ À T=4°C

La figure 4.4 montre l'évolution de la migration globale des pastilles non irradiées et irradiées à 4°C. Le taux de migration globale est d'environ 0% dans le cas des pastilles irradiées et non irradiées. Cela explique que les rayons gamma n'ont pas eu d'effet sur ces dernières.

Au-delà des 6 premiers jours de contact, des fluctuations sont remarqués dans la figure, ceci peut être dû aux changements de la composition des pastilles.

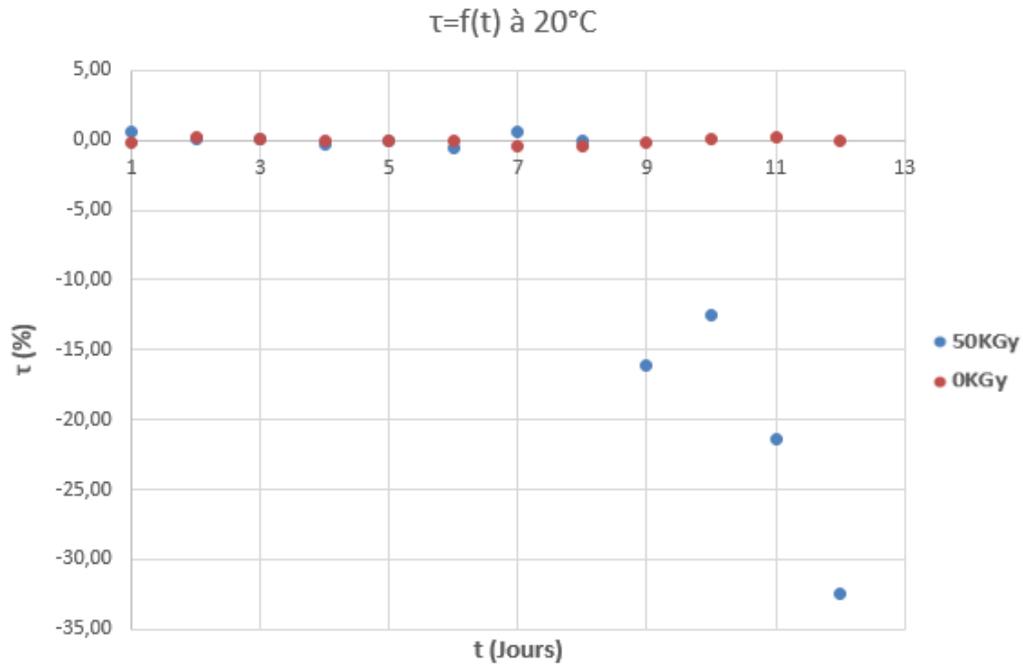


FIGURE 4.3 – Évolution de la migration globale des pastilles non irradiées et irradiées à 20°C

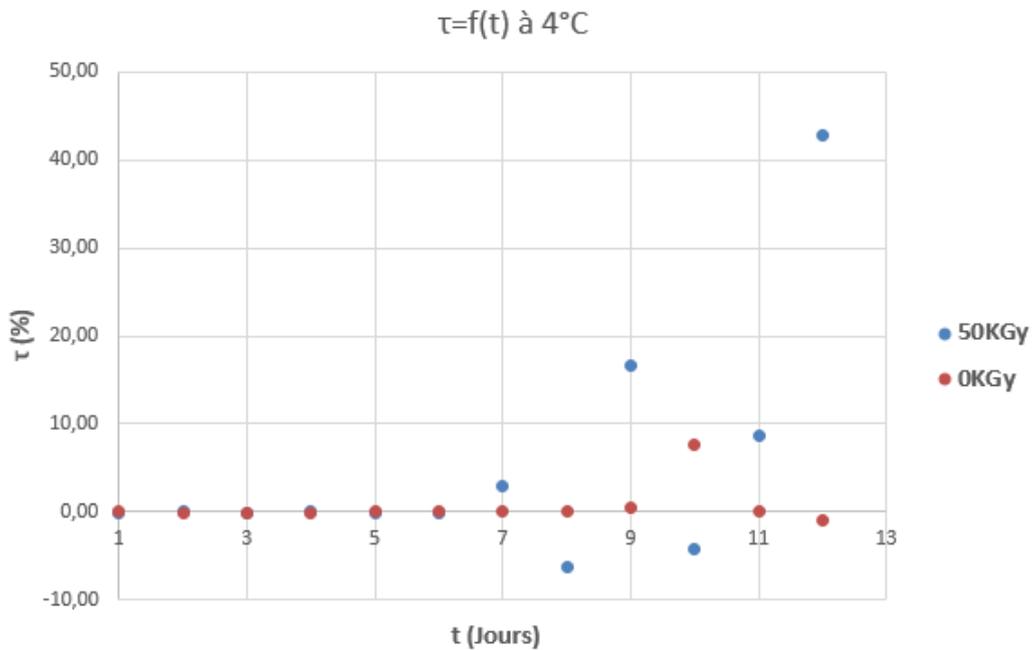


FIGURE 4.4 – Évolution de la migration globale des pastilles non irradiées et irradiées à 4°C

Nous pouvons conclure que la température, le temps de contact et l'irradiation des pastilles ont un effet net sur le taux de variation de masse.

Cet effet est expliqué par la présence d'un phénomène de sorption et/ou de migration.

Pour définir ce phénomène et expliquer le comportement des pastilles vis-à-vis la température, l'irradiation et le temps de contact, nous faisons appel à la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour l'analyse qualitative des migrants.

4.3 Migration spécifique

4.3.1 Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est appliquée pour déterminer la teneur en métaux des différents additifs existants dans les pastilles irradiées et non irradiées et qui sont immergées dans l'eau distillée à 20°C et à 4°C.

Le tableau 4.1 regroupe les teneurs en Zn dans l'eau distillée à 20°C et 4°C pour les pastilles non irradiées et irradiées qui ont été immergées pendant 12 jours.

Nous remarquons que les valeurs sont inférieures à 0,05 mg/L.

Cette teneur étant infime, signifie que la présence du Zn dans l'eau distillée est à l'échelle de traces. Ceci peut être expliqué soit par :

- L'absence d'additifs composés de Zn dans le matériau constituant le gobelet ;
- La stabilité du polymère à 20°C et à 4°C ;
- Les rayons gamma n'ont pas d'effet sur la migration de cet additif, s'il existait déjà dans notre matériau.

Tableau 4.1 – Teneurs en Zn dans l'eau distillée pour les pastilles irradiées et non irradiées à 20°C et 4°C

Temps de contact	Teneur (mg/L)			
	20°C		4°C	
Taux d'irradiation	0 KGy	50 KGy	0 KGy	50 KGy
4 jours	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8 jours	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
12 jours	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

D'après ce présent résultat, nous pouvons conclure l'absence du Zinc dans le polymère constituant notre gobelet.

4.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse des spectres infrarouges permet de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs et des groupements fonctionnels sous l'effet de la température ainsi

que l'irradiation par rayons gamma (voir Annexe 2).

Pour une analyse préliminaire, on a opté pour caractériser d'abord la pastille non irradiée et irradiée avant l'immersion dans l'eau distillée, afin d'identifier les bandes caractéristiques de notre polymère, entre autres, avoir une idée sur l'effet de l'irradiation avant l'immersion.

Il est nécessaire de noter que notre matériau est inconnu, étant donné qu'il n'y ait aucune information ou marquage mentionnés sur le gobelet utilisé, bien que la réglementation l'exige.

La figure 4.5 représente un système d'identification basé sur un marquage des objets par un triangle fléché à l'intérieur dans lequel se trouve un numéro indiquant le type de plastique utilisé.



FIGURE 4.5 – Code d'identification des résines thermoplastiques [111]

La figure 4.6 représente les spectres infrarouges de la pastille témoin non irradiée et de la pastille irradiée avant immersion dans le milieu simulateur.

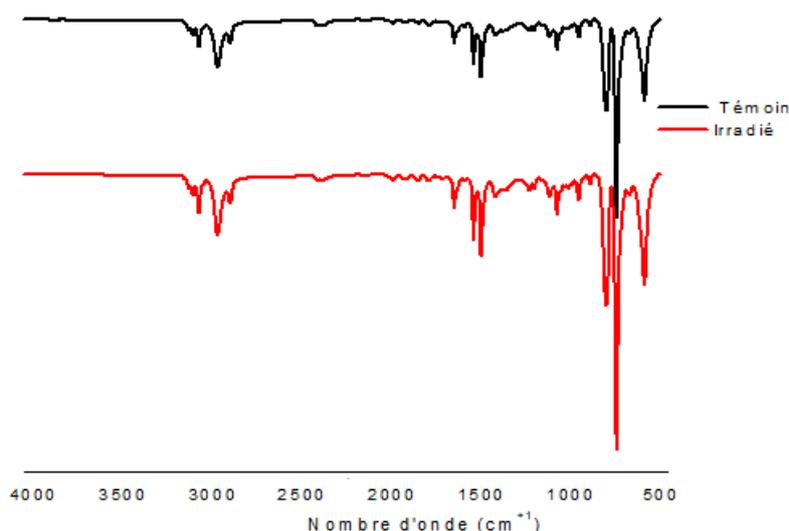


FIGURE 4.6 – Spectres infrarouges de la pastille non irradiée et de la pastille irradiée à 50 KGy

Le tableau 4.2 regroupe quelques groupements fonctionnels caractéristiques du matériau de la pastille non irradiée et la pastille irradiée à 50 KGy.

