

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de
l'Environnement (LSTE)

Thèse de Doctorat en Sciences

Spécialité : Génie de l'Environnement

Présentée par : Mr BALOUL Hakim

Thème

**Etude de la contamination des aliments/simulants gras
par les constituants de leurs emballages plastiques**

Soutenue le : 04/12/2018 Devant le Jury composé de :

Mr R. KERBACHI	Professeur	ENP	Président
Mme N.BELHANECHÉ	Professeur	ENP	Rapporteur
Mr R.MAHMOUD	Professeur	EMP	Examineur
Mr A.CHERGUI	Professeur	ENP	Examineur
Mr A.R. YEDDOU	Professeur	UMBB	Examineur
Mr K.LOUHAB	Professeur	UMBB	Examineur
Mr B.TIDJET	Ingénieur	CEVITAL	Invité

Année : 2018

Ecole Nationale Polytechnique

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

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de
l'Environnement (LSTE)

Thèse de Doctorat en Sciences

Spécialité : Génie de l'Environnement

Présentée par : Mr BALOUL Hakim

Thème

**Etude de la contamination des aliments/simulants gras
par les constituants de leurs emballages plastiques**

Soutenue le : 04/12/2018 Devant le Jury composé de :

Mr R. KERBACHI	Professeur	ENP	Président
Mme N.BELHANECHÉ	Professeur	ENP	Rapporteur
Mr R.MAHMOUD	Professeur	EMP	Examineur
Mr A.CHERGUI	Professeur	ENP	Examineur
Mr A.R. YEDDOU	Professeur	UMBB	Examineur
Mr K.LOUHAB	Professeur	UMBB	Examineur
Mr B.TIDJET	Ingénieur	CEVITAL	Invité

Année : 2018

Ecole Nationale Polytechnique

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

الخلاصة:

وكان الغرض من هذه الدراسة هو دراسة التفاعلات حاوية / المحتوى في حالة تغليف المواد الغذائية في PP (أحواض السمن)، PET (زجاجات زيت عباد الشمس)، وكذلك HDPE (قبعات زجاجة). ولهذه الغاية، أجريت اختبارات الهجرة النظر في اثنين من درجات الحرارة (20 و 40 °C) واثنين من بيئات المحاكاة (زيت الزيتون وزيت عباد الشمس). وقد تم دراسة الظواهر التفاعل على أساس تطور معدل الشامل للتغيير مع الوقت والعينات باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والمسح الضوئي المجهر الإلكتروني (SEM)، و اللوني للغاز مطياف الكتلة (GC-MS) وعالية الأداء اللوني السائل (HPLC)، واقتران الاستقرار مطياف الكتلة البلازما (ICP-MS) أظهرت النتائج وجود ظاهرتين: المضافات الهجرة الامتصاص من المحاكاة. هي أكثر وضوحا الظواهر في 40 درجة مئوية. وبالإضافة إلى ذلك، حددت تحليل HPLC وجود Irganox 1010 و Irgafos 168 و Irganox 1076 كما المضادة للأكسدة في عينات PP و PET لتحقيق الدراسة الحركية للهجرة Irganox 1010 في PP و PET. في حالة اثنين من الحزم (PP و PET)، أعطت الاختبارات الهجرة الكلية في منشط البديل (95% من الإيثانول وايزو أوكتان) القيم بما يتفق مع الأنظمة الأوروبية على تغليف المواد الغذائية.

كلمات البحث:

PP، PET، HDPE والسمن وزيت الطهي، والهجرة، الامتصاص، Irganox 1076، Irganox 1010، Irgafos 168، FTIR، الطيفي، AAS، ICP-MS، GC-MS، HPLC، SEM.

Summary:

The aim of this work is to study the container / content interactions in the case of food packaging made of PP (margarine trays), PET (bottles of sunflower oil) and HDPE (bottle caps). For this purpose, migration tests were carried out considering two temperatures (20 and 40°C) and two simulating media (olive oil and sunflower oil). The interaction phenomena were studied based on the evolution of the mass variation rate of the samples over time and using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) and high performance liquid chromatography (HPLC), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) The results showed the presence of two phenomena: migration of additives and sorption of simulants; the phenomena being more pronounced at 40 °C. In addition, HPLC analysis identified the presence of Irganox 1010 and Irgafos 168 and Irganox 1076 as antioxidants in the PP and PET samples to perform a kinetic study of Irganox migration. 1010 in the PP and the PET. In the case of both packaging (PP and PET), the global migration tests carried out in two substitute simulants (95% ethanol and isooctane) gave values in accordance with the European regulation on food packaging.

Keywords: PP, PET, HDPE, margarine, food oil, migration, sorption, Irganox 1076, Irganox 1010, Irgafos 168, FTIR spectroscopy, SAA, ICP-MS, GC-MS, HPLC, SEM.

Résumé:

Le but de ce travail est d'étudier les interactions contenant/contenu dans le cas des emballages alimentaires en PP (barquettes de margarine), en PET (bouteilles d'huile de tournesol) ainsi qu'en PEHD (bouchons des bouteilles). A cet effet, des essais de migration ont été effectués en considérant deux températures (20 et 40°C) et deux milieux simulateurs (huile d'olive et huile de tournesol). Les phénomènes d'interaction ont été étudiés en se basant sur l'évolution du taux de variation de masse des échantillons avec le temps et en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) et la chromatographie liquide haute performance (HPLC), La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) Les résultats ont montré la présence de deux phénomènes : migration des additifs et sorption des simulants ; les phénomènes étant plus prononcés à 40°C. De plus, l'analyse HPLC a permis d'identifier la présence d'Irganox 1010 et d'Irgafos 168 et l'Irganox 1076 comme antioxydants dans les échantillons de PP et de PET de réaliser une étude cinétique de la migration de l'Irganox 1010 dans le PP et le PET. Dans le cas des deux emballages (PP et PET), les tests de migration globale effectués dans deux simulants de substitution (éthanol 95 % et isooctane) ont donné des valeurs conformes à la réglementation européenne concernant les emballages alimentaires.

Mots-clés: PP, PET, PEHD, margarine, huile alimentaire, migration, sorption, Irganox 1076, Irganox 1010, Irgafos 168, spectroscopie FTIR, SAA, ICP-MS, CG-SM, HPLC, MEB.

DEDICACES

C'est grâce à dieu que j'ai pu réaliser ce travail

Je dédie ce travail :

À mes chers parents qui m'ont tant soutenu dans ce travail, à ma mère qui a toujours été d'un grand soutien dans mes études, et à la mémoire de mon père qui nous a toujours inculqué l'importance du sérieux, de l'effort et de l'honnêteté.

À ma chère épouse Malika qui m'a toujours encouragé, et à mes deux enfants Khadidja et Ahmed Hocine

À mes frères Zaher, Chaaban, Réda, Mehdi et Sofiane à leurs épouses et leurs enfants .

À mes oncles et tantes ainsi qu'à leurs familles.

À mes amis Djillali, Yacine, Hammouche, Mourad, Djamel, Youcef, Rabah, Mahmoud, Said, Sofiane, Nacer, Malik, Nedir,

Nasserddine et les défunts Omar et Chafik

À mes deux amis de la bibliothèque de l'ENP Krime et Salah.

À tous mes collègues de l'UMBB.

Remerciements

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude au Professeur N. BELHANECHÉ de l'Ecole Nationale Polytechnique, d'Alger qui m'a guidé tout le long de ce travail. Pour sa grande gentillesse son grand dévouement pour faciliter la réalisation de mes travaux. Merci mon professeur pour l'aide que j'ai trouvée auprès de vous. Puissiez-vous trouver ici le témoignage de mon respect et de ma grande affection.

Je remercie monsieur R. KERBACHI, Professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner mon travail.

Je remercie Monsieur R. MAHMOUD professeur à l'EMP pour avoir accepté d'être membre de mon jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner mon travail.

Je remercie Monsieur CHERGUI Abdelmalek professeur à l'ENP pour avoir accepté d'être membre de mon jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner mon travail.

Je remercie Monsieur YEDDOU Ahmed Reda professeur à l'UMBB pour avoir accepté d'être membre de mon jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner mon travail.

Je remercie Monsieur LOUHAB Krim professeur à l'UMBB pour avoir accepté d'être membre de mon jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner mon travail.

Je remercie Monsieur TIDJET Boubeckeur ingénieur à CEVITAL pour avoir accepté d'assister à ma soutenance.

Je tiens à remercier Mme Raquel Sendon responsable du laboratoire nutrition et bromatologie au niveau de l'université de Saint Jacques de Compostelle et à toute son équipe pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir permis d'effectuer les analyses CG/SM, HPLC, et les tests de migration globale et de leur excellent accueil lors de mon séjour au niveau du laboratoire.

Je tiens à remercier le commissaire BOUCHEKAL de la police scientifique pour m'avoir permis de réaliser les analyses FTIR durant plusieurs années au sein du laboratoire de la police scientifique

Je tiens à remercier, Mme BELHOUS du CRNA pour m'avoir permis de réaliser un nombre important d'analyses au niveau de leur centre.

Je remercie Messieurs ALIM et NAIT BOUDA du CDTA, pour m'avoir aidé à effectuer mes analyses MEB au sein de leur organisme.

Je tiens à remercier Melle IKERMOUD et Melle TOUATI qui m'ont aidé à réaliser des analyses SAA et FTIR.

Liste des Abréviations

AcCN : Acétonitrile.

ATR: Réflexion totale atténuée.

CE : Commission Européenne.

CEE : Communauté Économique Européenne.