Tableau 4.2 – Les groupements fonctionnels caractéristiques du matériau de la pastille [2-4]

Nombre d'ondes (cm-1)	Liaison	Nature de la vibration	Intensité du pic
3025	= C-H dans un cycle aromatique	Élongation	Faible
2851 et 2921	-C-H alkyle	Élongation	Deux bandes moyennes
1450 et 1600	C=C dans un cycle aromatique	Élongation	Trois bandes moyennes
752	= C-H hors plan	Déformation	Moyenne
695	Benzène monosubstitué	Déformation	Étendu

D'après ce tableau qui regroupe les principaux pics caractéristiques des spectres infrarouges, on constate que le matériau de la pastille non irradiée fait apparaître :

- *Une forte bande de déformation de benzène monosubstitué à 695 cm^{-1} , cette bande est attribuable au benzène monosubstitué porteur de 5H (monosubstitués). Cette bande est caractéristique et peut nous identifier le matériau de notre gobelet. Selon la littérature, nous pouvons supposer que notre matériau est le polystyrène (PS) ;*
- *Les pics d'absorption aux nombres d'ondes de 752 cm^{-1} et 695 cm^{-1} correspondent à l'absorption des vibrations de déformation de C-H. Ceci, indique qu'il n'y a qu'une substitution dans le cycle benzénique ;*
- *Trois pics d'absorption aux nombres d'onde : 1600 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} et 1451 cm^{-1} sont attribuables à la vibrations d'élongation aromatique des C=C, ces pics d'absorption indiquent l'existence de cycle benzénique. Donc, la présence de ces pics confirme notre proposition que notre matériau est bien le PS ;*
- *Les pics d'absorption aux nombres d'onde de 2851 et 2921 cm^{-1} , correspondant à l'existence de méthylène ;*
- *Un pic de faible intensité à 3025 cm^{-1} , dû à la vibration d'élongation C-H aromatique.*

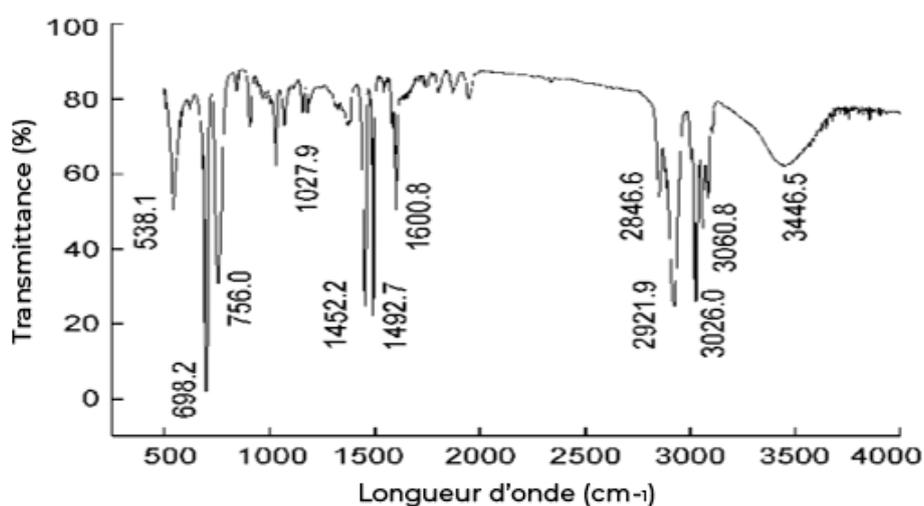


FIGURE 4.7 – Spectre infrarouge du Polystyrène [5]

En comparant la figure 4.6 qui représente les spectres infrarouges de la pastille témoin non irradiée, de la pastille irradiée avant immersion avec la figure 4.7 qui représente le spectre infrarouge du PS et l'analyse des fonctions chimiques, nous pouvons conclure que nos pastilles sont en Polystyrène et confirmons donc nos précédents résultats de FTIR.

▷ À 0 KGy/20°C

D'après la figure 4.8, nous remarquons que les spectres de l'échantillon non irradié (témoin, après 6 et 12 jours d'immersion) à 20°C sont pratiquement identiques. Nous n'observons aucune naissance de nouveaux pics ou disparition des pics existants. Ceci confirme le résultat de la partie (2.1).

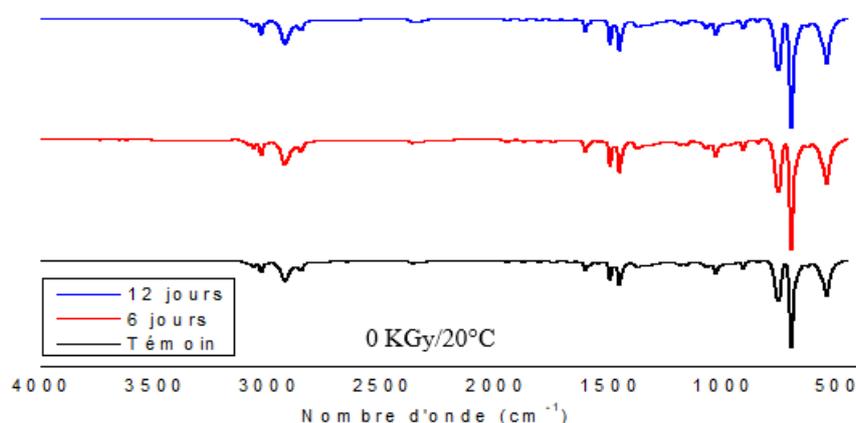


FIGURE 4.8 – Spectres infrarouges des pastilles non irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 20°C

▷ À 0 KGy/4°C

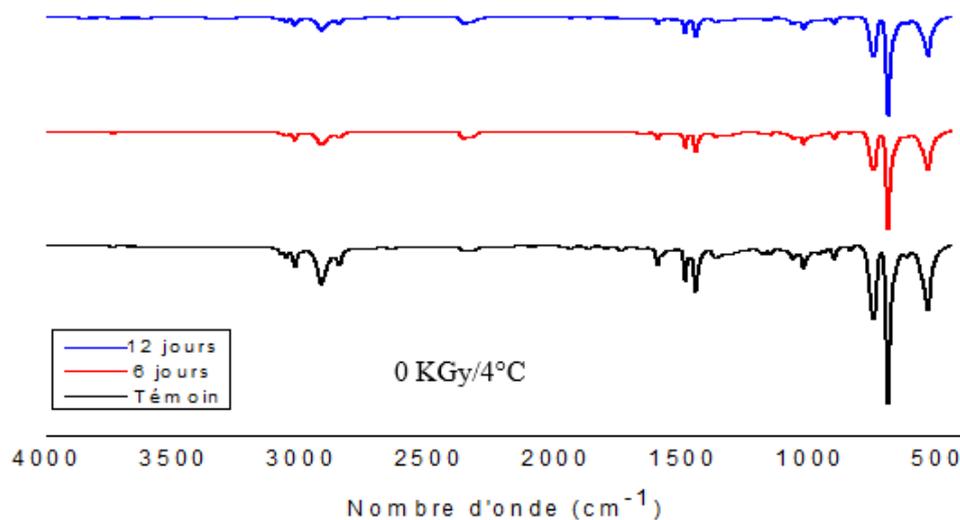


FIGURE 4.9 – Spectres infrarouges des pastilles non irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 4°C

Nous remarquons d'après la figure 4.9 que les pics caractéristiques de la pastille témoin sont présents dans les spectres des pastilles non irradiées, immergées pendant 6 et 12 jours à 4°C, mais avec des taux de transmittance plus importants.

Cela indique la perte de masse, cette perte de masse a été déjà observée dans la partie (2.1) donc ce résultat le confirme.

▷ À 50 KGy/20°C

Selon la figure 4.10, nous remarquons une variation du taux de transmittance pour le pic 695 cm^{-1} , cela explique l'effet de l'énergie émise par le ^{60}Co à 50 KGy, qui a favorisé la migration des molécules vers le milieu simulateur, ceci confirme le résultat précédent (2.2).

Entre autres, les autres pics du spectre relatif à l'échantillon témoin ont relativement la même intensité. Toutefois, nous remarquons aucune naissance de nouveau pics, ni disparition des pics existants.

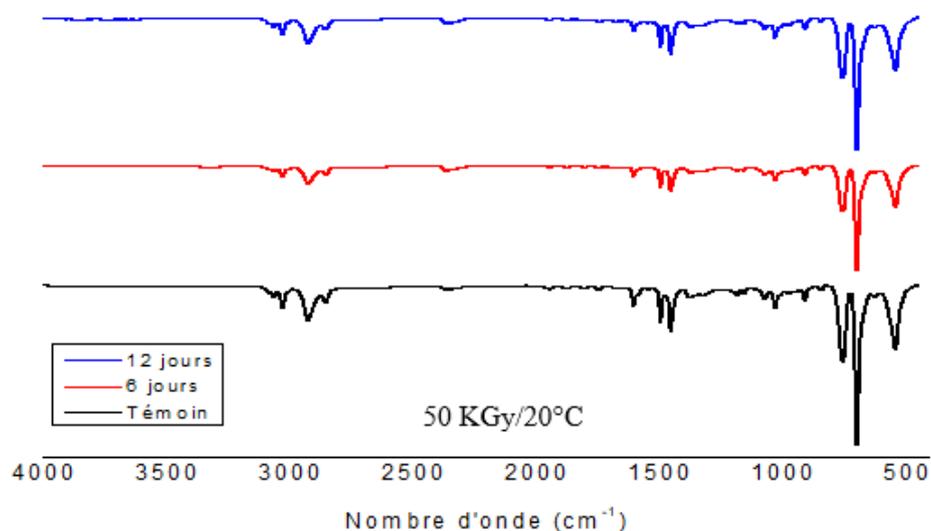


FIGURE 4.10 – Spectres infrarouges des pastilles irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 20°C

▷ À 50 KGy/4°C

La figure 4.11 regroupe les spectres infrarouges des pastilles irradiées à 50 KGy, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 4°C.

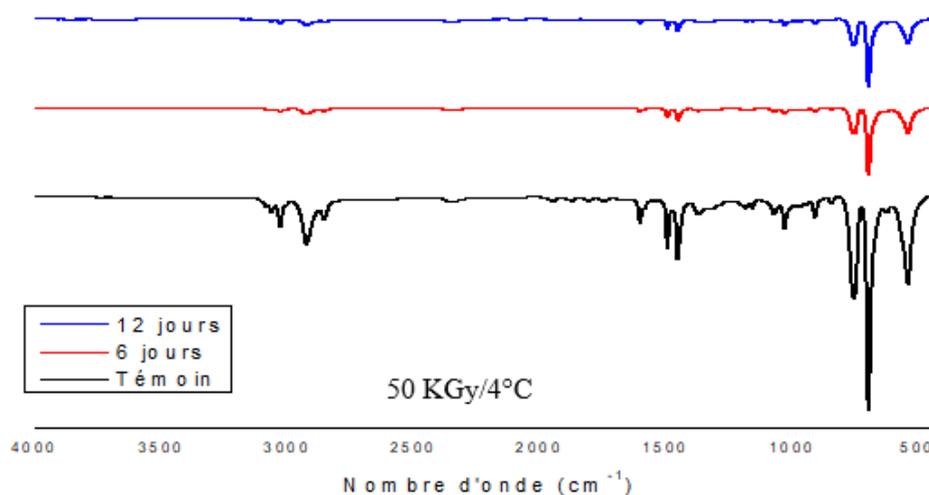


FIGURE 4.11 – Spectres infrarouges des pastilles irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 0, 6 et 12 jours à 4°C

On remarque nettement l'effet de l'irradiation sur les pastilles immergées à 4°C. L'intensité des pics du spectre relatif à l'échantillon témoin sont plus importantes, il y'a donc un transfert de matière prononcé de la pastille irradiée à 4°C immergée pendant 6 jours.

Ce transfert de matière qui a été constaté est plus important après 12 jours d'immersion. Tandis que, l'analyse spectrométrique d'absorption atomique a montré que les pastilles immergées dans le milieu simulateur après 6 jours de contact subissent le phénomène de sorption.

Nous pouvons expliquer cette contradiction par l'existence des deux phénomènes : la migration et la sorption, mais le phénomène de la sorption est plus dominant.

Pour conclure cette étude spectroscopique , nous pouvons dire que l'irradiation par les rayons gamma, la température du milieu et le temps de contact ont une influence sur la stabilité chimique de notre matériau. Ceci est en concordance avec les résultats de la cinétique et de la SAA établis précédemment.

4.4 Étude morphologique

Afin de pouvoir étudier l'effet de la température et l'effet du bombardement sur les pastilles durant l'essai de migration, nous avons également étudié la morphologie de ces dernières en utilisant un microscope optique et un agrandissement ($\times 20$). Cette étude peut confirmer le phénomène se produisant au niveau des pastilles en contact avec l'eau distillée, et définir son type : la sorption ou la migration (par la présence des micro-vides).

4.4.1 Effet de la température

Afin d'étudier l'effet de la température sur les pastilles durant l'essai de migration, nous avons utilisé un microscope optique.

La figure 4.12 représente les pastilles témoin et immergées dans de l'eau distillée pendant 6 jours, à deux températures différentes : 4°C et 20°C.

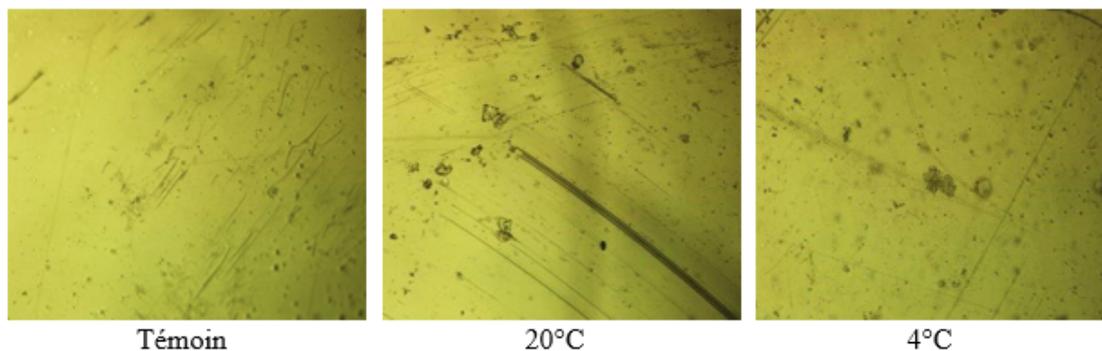


FIGURE 4.12 – Morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 6 jours du contact à 20°C et 4°C ($\times 20$)

Nous remarquons la présence des microcavités, elles sont plus importantes sur la surface des pastilles non irradiées à 4°C que celles à 20°C. Nous remarquons aussi la présence de fines rayures. Cela peut être due à la mise en œuvre des gobelets ou lors de la fabrication du polymère.

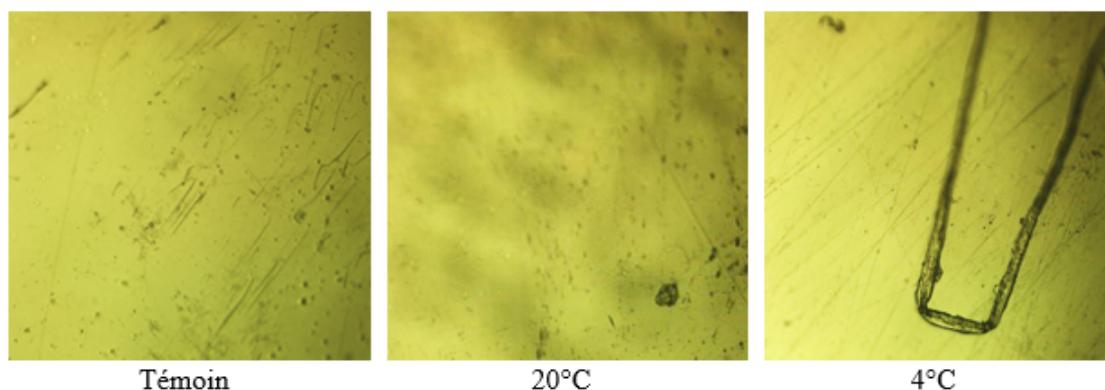


FIGURE 4.13 – Morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 12 jours du contact à 20°C et 4°C ($\times 20$)

Les images regroupées dans la figure 4.13 représentent la morphologie des pastilles témoin, non irradiées, immergées dans l'eau distillée pendant 12 jours à deux températures différentes (4°C et 20°C). On remarque que la surface des pastilles ne change pratiquement pas sous l'effet de la température même après 12 jours d'immersion. Ceci peut être expliqué par la saturation et l'atteinte de l'équilibre. Nous remarquons aussi la présence d'une craquelure dans la 3^{ème} image, cela est due à la mise en œuvre des gobelets ou résulte de la fabrication du polymère.

Nous pouvons conclure que la température d'immersion n'a pas un effet notable sur la morphologie des pastilles.

4.4.2 Effet de l'irradiation par rayons gamma

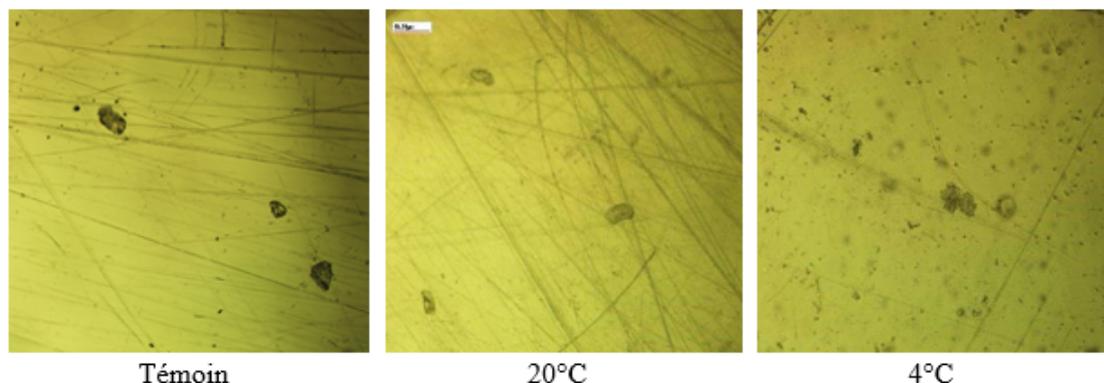


FIGURE 4.14 – Morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 6 jours du contact à 20°C et 4°C irradiées à 50K Gy ($\times 20$)

Selon la figure 4.14, nous remarquons des microcavités sur la surface des deux pastilles mais elles sont plus nombreuses pour la pastille immergée à 4°C que celle à 20°C.