CEN : Comité Européen de Normalisation.

CG/SM : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

D : Coefficient de diffusion.

DJT : Dose Journalière Tolérable.

HOB Huile d'olive brut

HT Huile de tournesol

HPLC : Chromatographie liquide à haute pression

ICP/MS : La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

IRTF Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

LMG: Limite de Migration Globale.

LMS: Limite de Migration Spécifique.

MEB : Microscopie à Balayage Electronique

MeOH: Méthanol.

NIAS: Non-intentionally added substances.

PEHD: Polyéthylène Haute Densité.

PET : Polyéthylène téréphtalates

PP : Polypropylène

QM : Concentration maximale dans le matériau

QMA : Concentration maximale par unité de surface

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique

Liste des schémas :

Schéma I.1 : Formule chimique du PP	11
Schéma I.2 : Structure du polyéthylène téréphtalate	12
Schéma I.3 : Structure du polyéthylène	15

Liste des figures :

Figure I.2 : Principales interactions contenu/contenant	6
Figure II.1: Barquette de margarine (Matina)	18
Figure II.2: Bouteille d'huile de tournesol (Elio).	18
Figure II.3: Schéma représentatif de la cellule de migration	20
Figure II.4: Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.	20
Figure II.5: Test de migration globale des barquettes Matina	23
Figure II.6 : Test de migration globale des bouteilles en PET	24
Figure III.1 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes dans l'huile d'olive brute (HOB) avec et sans colorants en fonction du temps	25
Figure III.2 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes dans l'huile de tournesol avec et sans colorants en fonction du temps	26
Figure III.3 : Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants dans l'huile d'olive.	27
Figure III.4 : Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants dans le cas de l'huile de tournesol.	27
Figure III.5 : Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de masse des éprouvettes sans colorants (40°C)	28
Figure III.6 : Variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive en fonction du temps.	29
Figure III.7 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile de tournesol au contact des pastilles en PP sans colorant.	30
Figure III.8 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive au contact des pastilles de PP avec colorant.	30
Figure III.9 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive au contact des pastilles de PP sans colorant.	31
Figure III.10 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive et de l'huile de tournesol au contact des pastilles de PP sans colorant.	31
Figure III.11: Spectre infrarouge de l'échantillon PP.	33
Figure III.12: Spectres infrarouges d'échantillons de PP, après contact avec l'huile d'olive à 40 °C pour différents temps de contact en jours.	33
Figure III.13: Variation des rapports d'absorbance du groupe carbonyle en fonction du temps dans le cas d'échantillons PP, après contact avec l'huile d'olive.	34
Figure III.14 : Variation des rapports d'absorbance du groupe éther dans le cas d'échantillons PP après contact avec l'huile d'olive.	35
Figure III.15 : Variation de la concentration résiduelle des métaux (Ca et Mg) dans le cas des pastilles de PP sans colorant ayant été en contact avec l'huile d'olive 40°C.	36
Figure III.16: Morphologie du PP: (a) avant contact avec l'huile d'olive; (b) après un contact avec l'huile d'olive à 20°C; (c) après contact avec de l'huile d'olive à 40°C.	38
Figure III.17 : Chromatogramme du méthanol (A) et du PP, après extraction dans le méthanol à 70 °C (B)	39
Figure III.18 : Chromatogramme du méthanol (A) et du PP, après extraction dans le	40

méthanol à 40 °C (B)	
Figure III.19 : Chromatogramme de l'ACN (A) et du PP, après extraction dans l'ACN à 70°C (B)	41
Figure III.20 : Chromatogramme du PP, après extraction dans l'acétonitrile à 70°C (A) et à 40 °C (B)	42
Figure III.21 : Chromatogramme de l'hexane (A) et du PP qui a subi une extraction dans le THF puis solubilisé dans l'hexane (B)	44
Figure III.22 : Structure chimique (A) Irganox 1010 (B) Irganox 1076 (C) Irgafos 168	45
Figure III.23 : Chromatogramme HPLC de l'extrait d'emballage en polypropylène avant le contact avec l'huile d'olive (absorbance à 280 nm).	45
Figure III.24 : Cinétique de migration de l'Irganox 1010 dans l'huile d'olive	46
Figure III.25 : Structure chimique de l'Irgafos 168	47
Figure III.26 : Chromatogramme HPLC de 5 mg/L d'Irgafos 168 dans l'éthanol (absorbance à 280 nm).	48
Figure IV.1 : Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PET mises en contact avec l'huile de tournesol.	50
Figure IV.2 : Influence de la température sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de PET mises en contact avec l'huile de tournesol	51
Figure IV.3 : Spectre infrarouge de la pastille de PET témoin [23]	53
Figure IV.4 : Zoom sur les fonctions étudiées du spectre infrarouge de la pastille du PET témoin [23]	53
Figure IV.5 : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C	54
Figure IV.6 : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C	55
Figure IV.7 : Evolution du rapport d'absorbances A1074/ A1409 (C-O), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive	55
Figure IV.8 : Evolution du rapport d'absorbances A1475/ A1409 (CH ₂), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive	56
Figure IV.9 : Evolution du rapport d'absorbances A1725/ A1409 (C=O), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive	56
Figure IV.10 : Evolution du rapport d'absorbances A2971/ A1409 (OH), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive	56
Figure IV.11 : Evolution du rapport d'absorbances A3054/ A1409 (CH), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive	57
Figure IV.12 : Evolution du rapport d'absorbances A3639/ A1409 (OH), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive	57
Figure IV.13 : Morphologie des films de PET après contact avec l'huile d'olive pendant 11 jours.	61
Figure IV.14 : Chromatogramme du méthanol (A) et du PET, après extraction dans le méthanol à 70 °C (B)	62
Figure IV.15 : Chromatogramme du méthanol (A) et du PET, après extraction dans le méthanol à 40 °C (B)	63
Figure IV.16 : Chromatogramme de l'ACN (A) et du PET, après extraction dans l'ACN à 70 °C (B)	64
Figure IV.17 : Chromatogramme de l'ACN (A) et du PET, après extraction dans l'ACN à 70 °C (B)	65

Figure IV.18: Chromatogramme HPLC de l'extrait d'emballage en polyéthylène téréphtalate avant le contact avec l'huile d'olive.	66
Figure IV.19: Cinétique de migration de l'Irganox 1010 dans l'huile d'olive.	67
Figure IV.20: Chromatogramme HPLC de l'extrait d'emballage en polyethylene terephtalte avant le contact avec l'huile d'olive (Irgafos 168 oxydé)	68
Figure IV.21 : Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PEHD mises en contact avec l'huile de tournesol.	69
Figure IV.22 : Influence de la température sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de PEHD mises en contact avec l'huile de tournesol	70
Figure IV.23 : Spectre infrarouge de PEHD	
Figure IV.24 : Zones zoomées du Spectre infrarouge du PEHD	71
Figure IV.25 : Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant différents temps en jours à 40°C.	72
Figure IV.26 : Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant différents temps en jours à 20°C.	73
Figure IV.27 : Rapport d'absorbance A 2917/1465	73
Figure IV.28 : Rapport d'absorbance A 2850/1465	74
Figure IV.29 : Morphologie des films de PEHD, après contact avec l'huile de tournesol.	76

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Utilisation des additifs dans les principaux Polymères	4
Tableau I.2 : Les simulateurs d'aliments	9
Tableau I.3 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires	9
Tableau I.4 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires	10
Tableau I.5 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE)[25].	11
Tableau I.6 : Migrants potentiels des emballages alimentaires en PP	12
Tableau II.1 : Composition en acides gras (%)	19
Tableau III.1 : Principales bandes caractéristiques	32
Tableau III.2 : Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive.	33
Tableau III.3 : Teneurs résiduelles en métaux dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol.	37
Tableau III.4 : les principaux composés identifiés par CG-SM dans le PP après son extraction dans le méthanol.	40
Tableau III.5 : les principaux composés identifiés par CG-SM dans le PP après son extraction dans l'AcCN	43
Tableau III.6 : les principaux composés identifiés par CG-SM dans le PP qui a subi une extraction dans le THF puis solubilisé dans l'hexane.	44
Tableau III.7 : Résultats du test de migration globale de la barquette Matina en PP dans les deux milieux simulateurs (éthanol 95 % et l'isooctane).	48
Tableau IV.1 : Variation de l'acidité de l'huile de tournesol	52
Tableau IV.2: Principales bandes caractéristiques	54
Tableau IV.3 : Teneurs en métaux de milieu simulateur et des polymères utilisés.	58
Tableau IV.4 : Teneurs en métaux dans le PET à 40°C.	58
Tableau IV.5 : la teneur en métaux dans PET à 20°C.	59
Tableau IV.6 : La teneur du PET en métaux lourds.	59
Tableau IV.7 : Teneurs du Sb dans le PET	60
Tableau IV.8 : Résultats du test de migration globale de la bouteille Elio en PET dans les deux milieux simulateurs (éthanol 95 % et l'isooctane).	68
Tableau IV.9 : Variation de l'acidité de l'huile de tournesol	70
Tableau.IV.10 : Bandes caractéristiques du spectre du PEHD	72
Tableau IV.11 : Teneurs en métaux dans l'huile de tournesol et dans le PEHD.	74
Tableau IV.12 : Teneur résiduelles en métaux dans le PEHD à 40°C.	75
Tableau IV.13 : Teneur résiduelles en métaux dans le PEHD à 20°C.	75