Cela explique l'effet de l'irradiation sur ce matériau par la migration des molécules du polymère vers le milieu extérieur causée par la scission des chaînes engendrées par les rayons du ^{60}Co . Ceci confirme le résultat de la migration globale et celui de la FTIR.

La figure 4.15 représente la morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 12 jours de contact à 20°C et 4°C, irradiées à 50 K Gy avec un agrandissement ($\times 20$).

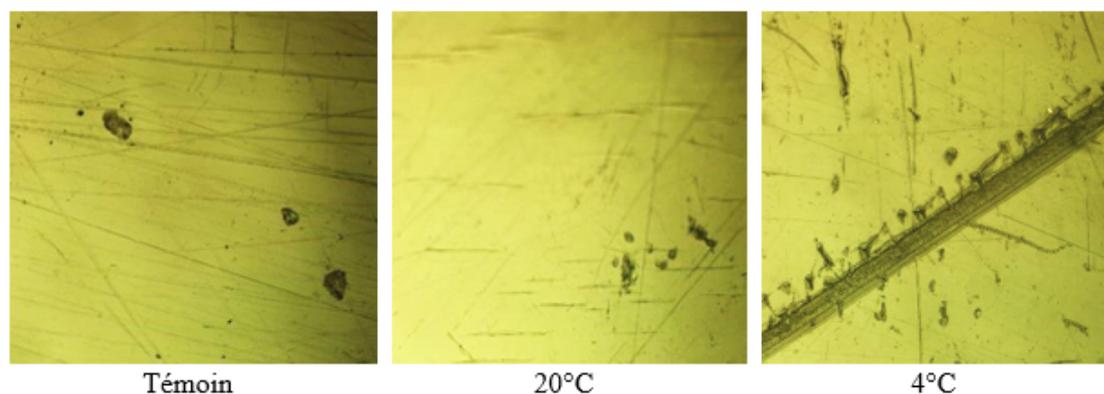


FIGURE 4.15 – Morphologie de la pastille non immergée (témoin) et immergée dans l'eau distillée pendant 12 jours du contact à 20°C et 4°C irradiées à 50K Gy ($\times 20$)

Nous pouvons conclure que ce matériau est sensible aux rayons gamma à 50 KGy à basse température.

Nous constatons que la morphologie de la pastille immergée et irradiée à 20°C est similaire à celle non immergée, tandis que celle immergée à 4°C possède quelques micro-vides. Cela est dû à la température qui favorise la scission des chaînes et la migration des particules. Nous remarquons aussi la présence d'une grande fissure qui est probablement due au procédé de la mise en œuvre du matériau ou lors de l'injection de ce dernier pour la fabrication des gobelets.

Nous pouvons conclure que les fissures de la surface et la présence des microcavités dans les pastilles sont beaucoup plus apparentes pour les pastilles irradiées que ceux non irradiées.

Les images de la microscopie optique confirment nos résultats précédents.

En Algérie, l'effet des rayons gamma jusqu'à 50 KGy sur certains polymères (commercialisés en Algérie) a été confirmé par Boutouchent-Guerfi et ses collaborateurs [102,103]. Entre autre, une étude récente a confirmé l'apparition des microvides dans la matrice de l'emballage en PET destiné pour emballer les boissons acides (le jus) [104,105], une seconde étude l'a confirmé dans le cas du PEHD destinée pour emballer le lait lacté [106]. Cette année, une étude l'a confirmé aussi dans le cas du PVC, PVDC et le PS en blister [107]. Mais, d'autres études l'ont contrairement confirmé sur le polyéthylène (PE) [106,107].

CONCLUSION GÉNÉRALE

La migration des additifs, liée au contact des emballages en plastiques avec la denrée alimentaire, peut affecter les propriétés mécaniques du polymère ainsi que les propriétés organoleptiques de l'aliment.

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier le comportement des gobelets en plastique via la denrée alimentaire d'un côté, et sa résistance vis-à-vis des rayons gamma et de la température de l'autre. Pour cela des essais de migration ont été effectués pour un ensemble de pastilles non irradiées et irradiées à 50 KGy, pendant 12 jours de contact à 4°C et 20°C, en utilisant l'eau distillée comme milieu simulateur. L'étude du phénomène de migration globale a été suivie par l'évaluation de la variation du taux de masse pour un ensemble de pastilles non irradiées et irradiées à 50KGy, immergées dans le milieu simulateur pendant 12 jours.

L'application de différentes techniques d'analyses telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la microscopie optique a permis d'étudier la migration spécifique.

Les résultats obtenus à partir de l'étude de cette migration nous permettent de dire que les gobelets en plastiques dans notre travail peuvent être utilisés sans subir une irradiation pendant 6 jours à partir du premier contact à une température avoisinant 20°C (phénomène de sorption favorisé). Au-delà de cette période, il est préférable d'éviter leur usage en raison des interactions présentes entre le contenu et le gobelet (migration des monomères, qui peuvent présenter un danger sur la santé du consommateur).

D'autre part, nous avons déduit que si les gobelets sont soumis à des irradiations de 50KGy, ils deviennent plus résistants à la dégradation au contact de l'aliment à une température avoisinant 4°C, et peuvent mieux le préserver que les gobelets non irradiés pendant les 6 premiers jours. Au-delà de cette période, l'inverse est vrai, les gobelets non irradiés présentent moins de risques à cette même température de préservation.

Il est donc évident que la température, l'irradiation par rayons gamma et le temps

de contact ont un effet sur le phénomène de migration des gobelets en plastiques faisant objet de notre étude.

L'analyse par FTIR a également démontré que le matériau constituant notre gobelet n'est autre que le polystyrène. Une différence entre l'intensité des pics des échantillons analysés est aussi aperçue, et se traduit par un phénomène de migration, à travers la scission des chaînes de molécules, sous l'effet des rayons gamma.

La SSA a par ailleurs montré l'absence du Zn dans l'eau distillée pour les pastilles irradiées et non irradiées, ce qui signifie soit une absence du stéarate de zinc dans le matériau, ou l'insensibilité de ce dernier vis-à-vis des rayons gamma.

La microscopie optique a confirmé la présence du phénomène de migration et ceci par la présence de microvides dans la structure des pastilles irradiées et immergées à 4°C.

Afin d'enrichir ce travail, nous proposons quelques suggestions :

- Nous recommandons d'analyser les propriétés thermiques du polymère par l'analyse calorimétrique différentielle et voir l'effet du gradient de température sur la composition chimique du gobelet ;
- Nous proposons de quantifier et identifier les autres éléments migrants en utilisant d'éventuelles méthodes de caractérisation comme la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) ;
- Nous recommandons d'étudier le comportement des deux types de pastilles en présence d'un autre milieu simulateur, afin de connaître d'avantage la réactivité du gobelet avec .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Algérie Presse Service, L'Algérie consomme 7 mds de sacs en plastique/an qu'elle ne recycle pas. 09 Avril 2019. url : <http://www.aps.dz/economie/87865-l-algerie-consomme-7-mds-de-sacs-en-plastique-an-qu-elle-ne-recycle-pas>
- [2] : ZAKI, Oussama. *Contribution à l'étude et 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. France. 2008.
- [3] : DESCHENES, Louise. *Les transferts de masse dans le couple aliment-emballage plastique de l'emballage alimentaire*. Canadian Institute of Food Science and Technology .1991, vol 24, pp 203-207.
- [4] : NIELSON, Tim, JÄGERSTAD, Margaretha. *Flavour scalping by food packaging*. Food Science and Technology. Elsevier. 1994, volume 5, p. 353-356.
- [5] : TAWFIK, HUYGHEBAERT, André. *Polystyrene cups and containers : Styrene migration*. Food additives and contaminants. 1998, volume 15.
- [6] : MUNOZ, Hernández et Al. *Evaluation de la solubilité et la diffusion par sorption de la vapeur à travers le polymère*. Journal of membrane. 1999.
- [7] : BACH, Cristina. *Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en polyéthylène téréphtalate (PET) vers l'eau*. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine. 2011.
- [8] : ARVANITOYANNIS, Ioannis et Al. *Migration phenomenon in food packaging*. Food-Package interactions, Mechanisms, Types of migrants, Testing and relative Legislation. Food and Bioprocess Technology. 2013.
- [9] : TRAN, Ngoc Giang. *Etude expérimentale et numérique de l'influence des interactions contenant/contenu sur le comportement élastoviscoplastique d'emballages en polyéthylène haute densité*. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne Ardienne. 2015.
- [10] : YAGOUBI, Najet et Al. *Physico-chemical behaviour of β irradiated plastic materials currently used as packagings and medical products-Nuclear Instruments*. Elsevier. 1995. Volume 105, p340-344.
- [11] : COTE et Al. *Changes in mechanical properties due to gamma irradiation of high-density polyethylene (HDPE)*. Chemical Engineering. 2007. Volume 24.
- [12] : ABIONA, Adurafimihan, OSINKOLU, Gabriel. *Gamma-irradiation induced pro-*

- perty modification of Polypropylene*. International Journal of Physical Sciences. 2010. Volume 57, pp. 960-967.
- [13] : CHATAIN, Michel. *Matériaux composites : Présentation générale*. (AM 5000). Technique de l'ingénieur. 2001.
- [14] : MONASSE, Bernard. *Les théories de la cristallisation des polymères*. Annales de la Chimie Française. 1990. Volume 15, pp.173-220.
- [15] : COMBETTE, Patrick, ERNOULT, Isabelle. *Structure, fabrication et emploi*. Physique des polymères tome I, Hermann éditeurs.2005.
- [16] : VETTOREL, Thomas. *Etude de la cristallisation des polymères par simulation numérique*. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur. 2005.
- [17] : CRAWFORD, Blair. *Microplastic Pollutants Physicochemical properties and degradation*. Elsevier. 2016 .doi : 10.1016-B978-0-12-809406-8.00004-9.
- [18] : VERDU, Jack. *Vieillesse des plastiques*. Afnor technique. Eyrolles. 1984.
- [19] : ROCHA, Marisa et Al. *Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design*. Polymer Testing. Elsevier. 2005. Volume 24, p1049-1053.
- [20] : WEISS, Pierre. *La chimie des polymères*. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. 2009.
- [21] : GIRALOMO, GELATION, Marco. *Crystallization and morphological transformations of syndiotactic polystyrene in acetophenone and acetophenone, carbon dioxide mixtures at high pressures*. Synthèse d'un polymère, The Journal of Supercritical Fluids. Elsevier. 2009.
- [22] : BOUZID, Latifa. *Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS*. Mémoire pour l'obtention du diplôme de Magister en physique. Université Des Sciences et De la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. 2012.
- [23] : LAKHDAR, Youcef. *Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrene*. Thèse pour l'obtention du doctorat, Université Mohamed Khider. 2015.
- [24] : CHACHATY, Claude, MINASSIAN, Leon Ter. *Polymérisation du formaldéhyde amorcée par les radiations ionisantes*. Polymer Chemistry. 2003. Volume 48, p139-149.
- [25] : TERSAC, Gill et Al. *Etude cinétique de la polymérisation anionique du sulfure de propylène amorcée par des sels ammonium quaternaire*. Macromolecular chemistry and physics, pp. 153-167, 2003.
- [26] : KRENSTEL et Al. *Polymers and copolymers of high α -oléfines*. Hansers Publishers. 1997.
- [27] : FONTANILLE, Michel. *Techniques de polymérisation*. Techniques de l'ingénieur, 1994.
- [28] : NKONGO, Jaques. *Les polymères dans l'industrie*. Mémoire de fin d'études. Université de Cameroun, 2005.
- [29] : DJOUDI, Lynda. *Etude de la stabilité du polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation*. Thèse pour l'obtention d'un magister. Université de Mohamed Khider. 2007.
- [30] : BEBICHE, Sarah. *N-type OTFTs based on π -conjugated semiconductors : elaboration, performance and stability*. Thèse de doctorat, Université de Rennes1. 2015.
- [31] : Institut National de Recherche et de Sécurité. *Base de données Plastiques, risque et*

analyse thermique. [Consulté le 28/02/2020]. Disponible sur l'adresse : <http://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques.html>.

[32] : QUET, Jean-Pierre. *Polyéthylènes linéaires*. Technique de l'ingénieur. 1992.

[33] : AUBRY, Jean-Marie, SCHORSCH, Gilbert. *Formulation-Présentation générale*. Techniques de l'ingénieur, 1996, Volume. A32.

[34] : AIT-ZOUAR, Ali. CHIKBOUNI, Salah. *Modélisation de l'influence d'une charge minérale et d'un cycle de recyclage sur la diffusion de l'irganox 1076 dans un emballage alimentaire à base de polyéthylène haute densité*. Mémoire de fin d'études. Université Abderrahmane Mira – Bejaia. 2017.

[35] : GUILLEMOT, PATRASCU. *Risques et mesures générales de prévention*. 2019. Version 2.

[36] : CARREGA , Marc. Aide-mémoire. *Matières plastiques*. 2009. Dunod 2nd édition, p247.

[37] : MERCIER, Jean-Pierre, MARCHEAL, Ernest. *Chimie des Polymères, Synthèses, Réactions, Dégradation, Traité des matériaux*. Presses Polytechnique et Université Romandes, Lausanne.1996.

[38] : BILLINGHAM, Norman. *Physical phenomena in oxidation and stabilization of polymers, in Oxidation Inhibition in Organic Materials*. Jan Pospisil Editor, CRC Press : Boca Raton. Florida, 1990. p249.

[39] : BART, Jan. *Polymer additive analytics : Industrial practice and case studies*. Press University of Florence.2006.

[40] : VERDU, Jack. *Vieillesse chimique*. Techniques de l'ingénieur. 1980.

[41] : TROTIGNON, Jean-Pierre et Al. *Précis de matières plastiques, structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Edition Nattan. 2006.

[42] : GAUTAM, Rich et Al. *A Review of Biodegradation of Synthetic Plastic and Foams*, Appl Biochem Biotechnol.2007. p41.

[43] : JAYASEKARA, Ranjith et Al. *Biodegradability of Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation*. Journal des polymères et de l'environnement. 2005. p231-251.

[44] : BILLINGHAM, Norman. *Degradation and Stabilization of Polymers*. School of Chemistry. Physics and Environmental Science. University of Sussex. 2013.

[45] : TIDJANI, Arnaud. *Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins*. Polymer. 1995. Volume 36, no.14, p2841-2844.

[46] : SHYICHUK, Av et Al. *Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene-propylene copolymer*. Polymer Degradation and Stability. 2005. Volume 88, p415-419.

[47] : WHITE, Junior et Al. *Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene*. Polymer Degradation and Stability. 2007. Volume 92, p 2095-2101.

[48] : KAMIYA et NIKI. *Aspects of degradation and stabilization of polymers*. Chap. Oxidative Degradation, Edition. H.H.G. Jellinek.1978. p79.

[49] : REICH, Leo et Al. *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins : kinetics and mechanisms*. Edition Marcel Dekker.1969.

[50] : TUDOS et Al. *Oxidation of polyolefins* . Proceeding of the International Conference

on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers. Edition. A.V. Patsis. 1985. Volume 1.

[51] : SEVERIN, Isabelle et Al. *Évaluation et gestion des risques—Matériaux d'emballage à contact alimentaire*. Cahiers de Nutrition et de Diététique. 2011. Volume 46, p59-66.

[52] : MULTON, Jean-Louis. *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*. Edition Lavoisier TEC et DOC. 1989.

[53] : ZENG, Tian. *Impacts des perceptions de l'éco-packaging sur les achats de produits éco-emballés*. Thèse de maîtrise en sciences de la gestion, Université du Québec. 2015.

[54] : EBERHARTING et Al. *Study of the migration of acetaldehyde from PET bottles into soft drinks containing carbonic acid*. Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung. 1990. Volume 191, p286-289.

[55] : CAO. *Phthalate Esters in Foods : Sources, Occurrence, and Analytical Methods*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2010. Volume 9, p21-43.

[56] : MONARCA, Silvano et Al. *Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by Tradescantia/micronuclei test, Comet assay on leukocytes and GC/MS*. Science of the Total Environment. 2003. Volume 302, p101-108.

[57] : LEIVADARA, Stavroula et Al. *Determination of organic compounds in bottled waters*. Food Chemistry. 2008. Volume 108, p277-286.

[58] : Mondiale de la Santé Genève, Organisation. *Rapport sur la santé dans le monde*. 2006. Bibliothèque de l'OMS.

[59] : DAHMANE. *Effet de l'irradiation gamma sur la migration globale et spécifique dans le cas d'emballage d'un produit laitier*. Mémoire de fin d'étude, Université des sciences et technologies Houari BOUMEDIENE. 2018.

[60] : GUEREFI, Nabila Hamitri. *Impact of storage in pet packaging on the quality of Algerian virgin olive oil*. Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse. 2016. Volume 93, p219-227.

[61] : TAFOUGHELT, Nassim. *La détermination du taux de migration globale : cas d'emballages destinés au conditionnement d'huile produite par CEVITAL*. Thèse de Master, Université Abderrahmane Mira Béjaia. 2017.

[62] : KONKOL, Lydia. *Contaminants levels in recycled PET plastic*. Thèse de Doctorat. Environment and Biotechnology : Victoria Australia. 2004.

[63] : NIR et Al. *Sorption and Migration of Organic Liquids in Polyethylene Terephthalate*. Polymer Engineering and Science. 1996. N 36, p862-868.

[64] : DEPLEDT, Félix. *Risques organoleptiques pour l'aliment liés aux migrations, L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*. Édition Lavoisier TEC et DOC. 1989. p. 57-63.

[65] : CASTLE, Laurence et Al. *Migration of plasticizers from printing inks into food*. Food Additives and Contaminants. 1989. N 6, p437-443.

[66] : MUNOZ, Hernández et Al. *Food aroma partition between packaging materials and fatty food stimulants*. Food Additives and Contaminants. 2001. N 18, p673-682.

[67] : TAWFIK et Al. *Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET*. Food chemistry, 1998. N 61, p157-162.

[68] : AURAS, Rafael. *Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers*. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2006. N 86, p648-656.