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des schémas

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale 14

Chapitre I : Rappels bibliographiques 16

I.1. Les emballages alimentaires 16

1.1.1. Définition et rôle 16

1.1.2. Les différents matériaux d'emballage 16

1.1.3. Les emballages plastiques 16

1.1.4. Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques 16

I.2. Les interactions contenant/contenu dans l'emballage plastique 17

I.3. Les Paramètres influençant les migrations d'additifs 17

I.3.1. Les Conditions de contact 17

I.3.2. La nature et l'état du polymère 17

1.3.2.1. Influence de la microstructure du polymère 17

I.3.3. La nature de l'aliment emballé 17

I.4. La réglementation dans le domaine des emballages alimentaires 20

I.4.1 La réglementation algérienne 20

I.4.2. La réglementation européenne sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques 21

I.5. Evaluation de la migration 21

I.5.1. Essai de migration 21

I.5.2. Milieu d'essai (simulateur) 21

1.5.3. Les conditions de contacts 22

I.5.4. Les limites de migration 23

I.5.4.1. Limite de migration globale (LMG) 23

I.5.4.2. Limite de migration spécifique (LMS) 23

I.5.4.3. La quantité maximale dans le matériau d'emballage (QM) 23

I.5.4.4. La quantité maximale par unité d'emballage (QMA) 24

I.6. Les polymères constitutifs des emballages plastiques étudiés 24

I.6.1 .Polypropylène 24

I.6.1.1. Applications 24

I.6.1.2. Principaux migrants et produits de dégradation 24

I.6.2 Polyéthylène téréphtalate 24

I.6.2.1. Applications du PET 26

I.6.2.2. Dégradation et vieillissement du PET: 26

a. La dégradation hydrolytique 26

b. La dégradation thermo-oxydative 26

c. La dégradation thermique 27

I.6.3. Polyéthylène haute densité 27

a) Le polyéthylène basse densité PEBD 27

b) Le polyéthylène haute densité PEHD 27

I.6.3.1. Applications du PEHD 27

I.7. Les corps gras	28
I.7.1 L'huile de tournesol	28
I.7.1.1. Caractéristiques chimiques	28
I.7.1.2. Oxydation des corps gras	28
I.7.1.3 Conditionnement de l'huile	29
I.7.2. L'huile d'olive	29
I.7.3. Margarine et composition	29
Chapitre II- Produits et Méthodologie expérimentale	31
II.1 Produits utilisés	31
II.1.1 Emballages de margarine Matina :	31
II.1.2 Bouteilles d'huile Elio	31
II.1.3. Huile d'olive	32
II.1.4. Huile de tournesol	32
II.2. Mode opératoire des essais de migration	32
II.3. Méthodes d'analyses de la migration	33
II.3.1. Mesure du taux de variation de masse	33
II.3.2. Microscopie à Balayage Electronique (MEB)	34
II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	34
II.3.4 La spectroscopie d'absorption atomique (SAA).	35
II.3.5 Analyse de l'antimoine présent dans le PET par ICP/MS	35
II.3.6 Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM)	35
II.3.7 Analyse HPLC	35
II.3.8 Test de migration globale	35
Chapitre III-Résultats et discussions : Etude des interactions contenant/contenu dans le cas des barquettes de margarine de marque Matina	38
III.1. Evolution du taux de variation de masse	38
III.1.1. Effet de la température sur le taux de variation de masse	40
III.1.2. Effet du milieu simulateur	41
III.1.3. Evolution de l'indice de peroxyde	41
III.1.4 Effet de la température	42
III.1.5 Effet du milieu simulateur	44
III.2. Analyse IRTF	45
III.3. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique	48
III.4 Analyses MEB	50
III.5 Analyse des échantillons par CG-SM	51
a) Extraction par le méthanol	51
b) Extraction par l'Acétonitrile (ACN)	54
c) Extraction par le THF à 40 °C pendant 48 heures puis solubilisation dans l'hexane	56
III.6 Analyse HPLC	58
III.6.1 Identification des antioxydants	58
III.6.2 Étude de la migration de l'Irganox 1010	59
III.6.3 Étude de la migration de l'Irganox 1076	59

III.6.4 Etude de la migration d'IRGAFOS 168	60
III.7. Test de migration globale	60
III.8. Conclusion	61
Chapitre IV-Résultats et discussions	61
IV.1 Cas des bouteilles d'huile Elio en PET	61
IV.1.1 Evolution du taux de variation de masse	63
IV.1.1.1 Effet de la température .	63
IV.1.2 Evolution des propriétés de l'huile de tournesol	63
IV.1.2.1 Evolution de l'indice de peroxyde	63
IV.1.2.1.1 Effet de la température	64
IV.1.2.2 Evolution de l'indice d'acide	65
IV.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge	65
IV.1.3.1. Analyse du spectre infrarouge du PET témoin	65
IV.1.3.2 Analyse des spectres des films du PET après contact avec l'huile d'olive	67
IV.1.4 Analyse par spectroscopie d'absorption atomique	71
IV.1.4.1 Détermination de la teneur en métaux des polymères et l'huile de tournesol témoins	71
IV.1.4.2 Détermination de la teneur en métaux après les essais à 40°C	71
IV.1.4.3 Détermination de la teneur en métaux après les essais à 20°C	71
IV.1.4.4 Suivi de métaux lourds toxiques	72
IV.1.4.5 Détermination de l'antimoine par ICP-MS	72
IV.1.5 Caractérisation par microscopie à balayage électronique	73
IV.1.6 Analyse des échantillons par CG-SM	75
a) Extraction par le méthanol	75
b) Extraction par l'acétonitrile	77
IV.1.7 Analyse des antioxydants par HPLC	79
IV.1.7.1 Identification des antioxydants	79
IV.1.7.2 Étude de la migration de l'Irganox 1010	79
IV.1.7.3 Étude de la migration de l'Irganox 1076	80
IV.1.7.4 Etude de la migration d'IRGAFOS 168	80
IV.1.8 Test de migration globale	81
IV.2 Cas des bouchons en PEHD	82
IV.2.1 Evolution du taux de variation de masse	82
IV.2.2 Evolution des propriétés de l'huile de tournesol	82
IV.2.2.1 Evolution de l'indice de peroxyde	82
IV.2.2.2 Evolution de l'indice d'acide	83
IV.2.3 Analyse par spectroscopie IRTF	84
IV.2.3.1 Analyse du spectre du film de PEHD témoin	84
IV.2.3.2 Analyse des spectres des films de PEHD après contact avec l'huile de tournesol	85
IV.2.4 Analyse par la spectroscopie d'absorption atomique	87
IV.2.4.1 Détermination de la teneur en métaux du PEHD et l'huile de tournesol témoins	87

IV.2.4.2 Détermination de la teneur en métaux à 40°C	87
IV.2.4.3 Détermination de la teneur en métaux à 20°C	88
IV.2.5 Analyse par microscope électronique à balayage	89
IV.3 Conclusion	90
Conclusion générale	92
Références bibliographiques	94

Introduction générale

Les matériaux d'emballage doivent vendre ce qu'ils protègent et protéger ce qu'ils vendent, en constituant une barrière inerte entre l'aliment et l'environnement extérieur. Cependant, de nombreuses substances involontairement ou volontairement incorporées dans les emballages sont susceptibles de migrer vers l'aliment affectant ainsi les propriétés mécaniques du plastique et entraînant des modifications des denrées alimentaires les rendant nocives pour la santé dans certaines circonstances.

Ces dernières années, 65 % des aliments transformés sont en contact avec des emballages de la famille des thermoplastiques [1]. Parce que ces matériaux contiennent divers additifs (antioxydants, plastifiants, colorants, catalyseurs, charges, agents antistatiques, lubrifiants ...) et que ces substances ne sont pas liées de manière covalente aux chaînes polymères, elles peuvent présenter un risque de contamination alimentaire. Le risque est d'autant plus grand que la plupart des aliments sont en contact avec ces matériaux [1-3].

Les migrants peuvent soit modifier les caractéristiques organoleptiques de l'aliment, soit provoquer des effets toxicologiques [4]. Parmi les polymères d'emballages alimentaires, le polypropylène (PP) le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène haute densité (PEHD) sont largement utilisés dans l'emballage des produits gras et laitiers. Leurs principales propriétés sont une haute résistance à la chaleur et à la plupart des agents chimiques, ce qui fait d'eux des polymères intéressants [5-10].

Le but de ce travail est d'étudier les interactions susceptibles de se produire dans le cas des barquettes de margarine en PP, des bouteilles d'huile de marque Elio et des bouchons en PEHD, de déterminer l'effet de la température et du temps de contact, d'analyser les espèces migrantes ainsi que l'identification des antioxydants présents dans ces emballages.

Les simulants alimentaires choisis (huile d'olive et huile de tournesol) sont en concordance avec les précédentes directives de l'UE et avec la dernière modification publiée du règlement 10/2011 (règlement de la Commission 2016/1416).

Il est à noter qu'en Algérie la réglementation est pauvre dans ce domaine, ce qui rend l'intérêt de ce type d'études primordial car il touche directement à la santé de millions de consommateurs, à cause du risque que présente la migration de composés qui peuvent être soit toxiques, soit altérer les caractéristiques organoleptiques des produits emballés.

Des essais ont été effectués à 20 et à 40°C pendant 12 jours. Le taux de variation de masse avec le temps a été étudié. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour identifier la nature des espèces migrantes et pour effectuer une analyse qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie de la surface avant et après contact avec les simulants. Une analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) (avec détecteur à barrette de

Introduction générale

diodes (DAD)) a été réalisée afin d'identifier les antioxydants présents dans l'emballage en PP et de quantifier leurs niveaux de migration. Une analyse CG/SM a été effectuée pour identifier d'éventuels migrants (additifs, NIAS ou produits de dégradation).

L'ICP-MS a été aussi utilisé afin d'identifier et de quantifier la teneur du PET en antimoine qui est généralement incorporé comme catalyseur lors de la fabrication de ce polymère.

Une étude de migration globale a été effectuée afin d'évaluer la compatibilité alimentaire dans le cas des barquettes de margarine et des bouteilles contenant l'huile de tournesol, par rapport à la réglementation européenne concernant les emballages alimentaires.

Ce présent mémoire est composé de quatre chapitres. Le premier regroupera des rappels bibliographiques, sur la réglementation concernant les emballages plastiques alimentaires ainsi que les principales informations (fabrication, utilisation, et les principales caractéristiques) sur les trois polymères utilisés (PP, PET et PEHD).

Le deuxième chapitre sera consacré à la méthodologie expérimentale.

Les deux derniers chapitres présenteront les principaux résultats et leurs discussions. Enfin, cette présente thèse se terminera par la présentation des principales conclusions et des recommandations pour assurer une suite à ce travail.

I. Rappels bibliographiques

I.1. Les emballages alimentaires

I.1.1. Définition et rôle

Dans la réglementation algérienne, l'emballage est défini comme étant tout contenant constitué de matériaux de toute nature, destiné à conditionner, conserver, protéger, présenter et permettre la manutention, le stockage et le transport de tout produit et assurer l'information du consommateur [11].

I.1.2. Les différents matériaux d'emballage

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages sont : le verre, le métal, les matières plastiques ainsi que le bois et ses dérivés (papier, carton...), Les emballages constitués de plusieurs matériaux sont qualifiés de composites.

I.1.3. Les emballages plastiques

Les plastiques ont acquis une place importante dans le secteur alimentaire: les produits laitiers, l'épicerie, les viandes et poissons, les boissons sont maintenant couramment conditionnés dans des emballages en plastique.

I.1.4. Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques

Les adjuvants ou les additifs sont des composés souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, qui ont pour effet principale de modifier les propriétés de la résine, soit pour faciliter la mise en œuvre, soit pour changer les propriétés physiques, chimiques, ou électriques du produit fini. Les adjuvants sont des composés organiques ou organométalliques incorporées généralement en faible concentration aux plastiques, tandis que les additifs sont des substances minérales utilisées en grandes quantités [12-16].

- **Les plastifiants** : Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple et flexible [16].
- **Les lubrifiants** : Les lubrifiants facilitent la transformation du polymère, ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes. Il s'agit de cires organiques d'alcools gras, d'acides gras, d'esters et de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé [16].
- **Les charges** : Des charges sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient des mélanges, d'en accroître la résistance au feu ou de renforcer certaines autres propriétés physiques. Les charges les plus répandues sont la craie, et le talc. Le PVC contient jusqu'à 50 % de charges. Celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement [16].
- **Les colorants et pigments** : Ils permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur, cet effet va permettre de donner une valeur à l'objet [17].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

• **Les stabilisants** : Ils sont utilisés afin d'empêcher la dégradation thermique du polymère lors de sa mise en œuvre ainsi que pour préserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation. Ils sont utilisés à de faibles teneurs de 0,25 à 3% [17].

• **Les antioxydants** : Sous l'action de l'oxygène et des agents polluants de l'air, on assiste à une rupture des liaisons des macromolécules. Pour éviter ces effets, on ajoute des antioxydants au polymère, à très faibles teneurs, généralement inférieures à 1% (sauf le noir de carbone) [18].

Le tableau 1.1 résume les principaux additifs utilisés dans certains polymères

Tableau 1.1: Utilisation des additifs dans les principaux polymères [19].

	PE	PP	PS	PVC	PET
Antioxydants	x	x	x	x	x
Stabilisants à la chaleur				x	
Stabilisants UV	x	x	x	x	
Charges	x	x	x	x	x
Renforts	x	x	x	x	x
Lubrifiants agent de démoulage	x	x	x	x	x
Plastifiants			x	x	

I.2. Les interactions contenant/contenu dans l'emballage plastique :

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

Les principaux types d'interactions contenant/contenu sont les suivants [20-22] :

a) La migration :

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au plastique peuvent se transférer dans l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique ou toxicologique. Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé. La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [23]. La réglementation distingue deux types de migrations :

- La migration globale : elle est exprimée par la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migré
- la migration spécifique : elle est exprimée par la masse d'un constituant connu et bien identifié, simple ou combiné, qui migre de la paroi dans l'aliment (ou son simulant) avec lequel il est en contact.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

b) La sorption :

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la matrice. Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de dispersion du diffusant dans un volume libre. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes du polymère considéré.

Mis à part les substances réagissant chimiquement sur les polymères (bases et acides forts par exemple), les molécules des contenus sont susceptibles de s'adsorber sur les parois de l'emballage, puis de pénétrer dans les polymères lorsque leur masse et leur encombrement stérique ne sont pas trop importants.

Etant donné la complexité des produits emballés, qu'ils appartiennent aux domaines alimentaires, cosmétiques ou parachimiques, le nombre de polluants potentiels est énorme. De plus, les études traitant de la sorption vers la matrice polymérique sont moins nombreuses que les travaux sur la migration [22].

c) La perméabilité :

La demande croissante en matériaux barrières a engendré le besoin de mieux connaître leur comportement face à l'oxygène, à la vapeur d'eau, aux vapeurs organiques et aux composés aromatiques. Ce dernier point ne peut pas être négligé si l'on veut obtenir un matériau qui soit suffisamment imperméable pour protéger le produit fini des odeurs extérieures, préserver ses propriétés organoleptiques et lui assurer une bonne durée de vie.

La flaveur ou l'arôme d'un aliment ou d'une boisson est souvent un équilibre délicat entre les composés organiques volatils qui sont susceptibles de passer du produit vers l'extérieur (il y a alors une perte aromatique) ou de l'extérieur vers le produit (il y a alors une contamination du produit).

Généralement, on parle de perméation lorsqu'un gaz ou une vapeur organique entre en contact avec un polymère. Plus spécifiquement, la perméabilité est un flux de vapeur à travers une matrice. Ce flux part d'une zone où la vapeur a une certaine concentration vers une autre zone où le niveau de concentration est plus faible.

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

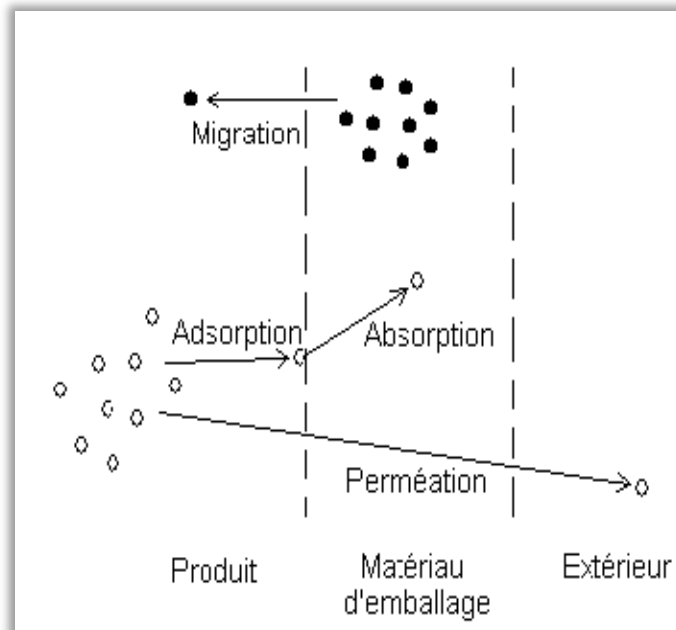


Figure I.1 : Principales interactions contenu/contenant [23].

I.3 Les paramètres influençant les migrations d'additifs:

I.3.1. Les conditions de contact

La migration s'accroît avec :

- ✓ L'élévation de la température

Lorsque la température augmente, les molécules au sein des chaînes du polymère s'agitent rapidement, agissant ainsi sur leur mobilité et la vitesse de migration. Les phénomènes de diffusion d'une molécule dans un polymère suivent un processus d'activation de type Arrhénius [23-34]. La vitesse de diffusion est fonction de la température selon la relation (1)

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (1)$$

Avec :

Ea : Energie d'activation du phénomène, (kJ mol^{-1})

T : Température absolue de diffusion, (K)

D_0 : Facteur de fréquence, ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

R : Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- ✓ L'accroissement de la durée de contact contenant-contenu
- ✓ L'agitation

L'agitation permet une meilleure solubilisation ce qui permet le renouvellement de la couche de liquide en contact avec le matériau [19-21], [24].

- ✓ L'accroissement de la surface de contact

I.3.2. La nature et l'état du polymère

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de la nature et de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfinés et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA).

I.3.2.1. Influence de la microstructure du polymère

Les zones cristallines sont beaucoup plus denses que les zones amorphes, elles sont donc pratiquement imperméables. Ainsi, la diffusion se produit principalement dans les régions amorphes du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques. Ces mouvements microbrowniens peuvent avoir comme conséquence la formation de trous pendant que les chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres. Ces espaces deviennent des sites actifs pour les molécules diffusantes qui viennent s'y loger [25].