[69] : LEBOSSE, Régis. *Interactions between reactive aroma compounds from model citrus*

juice with polypropylene packaging film. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1997. p. 2836-2842.

[70] : FFAYOUX, Stéphane et Al. *Aroma transfers in and through plastic packagings : orange juice and d-limonene*. A review part I : orange juice aroma sorption, Packaging Technology and science. 1997. N 10, p. 68-82.

[71] : FEIGENBAUM, Alexandre, HAMDANI. *Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras*. Annales des falsifications et de l'expertise chimique. 1996. N 936, p189-196.

[72] : DUCRET, Violette et Al. *Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras*. Annales des falsifications et de l'expertise chimique. 1992. N 936.

[73] : FEINGBAUM, Alexandre et Al. *Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials : A structural approach*. Journal of Chemical Education. 1993.p. 70,11,811.

[74] : REYNIER, Alain. *Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires*. La physique. 2000.

[75] : MOISAN. *Diffusion des additifs du polyethylene-I, Influence de la nature du diffusant*. European Polymer Journal. 1998. N16, p979-987.

[76] : BERENS, Aloys Romaine. *Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, Polystyrene, and PMMA*. Journal of Membrane Science. 1982. N10, p283-303.

[77] : BEGLY, Timothy. *Determination of migrants in and migration from nylon food packaging*. Food additives and contaminants. 1995. Volume 12, p. 671-676.

[78] : ASHBY, Ross. *Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use*. Food Additives and Contaminants. 1998. Volume 5, p485-492.

[79] : SCHMID, Petter. *Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticizers and other chemicals into the water ?*. Water research. 2008. N42, p5054-5060.

[80] : NIELSON, Tim et Al. *Migration of model contaminants from PET bottles : influence of temperature, food simulant and functional barrier*. Food Additives and Contaminants. 2004. N21, p. 993-1006.

[81] : FEIGENBAUM, Alexandre. BARTHELEMY, Ernest. *Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson*. Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, p.61, 2006.

[82] : VILLAIN, Franck et AL. *Thermal degradation of poly(ethyleneterephthalate) and the estimation of volatile degradation roduct*. Polymer Degradation and Stability, 1971. Volume43, p. 431-440.

[83] : [10/2011] : *Commission regulation (EU) No 10/2011, of 14 January 2011, on plastic materials and articles intended to come into contact with food*, Journal Officiel des Communautés Européennes, L12, p. 1-89, 2011.

[84] : [82/711/CEE] : *Directive 82/711/CEE du Conseil, du 18 octobre 1982, établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires*. Journal Officiel des Communautés Européennes, L297, p. 26-30, 1982.

- [85] : [85/572/CEE] : *Directive 85/572/CEE du Conseil, du 19 décembre 1985, fixant la liste des stimulants à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.* Journal Officiel des Communautés Européennes, L372, p. 14-21, 1985.
- [86] : [97/48/CEE] : *Directive 97/48/CEE de la Commission, du 29 juillet 1997, portant deuxième modification de la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires.* Journal Officiel des Communautés Européennes, L222, p. 10-15, 1997.
- [87] : [2002/72/CEE] : *Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.* Journal Officiel des Communautés Européennes, L220, p. 18-58, 2002.
- [88] : DALMET, Christophe. *La notion de denrées alimentaires.* Thèse de doctorat. Université d'Avignon. 2009.
- [89] : ALARCON, André et Al. *Interaction contenu-contenant.* II.Méthodologie, S.T.P. Pharma Pratiques. 2007.
- [90] : *Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, Décision n 2000-236 du 28 juillet.200.*
- [91] : *Directive 93/8/CEE* modifiant la directive 82/711/CEE du conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. 2013.
- [92] : *Directive 97/48/CE. Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.* 1997.
- [93] : Journal officiel de l'union européenne. 2011. [Consulté le 05/05/2020]. Disponible sur l'adresse : <https://eur-lex.europa.eu/oj/2011/12/direct-access.html?ojYear=2011locale=fr>.
- [94] : ABRAGALL, Pascal. *A novel fabrication method of flexible and monolithic 3D microfluidic structures using lamination of SU-8 films.* Journal of Micromechanics and Micro engineering. 2006. Volume 16, p21-113.
- [95] : KHELDJ, Nadjet. *Vieillessement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire.* Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. 2006.
- [96] : CHOUKET, Ahmed. *Transfert d'excitation dans le silicium poreux-colorants lasers.* Edition Broché, 2011.
- [97] : PHAM, Hu Thien. *Contribution à l'étude de la dépollution de l'air chargé en composés organiques volatils par un procédé associant un plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle et des catalyseurs.* Thèse pour l'obtention du doctorat. Université d'Orléans. 2014.
- [98] : ELHAJJI, Sawaliho. *Techniques Spectroscopiques.* Cours de master sciences analytiques. Université Mohammed V. 2020.
- [99] : KOKH, Maria. *Rôle du CO₂ dans les transferts des métaux d'intérêt économique par les fluides géologiques.* Thèse pour l'obtention du doctorat, Université de Toulouse, 2016.
- [100] : ADOUANI, Imad. Cours de chimie analytique, Chapitre VI, *La spectroscopie ato-*

mique SA. Université Ferhat Abbas Sétif-1,2020.

[101] : XUAN, Yimin. *Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals*. Science china technological sciences. 2010.

[102] : BOUTOUCHENT-GUERFI, Nabila et Al. *Thermal resistance and tensile properties studies on PVC-C/EVA submitted to 60Co γ -ray up to 50 KGy and thermal ageing at 80 °C*. Polymer Bulletin. p1-14. 2018.

[103] : Boutouchent-Guerfi, Nabila et Al. *Degradation studies on PVC plasticized submitted to gamma radiation up to 50 KGy*. SMSD 2017. Proceedings of the Third International Symposium on Materials and Sustainable Development. 2018. p358-364.

[104] : BOUABOUA, Fatiha. *Etude du comportement du polyéthylène téréphtalate via la denrée alimentaire*. Mémoire de fin d'études. Université M'hamed Bougara de Boumerdes. 2019.

[105] : MOKRANI. *Etude théorique de la migration contenu-contenant de l'emballage en poly (éthylène téréphtalate) (PET) dans la denrée alimentaire, des facteurs d'influence et la toxicité des migrants*. Mémoire de fin d'étude. Université des sciences et technologies Houari Boumediene. 2020

[106] : DJERDJOURI, BOUDJENAH, *Effet du stockage sur les emballages blister en PS, PVC et PVDC des produits pharmaceutiques*. Mémoire de fin d'étude. Université des sciences et technologies Houari Boumediene. 2020.

[107] : RETIEB, Sonia, HIRECHE, Karim. *Effet de stockage et d'irradiation gamma sur les propriétés diélectrique du polyéthylène utilisé dans l'isolant des câbles électriques*. Mémoire fin d'étude, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou. 2018.

Résultats expérimentaux des essais de migration globale

Tableau 1 : Résultats des essais de migration dans l'eau à 20°C des pastilles non irradiées

Date :	08/03/2020	Heure :	10:46
T=20°C			
Jour	τ (%)	m_0 (g)	m_1 (g)
1	-0,15655	0,05749	0,0574
2	0,26846	0,07450	0,0747
3	0,04185	0,07168	0,07171
4	-0,08210	0,08526	0,08519
5	-0,04407	0,06808	0,06805
6	-0,04989	0,10023	0,10018
7	-0,40380	0,09163	0,09126
8	-0,47186	0,05722	0,05695
9	-0,18665	0,06429	0,06417
10	0,04941	0,10119	0,10124
11	0,23348	0,08566	0,08586
12	0,01758	0,11377	0,11379

Tableau 2 : Résultats des essais de migration dans l'eau à 4°C des pastilles non irradiées

Date :	08/03/2020	Heure :	10:50
T=4°C			
Jour	τ (%)	m_0 (g)	m_1 (g)
1	-0,04153	0,09632	0,09628
2	-0,16750	0,0597	0,0596
3	-0,08316	0,08418	0,08411
4	-0,13680	0,06579	0,0657
5	-0,03012	0,0664	0,06638
6	0,09896	0,11116	0,11127
7	0,02598	0,11549	0,11552
8	0,03676	0,1088	0,10884
9	0,56527	0,05661	0,05693
10	-0,05451	0,09172	0,09167
11	0,01017	0,09835	0,09836
12	-0,90505	0,06298	0,06241

Tableau 3 : Résultats des essais de migration dans l'eau à 20°C des pastilles irradiées à 50 KGy

Date :	11/03/2020	Heure :	11:20
T=20°C			
Jour	τ (%)	m_0 (g)	m_1 (g)
1	0,64380	0,08388	0,08442
2	0,06960	0,07181	0,07186
3	0,09200	0,1087	0,1088
4	-0,33100	0,07855	0,07829
5	-0,04310	0,11601	0,11596
6	-0,50480	0,06339	0,06307
7	0,66830	0,11522	0,11599
8	-0,02990	0,10028	0,10025
9	-16,1722	0,08966	0,07516
10	-12,4787	0,11147	0,09756
11	-21,3848	0,12551	0,09867
12	-32,4494	0,09239	0,06241

Tableau 4 : Résultats des essais de migration dans l'eau à 4°C des pastilles irradiées à 50 KGy