I.3.3 La nature de l'aliment emballé :

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

I.4 La réglementation dans le domaine des emballages alimentaires

I.4.1 La réglementation algérienne

La réglementation algérienne en matière d'emballages alimentaire n'est pas très riche Le principal décret est le Décret exécutif n° 16-299 du 23 Safar 1438 correspondant au 23 novembre 2016 fixant les conditions et les modalités d'utilisation des objets et des matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires, ainsi que les produits de nettoyage de ces matériaux.

Les principaux articles sont les suivants :

Article 5 : Dans les conditions normales d'utilisation ou dans des conditions raisonnablement prévisibles, les objets et matériaux mis sur le marché doivent être sûrs et présenter la sécurité qui en est légitimement attendue et ne pas porter atteinte à la santé, à la sécurité et aux intérêts du consommateur.

Article 7 : Les objets et matériaux doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques afin que, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible :

- de présenter un danger ou un risque pour la santé du consommateur ;
- d'entraîner une modification inacceptable de leur composition ;
- d'entraîner une altération de leurs caractéristiques organoleptiques.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Article 12 : Les fabricants et les importateurs des objets et matériaux sont tenus de fournir un certificat de conformité délivré par un organisme accrédité, attestant leur conformité aux exigences prévues par le présent décret.

Article 13 : Ne peuvent être mis sur le marché que les objets et matériaux visés à l'article 4 (ci-dessus), comportant sur leur étiquetage, leurs factures de vente ainsi que sur leurs documents d'accompagnement, la mention "pour contact alimentaire".

I.4.2 La réglementation européenne sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques :

Pour les matières plastiques et leurs dérivés, de nombreuses directives spécifiques ont été publiées. Sur la base d'une évaluation de la toxicité des additifs, elles définissent les substances autorisées et les concentrations maximales acceptables dans les aliments. Elles définissent par ailleurs les protocoles à utiliser pour tester la conformité des matériaux (type de contact, durée, température de l'essai, simulant de l'aliment). L'article 14 de la **directive « plastiques » 2002/72/CE** reconnaît en particulier la possibilité d'utiliser les approches prédictives pour évaluer la conformité des matériaux, comprenant une couche en plastique en contact avec les aliments [23].

I.5. Evaluation de la migration :

I.5.1. Essai de migration :

Afin de vérifier que le taux de migration des constituants des matériaux et objets ne dépasse pas les limites fixées dans les listes positives, il convient d'effectuer des essais de migration. Ces essais doivent être réalisés sur les produits finis (matériels ou objets) dans des conditions aussi proches que possible des conditions réelles d'utilisation. Les règles de base concernant ces essais de migration font l'objet de la directive 82/711/CEE du 18 octobre 1982. Différentes modifications ont été apportées par les directives 93/8/CE et 97/48/CE. La directive 97/48/CE du 29 juillet 1997 définit les dernières conditions concernant les essais de migration.

I.5.2. Milieu d'essai (simulateur): directive 97/48/CE

Comme il n'est pas toujours possible d'utiliser des aliments pour tester des matériaux en contact avec les denrées alimentaires, on a recours à des simulateurs d'aliments.

Par convention, ceux-ci sont classés selon qu'ils possèdent les caractéristiques d'un ou de plusieurs types d'aliments. Les types d'aliments et les simulateurs d'aliments à utiliser sont indiqués dans tableau I.2.

Dans la pratique, il est possible d'utiliser différents mélanges de types d'aliments, par exemple, des aliments gras et des aliments aqueux [24].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Tableau I.2 : Les simulateurs d'aliments [26].

Type d'aliment	Classification conventionnelle	Simulateur d'aliment	Abréviation
Aliments aqueux (PH>4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur A est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE.	Eau distillée ou eau de qualité équivalente	Simulateur A
Aliments acides (PH<4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur B est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE.	Acide acétique à 3M% (masse/volume)	Simulateur B
Aliments Alcoolisés	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur C est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE.	Ethanol à 10%. Cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10%	Simulateur C
Aliments gras	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur D est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE.	Huile d'olive raffinée ou autres d'aliments gras simulateurs	Simulateur D

I.5.3 Les conditions de contacts : (Directive 97/48/CE)

Selon les conditions d'utilisation d'un emballage, la température et la durée du test de migration à prendre en compte sont définies dans les Tableau I.3 et Tableau I.4

Tableau I.3 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) [15].

Temps de contact réel	Durée de l'essai
$T \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 h
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$T > 24 \text{ h}$	10 j

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Tableau I.4 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE)[25].

Température réelle de contact	Température du test
$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	5°C
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20°C
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40°C
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70°C
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100°C
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	121°C
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	130°C
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	150°C
$T > 150^{\circ}\text{C}$	175°C

I.5.4 Les limites de migration :

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens [27]:

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

I.5.4.1- Limite de migration globale (LMG) :

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

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

I.5.4.2- Limite de migration spécifique (LMS) :

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

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

Si l'on admet qu'un individu moyen de 60 kg ingère au quotidien 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, la LMS se calcule à l'aide de l'équation (2)

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

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

I.5.4.3- La quantité maximale dans le matériau d'emballage (QM) :

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

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.5.4.4- La quantité maximale par unité d'emballage (QMA) :

Quantité maximale par unité d'aire d'emballage, cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 ppb dans l'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm² de matériau [16].

I.6. Les polymères constitutifs des emballages plastiques étudiés

I.6.1. Le polypropylène

Le polypropylène fait partie des grands polymères thermoplastiques industriels. Il peut être semicristallin ou totalement amorphe, selon sa tacticité. Depuis l'apparition des catalyseurs Ziegler-Natta, l'important développement des procédés industriels de polymérisation permet d'obtenir des polypropylènes à fort taux d'isotacticité (synonyme de taux de cristallinité élevé) présentant des bonnes propriétés mécaniques [28-29]. Sa formule chimique est donnée par le schéma I.1 :

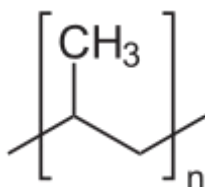


Schéma I.1 : Formule chimique du PP

I.6.1.1 Applications

Le polypropylène se retrouve dans de nombreux produits. Il est présent dans les tapis et les fibres textiles, sous forme de films dans les emballages, et surtout sous forme moulée, dans l'électroménager et les ustensiles ménagers par exemple la vaisselle pour four à micro-ondes, dans les jouets, les bagages, le mobilier de jardin.

Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables (combinaisons de peinture, charlottes, masques chirurgicaux, etc.), de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géomembranes; on le trouve aussi sous forme de fibres dans les cordages, les moquettes, le gazon artificiel. Des pailles à boire sont également fabriquées en polypropylène. Les principaux secteurs d'utilisation sont donnés dans le tableau I.5.

Tableau I.5: les principaux secteurs d'utilisation [30]

Emballages	50 %	Electricité, électronique	6 %
Fibres	12 %	Transport	6 %
Biens de consommation	12 %	Construction	6 %

I.6.1.2 Principaux migrants et produits de dégradation

La composition chimique des barquettes alimentaires en polypropylène comporte de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de migrer vers la denrée alimentaire. Les candidats potentiels à la migration sont [31-33] :

Chapitre I : Rappels bibliographiques

1. Les monomères, comonomères et catalyseurs utilisés dans la polymérisation. En effet, ces derniers peuvent ne pas réagir en totalité et rester dans la matrice PP à l'état de traces.
2. Les additifs ajoutés pour améliorer les propriétés du polymère ou lui en donner d'autres, tels les plastifiants, stabilisants et antioxydants. Ces additifs ont un potentiel migratoire très grand et peuvent générer des composés néoformés qui seront relargués dans l'aliment.
3. Les produits de dégradation du polypropylène issus de réactions secondaires lors de sa mise en œuvre, et/ou de son vieillissement qui, modifie sa morphologie structurale jusqu'à la rupture de la chaîne polymérique et altère par la même occasion ses propriétés. Le vieillissement peut être accéléré si les conditions d'entreposage (température), d'entretien et d'utilisation lui sont favorables. Ces produits sont de nature chimique et peuvent présenter de grands risques sur la santé. Sur le tableau I.6. sont donnés quelques exemples de migrants potentiels.

Tableau I.6 : Migrants potentiels des emballages alimentaires en PP [34].

Monomères / Comonomères	Additifs	Produits de dégradation	
		Mise en oeuvre	(T=150-300°C) Combustion
-Propylène -Propylène-éthylène	-Iragnox 1010 -Irganox 1790 -Hostanox	-Aldéhydes, cétones, -Hydrocarbures aliphatiques insaturés, -Acides gras volatils	-Monoxyde de carbone, -Dioxyde de carbone, -Composés aliphatiques Aromatiques

I.6.2 Polyéthylène téréphtalate :

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un thermoplastique polyester saturé linéaire (schéma I.2), semi aromatique, à enchaînements para. Cette structure lui confère certaines caractéristiques physico-chimiques, telles que la réversibilité chimique, la thermo plasticité, l'aptitude à cristalliser et une relativement bonne stabilité thermique. Ce sont ces caractéristiques, qui, pour une grande part, régissent les conditions de synthèse du polymère et ses applications [35,36].

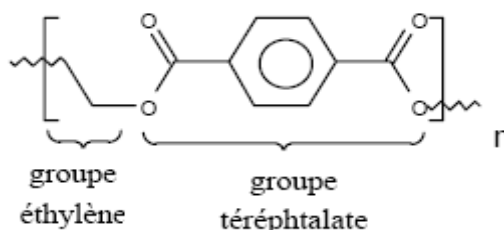


Schéma I.2 : Structure du polyéthylène téréphtalate

I.6.2.1 Applications du PET :

Les divers films et feuilles en PET proposés sur le marché se différencient par leur épaisseur, leur largeur, leur longueur, le diamètre extérieur de la bobine et leur composition.

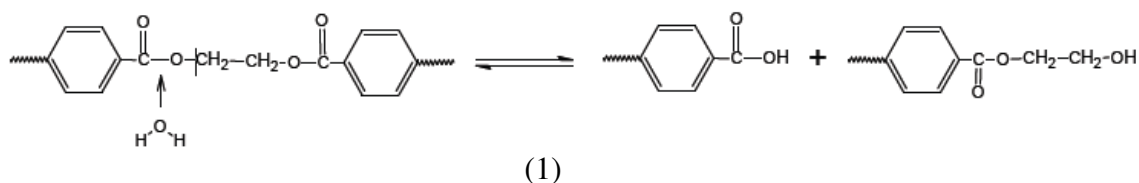
En raison de leurs bonnes propriétés thermomécaniques, optiques et électriques, ils ont trouvé de nombreuses applications dans les secteurs des industries électriques, l'électronique, l'audiovisuel, les arts graphiques, les fournitures de bureaux, les emballages divers, etc [40].

I.6.2.2 Dégradation et vieillissement du PET:

La mise en température du PET a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, responsables respectivement de la rupture des chaînes macromoléculaires ainsi que du réarrangement structural, tandis que le vieillissement physique du matériau peut avoir lieu à l'état solide.

a. La dégradation hydrolytique :

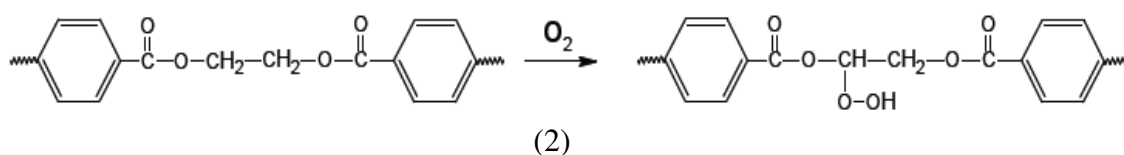
Elle se caractérise par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes en présence d'eau, et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools (réaction 1). Cette réaction est, pour des temps d'exposition longs, auto-catalysée par la formation d'extrémités de chaînes acides carboxyliques. La scission des chaînes macromoléculaires est localisée dans la phase amorphe du matériau, la phase cristalline étant insensible à l'hydrolyse jusqu'à un certain degré d'avancement de la dégradation [37, 41].



L'hydrolyse constitue donc un danger réel pour le matériau car la présence d'un faible taux d'humidité a des conséquences catastrophiques sur ses propriétés. Les conditions de mise en œuvre et/ou de stockage du PET sont donc importantes et nécessitent des précautions en termes de température et de taux d'humidité.

b. La dégradation thermo-oxydative :

La dégradation thermo-oxydative est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs : les hydroperoxydes (réaction 2), formés au niveau des méthylènes et dont la décomposition se traduit par une scission de chaîne homolytique pouvant entraîner une accélération irréversible de la dégradation du matériau.



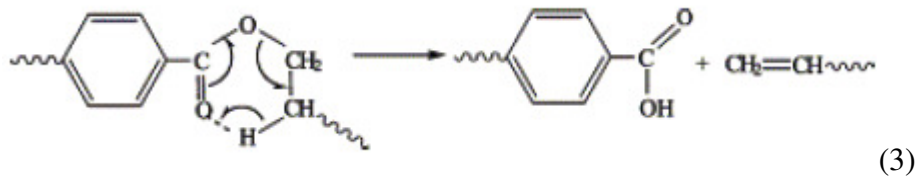
Chapitre I : Rappels bibliographiques

Ce processus chimique relativement complexe induit une modification de structure irréversible du matériau, et réduit fortement ses possibilités de mise en œuvre.

Il à été montré que la dégradation thermo-oxydative est la source principale de problèmes lors de la mise en œuvre du PET [42-44].

c. La dégradation thermique :

Ce type de dégradation est très souvent étudié sous vide ou en atmosphère neutre, mais jamais en milieu oxygéné. Il s'agit d'une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters, qui a pour conséquence de former des fins de chaînes vinylesters et acides carboxyliques.



Cette dégradation est accentuée par la présence de catalyseurs métalliques utilisés lors de la transestérification ou de la polycondensation [45, 46].

1.6.3 Polyéthylène haute densité :

Les polyéthylènes sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par polymérisation de l'éthylène. Ils ont des usages variés et une structure très simple, la plus simple de tous les polymères commerciaux [47].

Dans la famille du polyéthylène, les produits se différencient par leur structure moléculaire issue de leur mode de synthèse [48].

a) Le polyéthylène basse densité PEBD : il est obtenu par des procédés opérant sous haute pression, la densité est comprise entre 0,915 et 0,935 g/cm³. Les chaînes obtenues comportent de nombreux branchements courts et longs, répartis de manière aléatoire.

b) Le polyéthylène haute densité PEHD : il est synthétisé en utilisant des procédés opérant à basse pression, la densité des produits varie entre 0,95 et 0,97 g/cm³. Il se caractérise par des chaînes linéaires dépourvues de branchements longs [49].

Le polyéthylène haute densité représente 18% du marché de l'alimentaire [50].

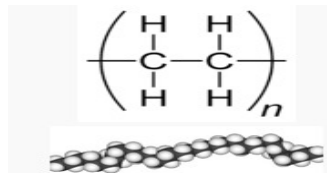


Schéma I.3: Structure du polyéthylène

Le PEHD est habituellement présenté sous forme de granulés cylindriques ou lenticulaires de quelques millimètres. Ces granulés sont incolores et translucides à l'état naturel.

I.6.3.1 Applications du PEHD :

Le polyéthylène haute densité est utilisé pour fabriquer des bouteilles de lait, jus, eau et produits à lessive, des contenants pour céréales, des futs et d'autres contenants pour divers produits chimiques ménagers ou industriels, des sacs à ordures ou d'épicerie, des caisses réutilisables, des bouchons vissés ou encliquetés, des jouets, équipements sportifs et beaucoup d'autres produits et emballages [50-52].

I.7 Les corps gras :

Selon le Comité français d'accréditation (COFRAC) : « Un corps gras est une substance naturelle ou élaborée, d'origine animale ou végétale, contenant principalement des triglycérides » [53].

I.7.1 L'huile de tournesol :

À l'image des autres huiles végétales, l'huile de tournesol se compose essentiellement de triglycérides et de composés, appelés composés mineurs car ils représentent moins de 1 % de l'huile raffinée.

L'huile de tournesol est classée dans les huiles hautement poly-insaturées.

I.7.1.1 Caractéristiques chimiques de l'huile de tournesol

➤ Indice de peroxyde :

En présence de l'oxygène de l'air, les acides gras insaturés entrant dans la composition des corps gras s'oxydent en donnant des peroxydes. Ce phénomène a lieu au cours du stockage des corps gras : c'est le rancissement.

La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras montre son altération par oxydation.

On définit l'indice de peroxyde comme étant le nombre de milliéquivalents d'oxygène par kilogramme de corps gras [54, 55].

➤ Indice de saponification :

C'est la quantité d'hydroxyde de potassium (potasse caustique KOH) en mg nécessaire pour saponifier les acides gras libres qui nous renseignent sur la longueur de la chaîne et nous permet de déterminer la masse moléculaire moyenne de l'acide gras [55].

➤ Indice d'iode :

L'indice d'iode est le nombre en gramme d'iode fixé par 100g de corps gras. L'indice d'iode est une appréciation de l'insaturation des acides gras (et de leurs esters).

➤ Acidité:

L'acidité est la quantité d'acides gras libres exprimée en pourcentage % d'acide oléique [55].

I.7.1.2 Oxydation des corps gras

L'oxydation des corps gras est un phénomène purement chimique très complexe, mettant en jeu des réactions radicalaires qui nécessitent la présence de l'oxygène

Chapitre I : Rappels bibliographiques

atmosphérique. Les premiers produits formés par attaque de l'oxygène activée sur les doubles liaisons des chaînes d'acides gras sont des composés peroxydés instables, les hydroperoxydes, dont la structure va dépendre de la nature des acides gras attaqués [56, 57].

Ce phénomène d'oxydation est influencé par plusieurs facteurs, parmi eux on cite [57]

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

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

I.7.1.3 Conditionnement de l'huile :

Les huiles sont le plus souvent conditionnées dans des emballages plastiques dont les principaux sont les polymères semi cristallins tel que le PET.

Le polyéthylène téréphtalate (PET), polymère de la famille des polyesters a, contrairement au PVC, une très faible perméabilité au CO₂. Il est donc employé dans la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses. Il est largement utilisé pour les bouteilles d'eau minérale. Son utilisation pour les huiles est intéressante, étant donné sa faible perméabilité à l'oxygène [58].

En plus de la bouteille, le bouchon est également important à prendre en considération. Le bouchon des bouteilles de PET est le plus souvent en PEHD du fait de ses bonnes propriétés mécaniques et de sa résistance, il peut constituer un point faible de l'emballage vu sa perméabilité à l'oxygène plus élevée que celle du PET. Des technologies de bouchon PEHD possédant un joint multicouche sont en cours de développement pour améliorer la barrière à l'oxygène [58].

I.7.2. L'huile d'olive

L'huile d'olive est essentiellement constituée d'acide oléique monoinsaturé, d'un faible pourcentage d'acides gras saturés et d'un pourcentage acceptable d'acides gras polyinsaturés [59-61].