Date :	11/03/2020	Heure :	11:26
T=4°C			
Jour	τ (%)	m_0 (g)	m_1 (g)
1	-0,0674	0,05936	0,05932
2	0,0645	0,06198	0,06202
3	-0,0520	0,09607	0,09602
4	0,1374	0,06549	0,06558
5	-0,0802	0,09978	0,0997
6	-0,0834	0,09598	0,0959
7	2,9824	0,09489	0,09772
8	-6,2799	0,0586	0,05492
9	16,6382	0,05848	0,06821
10	-4,3436	0,12294	0,1176
11	8,6659	0,0847	0,09204
12	42,7365	0,08763	0,12508

Spectres infrarouges à transformée de Fourier des pastilles non irradiées et irradiées à 20°C et 4°C

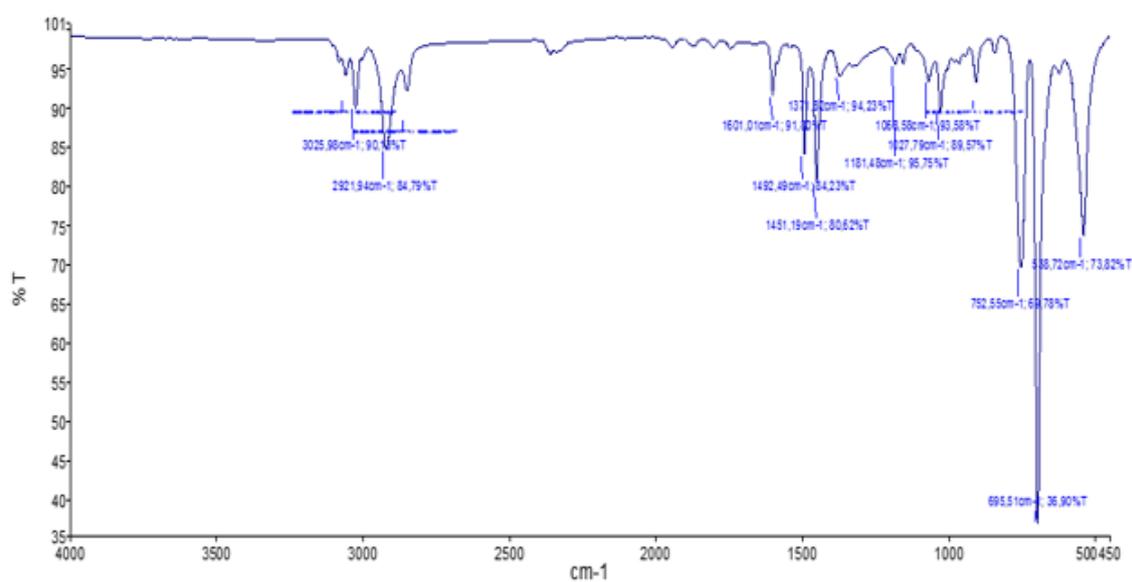


Figure 1 : Spectre infrarouge à transformée de fourrier de l'échantillon non irradié prélevé au 6^{ième} jour pour T=20°C

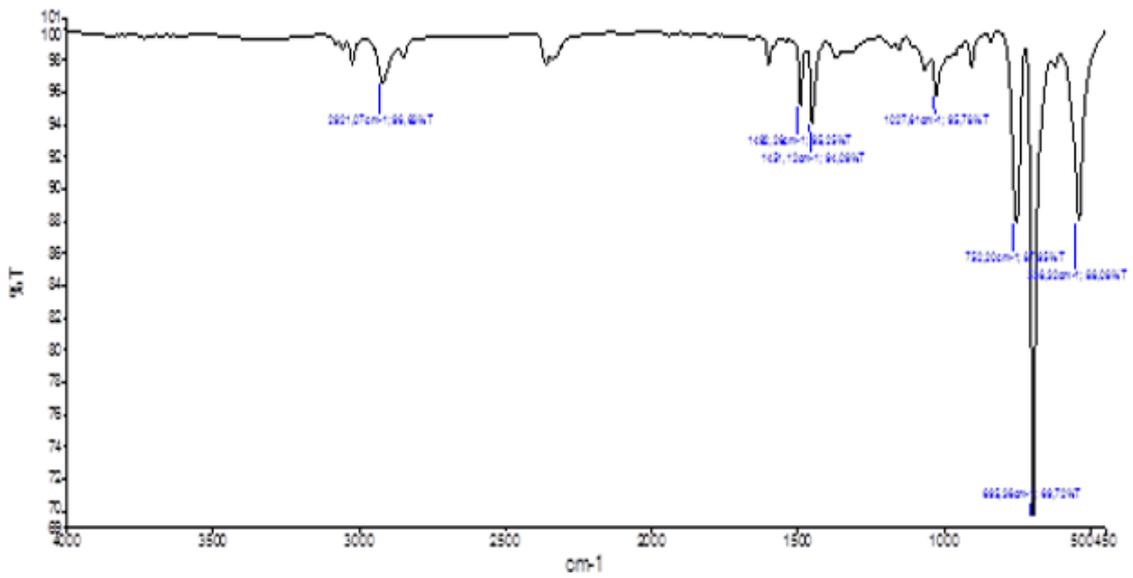


Figure 2 : Spectre infrarouge à transformée de fourrier de l'échantillon non irradié prélevé au 6^{ième} jour pour T=4°C

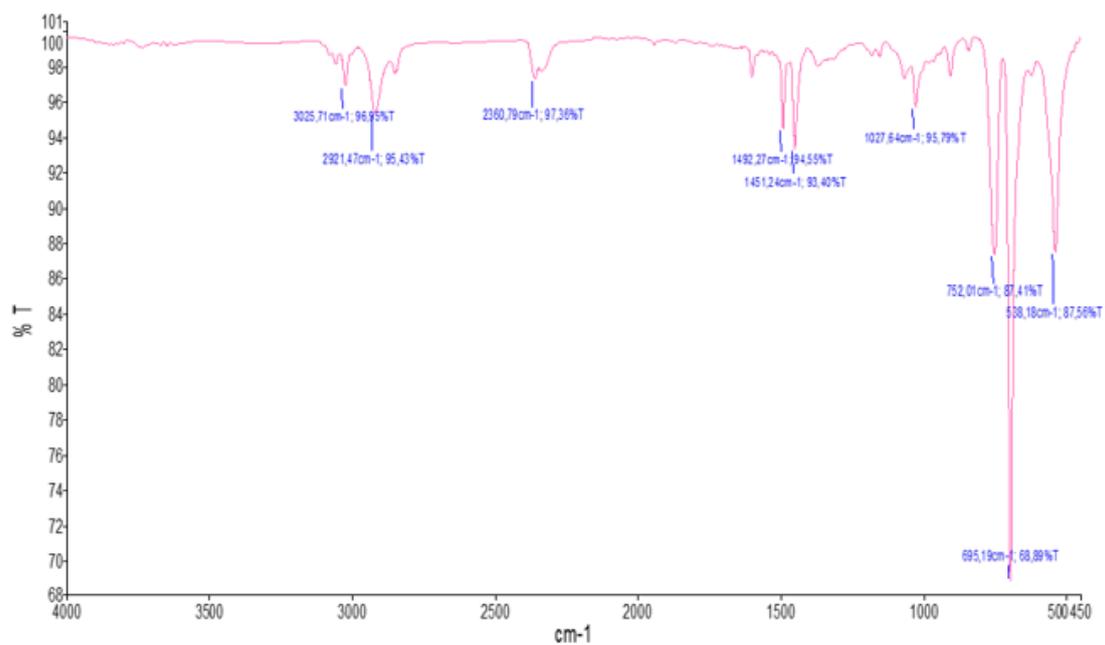


Figure 3 : Spectre infrarouge à transformée de fourrier de l'échantillon non irradié prélevé au 12^{ième} jour pour T=4°C

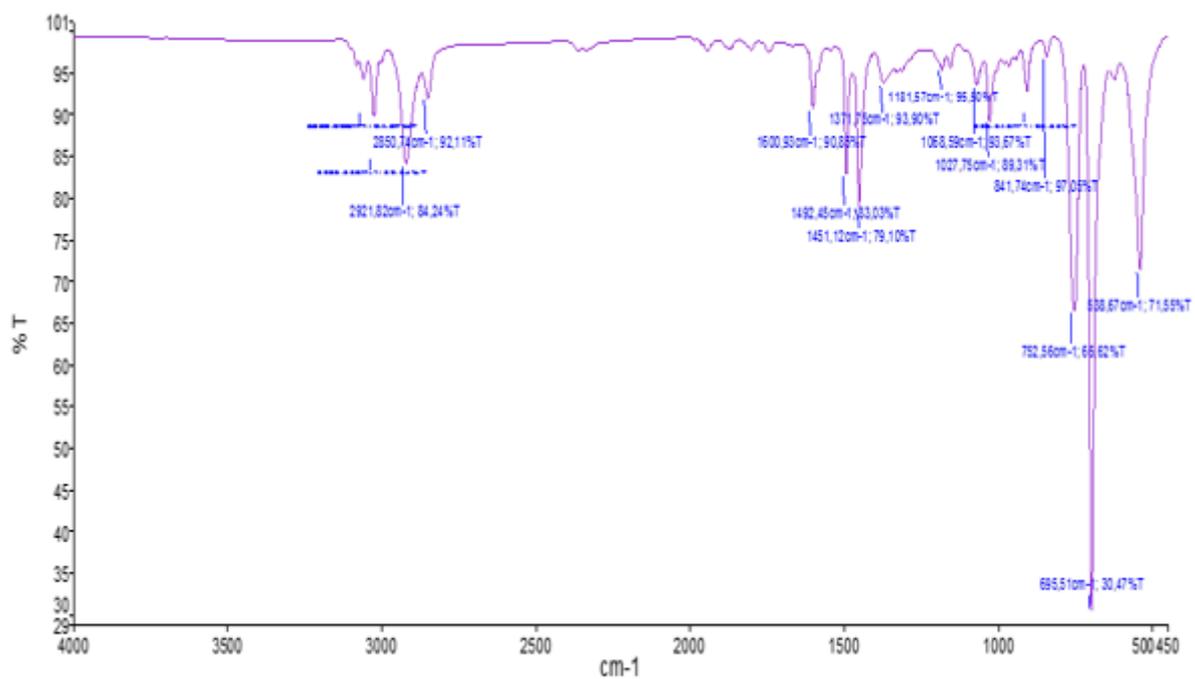


Figure 4 : Spectre infrarouge à transformée de fourrier de l'échantillon témoin irradié à 50 KGy.