I.7.3. Margarine et composition

La margarine est un corps gras constitué par l'émulsion d'une phase aqueuse dans une phase grasse qui représente 82 % du produit final. Elle comprend, selon les cas, des huiles ou des graisses végétales et animales, l'eau potable et/ou le lait, les additifs et des auxiliaires de fabrication. Le type d'huile ou de graisse entrant dans la composition d'une margarine est très variable et les caractéristiques nutritionnelles du produit final en dépendent [62, 63]

La composition moyenne des margarines est [62] :

Chapitre I : Rappels bibliographiques

- Matière grasse : 80 %
- Eau ou lait : 18 %
- Additifs et produits auxiliaires : 2 %

Les margarines d'origine exclusivement végétale sont composées d'un mélange d'huiles diverses hydrogénées en partie. Les margarines faites exclusivement avec de l'huile de tournesol ou de maïs sont de plus en plus présentes sur le marché. Elles ont les caractéristiques nutritionnelles des huiles avec lesquelles elles sont fabriquées. Leur teneur en acides gras polyinsaturés est cependant inférieure à celle des huiles du même nom du fait de l'hydrogénation qu'elles ont subie au cours de la fabrication [62, 63].

La margarine passe par plusieurs étapes au cours de sa fabrication, jusqu'à son conditionnement dans des emballages qui doivent respecter la réglementation relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires.

II- Produits et méthodologie expérimentale

II.1 Produits utilisés

II.1.1 Emballages de margarine Matina

Nos travaux ont porté sur les barquettes de margarine Matina en PP (Figure II.1) fabriquées au niveau de l'unité de Lalla Khedidja de l'entreprise CEVITAL.

On a pris des échantillons sur le PP coloré c.à.d. les parties sur lesquelles il y a la coloration de la marque Matina et les autres parties de l'emballage qui ne sont pas colorés avec la marque Matina



Figure II.1: Barquette de margarine (MATINA).

II.1.2 Bouteilles d'huile Elio

Nos travaux ont porté sur les bouteilles d'huile de tournesol de marque Elio en PET (Figure II.2) et leurs bouchons en PEHD fabriqués dans le complexe industriel agroalimentaire CEVITAL de BEJAIA.



Figure II.2: Bouteille d'huile de tournesol (Elio).

Chapitre II : Produits et Méthodologie expérimentale

II.1.3. Huile d'olive

L'huile d'olive brute est utilisée comme simulant alimentaire de corps gras dans le cas des essais de migration pour les deux polymères (PP et PET). Nous avons travaillé avec une huile d'olive vierge de la marque BAGHLIA fabriquée au niveau de l'entreprise Kiarade (Boumerdes).

II.1.4 Huile de tournesol

Huile brute tournesol préparée à partir des graines de tournesol (*Hélianthes annuus* L).

La méthode de production

- Huile brute de pression : Nettoyage, aplatissage, cuisson et pression.
- Huile brute d'extraction : Extraction à l'hexane.

Principaux constituants chimiques de l'huile brute :

Comme pour toutes les huiles végétales, l'huile de tournesol se compose essentiellement :

- Des Triglycérides (98 à 99%) Triesters des acides gras et du glycérol (tableau II.1)
- Des constituants « mineurs » tels que :

Les acides gras libres, les mono et di glycérides, les phosphatides, les cérides, les insaponifiables, des colorants naturels (chlorophylle) et les tocophérols

Tableau II.1 : Composition en acides gras (%)

C14 :0	C16:0	C16 :1	C18 :0	C18 :1	C18 :2	C18 :3	C20 :0	C22 :0
ND-0.2	5.0-7.6	ND-0.3	2.7-6.5	14.0-39.4	48.3-74.0	ND-0.3	0.1-0.5	0.3-1.5

II.2. Mode opératoire des essais de migration

Les essais de migration sont effectués à partir d'éprouvettes de PP (avec et sans colorant) et de PET. Les échantillons de PET et PP sont découpés en carrés de 1cm de côté à partir de bouteilles d'huile ELIO de 1L et de barquettes de margarine Matina respectivement.

Les essais de migration ont été réalisés pendant 12 jours, avec agitation continue à la température de 40°C.

La cellule de migration fermée hermétiquement est en verre et contient douze éprouvettes immergées dans 120 ml de liquide simulateur. Les pastilles sont séparées les unes des autres par une bague en verre et insérées dans une tige en acier inoxydable (Figure II.3).

Le dispositif expérimental représenté sur la figure II.4 est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant, muni d'un thermomètre à contact. La cellule de migration est immergée dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide simulateur contenu dans la cellule.

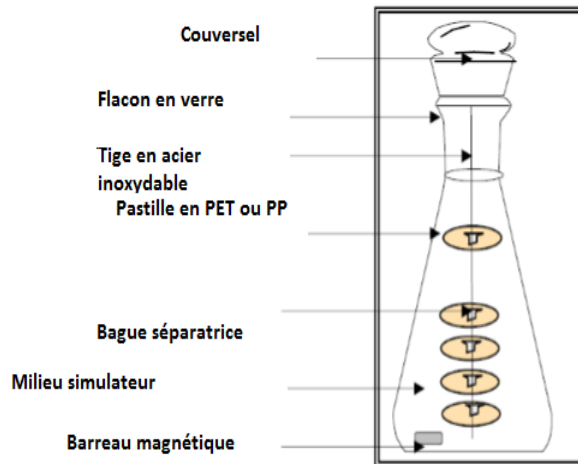


Figure II.3: Schéma représentatif de la cellule de migration.

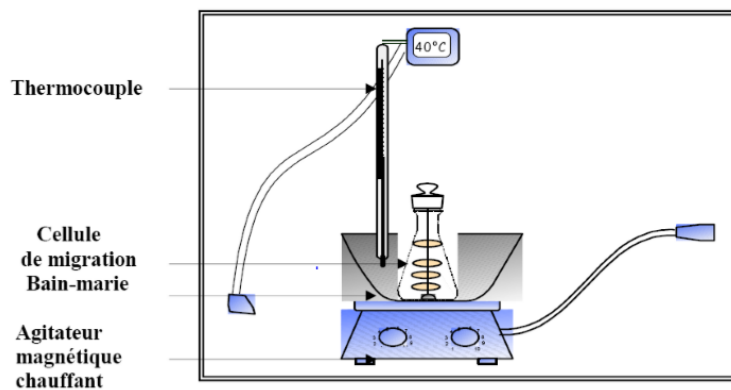


Figure II.4: Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.

Afin de suivre la variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur, un prélèvement d'une pastille et de 10ml du milieu simulateur est effectué chaque jour de façon à maintenir constant le rapport (volume d'huile) / (nombre de disques). Après chaque prélèvement, les pastilles sont essuyées avec de papier filtre puis pesées à l'aide d'une balance analytique de marque METTLER MT5 de précision 0,0001 g.

II.3. Méthodes d'analyses de la migration

II.3.1. Mesure du taux de variation de masse

La nature du phénomène susceptible d'avoir lieu lors du contact des éprouvettes en PP et PET avec le milieu simulateur (huile d'olive) peut être identifiée

Chapitre II : Produits et Méthodologie expérimentale

à partir des résultats de variation de masse (équation 1). L'évolution du taux de variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact a été suivie.

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Où :

m_t : masse de la pastille prélevée au jour j après essuyage, on continue la pesée jusqu'à la stabilisation de la masse.

m_0 : la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur.

II.3.2. Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

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

Les éprouvettes en PP, PET et PEHD ayant subi des essais de migration dans le milieu simulateur, à savoir, l'huile d'olive brute et l'huile de tournesol ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **JEOL JSM-6360.LV** relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

Les échantillons en PP, PET et PEHD ont subi une métallisation par une quantité d'or pour les rendre conducteurs.

L'analyse a été faite dans les conditions opératoires suivantes : un détecteur SEI, une tension d'accélération de 10 kV et un agrandissement de X 200 jusqu'à X1100.

II.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est utilisée pour effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration, en identifiant les espèces migrantes. Le spectromètre utilisé est de marque Perkin Elmer /Spectrum one relié à un ordinateur doté d'un logiciel par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont : une résolution de 4 cm^{-1} , un Nombre de balayages 32 et un domaine de fréquence $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$.

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée directement sur les pastilles en PP, PET et PEHD selon le mode ATR.

II.3.4 Analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La SAA a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans le PP (coloré et non coloré), le PET et le PEHD.

Le spectromètre utilisé pour l'analyse est de type Analyst 800- Perkin Elmer à chauffage électrothermique (Four), muni d'une correction à effet Zeeman..

La minéralisation des échantillons de PET et PP a été réalisée de la manière suivante : Peser une prise d'essai de 0,03 g de la pastille dans un creuset en porcelaine, le creuset est introduit dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches, aux quelles est ajouté 1ml d'acide nitrique supra pur.

Le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 10 ml avec le même solvant.

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série des solutions étalons.

Pour chaque élément dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée.

Les solutions étalon de métaux lourds de marque Panreac sont utilisées à 1g/l. Des solutions de modificateur de matrice : Pd, Mg (NO₃)₂ et NH₄H₂PO₄ ont été utilisées pour diminuer les effets de matrice et améliorer les résultats.

II.3.5 Analyse de l'antimoine présent dans le PET par ICP/MS

La concentration d'antimoine a ensuite été déterminée quantitativement par ICP-MS (AGILENT 7900) conformément à la norme ISO 17294-2 (2003). L'étalonnage a été réalisé par étalonnage externe avec des étalons d'antimoine. Avant l'analyse ICP-MS, l'échantillon doit subir une digestion assistée par micro-ondes dans des récipients semi-ouverts, en suivant un protocole similaire à la norme NF EN 13656 (2003).