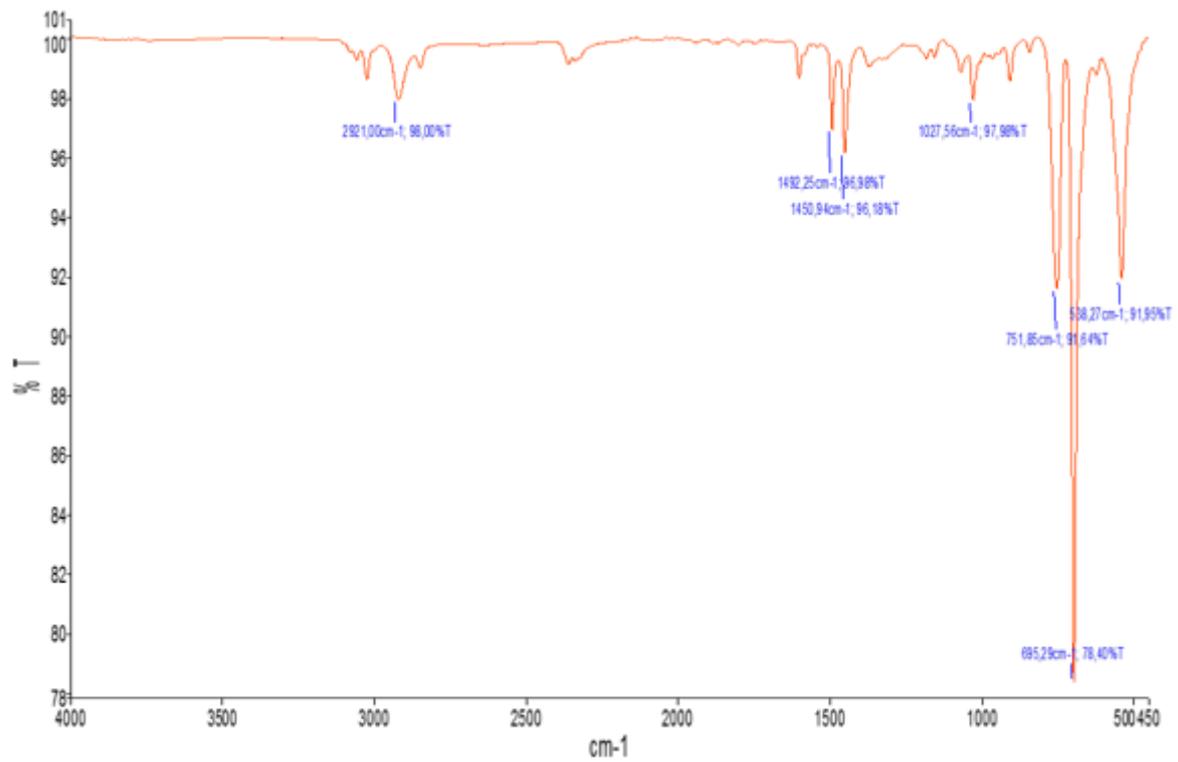


Figure 5 : Spectre infrarouge à transformée de fourrier de l'échantillon irradiée à 50 kGy prélevé au 6^{ème} jour pour T=4°C.

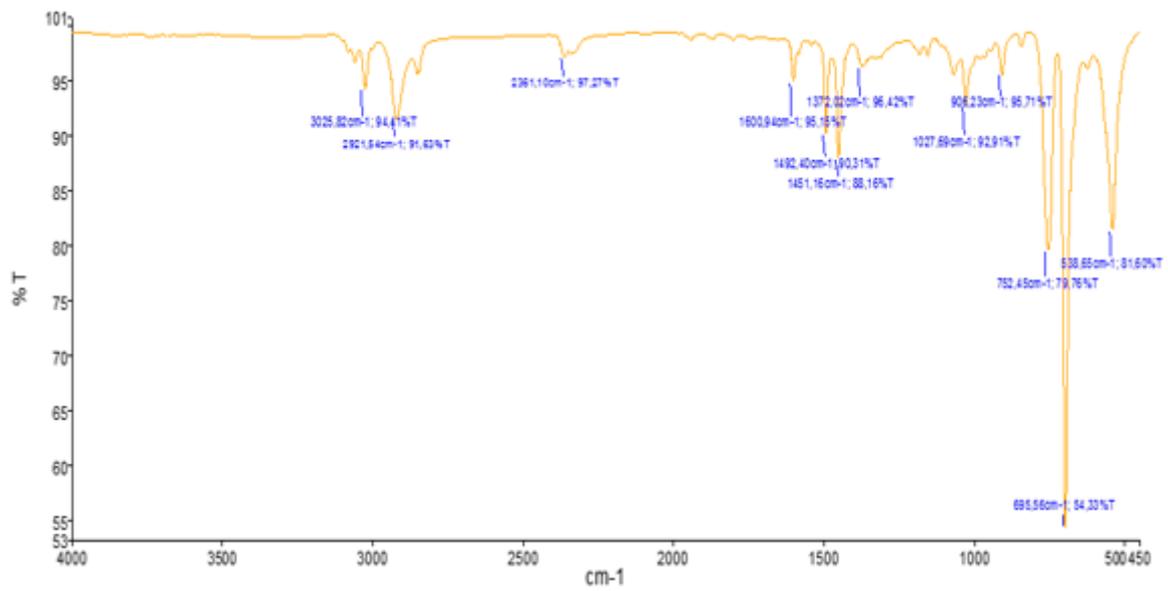


Figure 6 : Spectre infrarouge à transformée de fourier de l'échantillon irradiée à 50 kGy prélevé au 6^{ième} jour pour T=20°C.

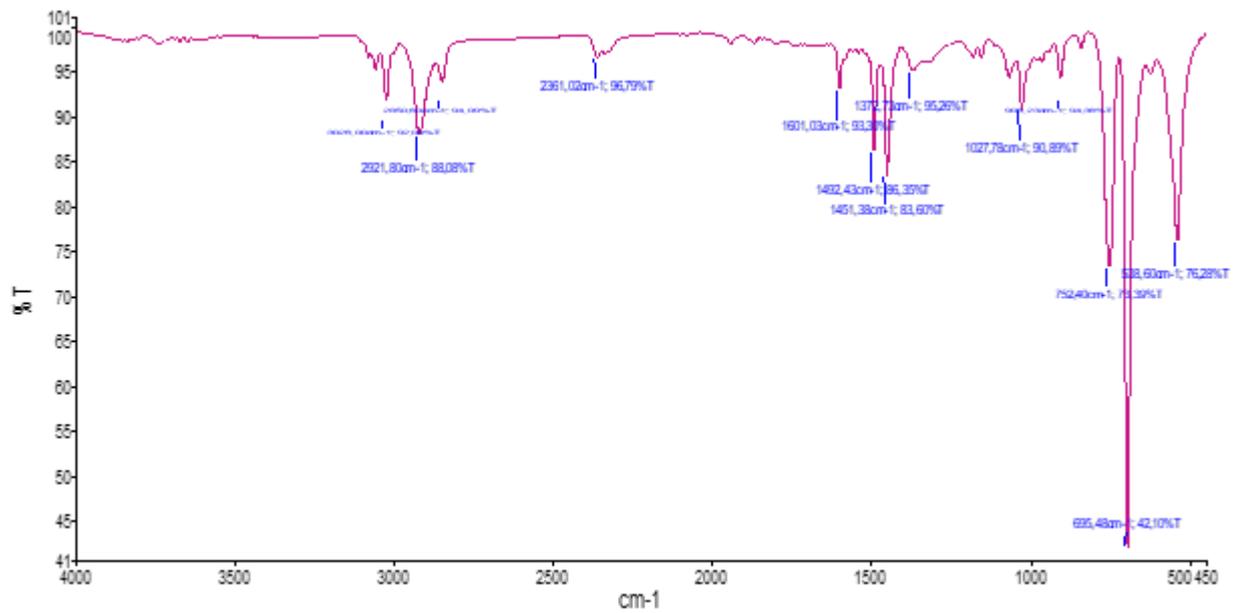


Figure 7 : Spectre infrarouge à transformée de fourrier de l'échantillon irradiée à 50 kGy prélevé au 12^{ième} jour pour T=20°C.