II.3.6 Analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM)

Environ 70 mg d'échantillons en PP et en PET sont mis dans trois différents solvants (5 ml de méthanol, 5ml d'acétonitrile et 5 ml de tetrahydrofurane (THF)) à 40°C pendant 48 heures et dans deux solvants (5 ml de méthanol et 5 ml d'acétonitrile) pendant 24 heures à 70°C.

Comme le THF est corrosif, on a procédé à son évaporation puis à la solubilisation des résidus dans le n hexane.

2ml de THF → Evaporation totale par le N₂ → Solubilisation des résidus dans 1 ml de n hexane. L'évaporation est effectuée sur l'appareil de marque LABONCO.

L'analyse CG-SM a été réalisée sur l'équipement Thermo Scientific TRACE 1300.

Une colonne capillaire ZB-5MS de 30 m (diphényle à 5%, diméthylpolysiloxane à 95%), d = 0,25 mm;df = 0,25 µm, ZEBRON) a été utilisée. L'analyse a été réalisée en utilisant un mode d'impact électronique et un potentiel d'ionisation de 70 eV. Le gaz porteur était de l'hélium, avec un débit de 1 ml / min.

II.3.7 Analyse par HPLC

Avant l'analyse par HPLC, les échantillons de PP ont été placés dans 5 ml d'éthanol à 70°C, pendant 10 heures.

Chapitre II : Produits et Méthodologie expérimentale

Un système HPLC HP1100 (Helwett-Packard, Waldbronn, Allemagne) équipé d'une pompe quaternaire, d'un dispositif de dégazage, d'un échantillonneur automatique, d'un système de thermostatisation à colonne, d'un détecteur à barrette de diodes et du logiciel Agilent Chem Station a été utilisé. La colonne utilisée était une granulométrie KINETEX C18 100 A, 100 x 3,00 mm, 2,6 μm (PHENOMENEX). La phase mobile est constituée de l'eau (20%) et l'acétonitrile (80%) à un débit de 0,7 ml/min. Après 5 min, la composition a été changée en 100% d'acétonitrile jusqu'à 20 min. L'échantillon d'injection était de 10 μl . Les longueurs d'onde sélectionnées étaient (280 et 291 nm).

II.3.8 Test de migration globale

Le test de migration globale a été effectué selon la norme NF EN 1136-1 « Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires **Matière plastique Partie 1 : Guide pour le choix des conditions et des méthodes d'essai en matière de migration globale** »

a) Préparation des barquettes de margarine Matina

Chaque fois on prend les barquettes et on les remplit de milieux simulateurs (voir figure II.5) :

- 1- Dans l'éthanol à 40°C pendant 10 jours
- 2- Dans l'isooctane à 20°C pendant 02 jours

On met 300 ml de milieu simulateur dans chacune des trois barquettes en PP

Après on fait évaporer tout le milieu simulateur sur des verres de montre en utilisant des bains marie, on pèse le résidu et on calcule la surface de contact afin de déterminer la migration globale en mg/dcm^2



Figure II.5: Test de migration globale des barquettes matina

Chapitre II : Produits et Méthodologie expérimentale

b) Préparation des bouteilles d'huile de tournesol en PET.

On coupe des surfaces circulaires (figure II.6). On met 120 ml du milieu simulateur dans les trois échantillons. Les tests de migration se font dans les mêmes conditions que pour les barquettes de margarine en PP.



Figure II.6 : Test de migration globale du PET

III-Résultats et discussions : Etude des interactions contenant/contenu dans le cas des barquettes de margarine de marque Matina

III.1. Evolution du taux de variation de masse

Lors des essais de migration, un prélèvement de pastille est effectué chaque jour dans le cas des deux milieux simulateur (huiles d'olive et de tournesol) pour l'emballage avec colorant et sans colorant. Après chaque prélèvement les pastilles sont essuyées puis pesées afin de pouvoir calculer le taux de variation de masse en fonction du temps de contact. Ces résultats donnent des informations sur la nature du phénomène qui se produit entre les pastilles et le milieu simulateur.

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

- Le phénomène de sorption
- Le phénomène de migration

En effet, s'il y'a augmentation du taux de variation de masse, cela indique une pénétration du milieu simulateur dans la pastille de PP, c'est le phénomène de sorption. Par contre, s'il y a une diminution du taux de variation de masse, cela indique une perte de masse, donc migration des additifs du PP vers le milieu simulateur. Les figures III.1 et III.2 montrent l'évolution du taux de variation de masse dans le cas des deux milieux simulateurs, huile d'olive et huile de tournesol, respectivement, à différentes températures (20°C et 40°C) et cela pour les pastilles avec et sans colorants.

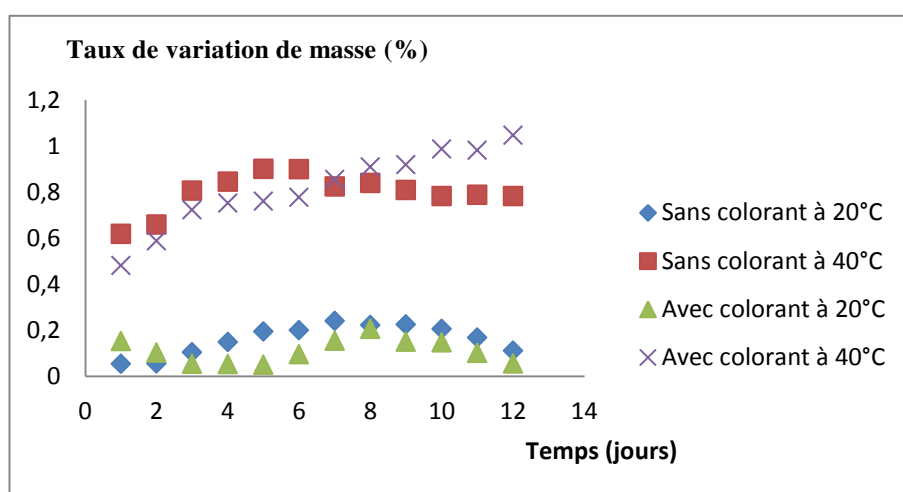


Figure III.1 : Evolution du taux de variation de masse des échantillons dans l'huile d'olive brute (HOB) avec et sans colorants, en fonction du temps

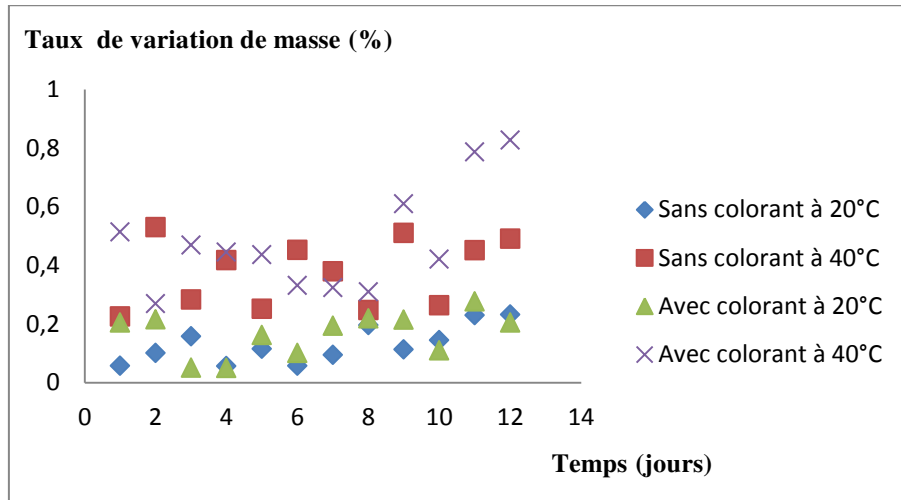


Figure III.2 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes dans l'huile de tournesol, avec et sans colorants, en fonction du temps

Globalement, d'après l'allure des courbes, on remarque une augmentation de la masse des pastilles (pour le premier jour), cela indique une pénétration du milieu simulateur dans les pastilles.

- Pour les pastilles de PP sans colorant, dans l'huile d'olive à 20°C

Le taux de variation de masse augmente dans les trois premiers jours, ce qui signifie une pénétration du milieu simulateur (huile d'olive) dans les pastilles (sorption), ce qui provoquera un gonflement de ces dernières. Pour les jours qui suivent (du 4^{ème} au 9^{ème} jour) une augmentation et une diminution se produit et donc les deux phénomènes de sorption et de migration se produisent. Après le 9^{ème} jour, une augmentation du taux de variation de masse se produit jusqu'au dernier jour et donc, une sorption de certains composants du milieu simulateur vers les pastilles a eu lieu.

- Pour les pastilles de PP avec colorant dans l'huile d'olive à 20°C :

Une diminution du taux de variation de masse est produite lors des quatre premiers jours, donc une migration de certains additifs du PP vers le milieu simulateur. Après le quatrième jour, le taux de variation de masse diminue (migration), puis il augmente (sorption).

- Pour les pastilles de PP avec et sans colorant dans l'huile d'olive à 40°C :

Dans ce cas, on remarque une prédominance du phénomène de sorption durant les 10 premiers jours car on a une augmentation du taux de variation de masse, puis à partir du dixième jour nous observons une stabilisation du taux de variation de masse. Ce qui indique qu'un équilibre s'établit entre le phénomène de sorption et celui de la migration.

- Pour les pastilles de PP avec et sans colorant dans l'huile de tournesol à 20°C et 40°C :

Dans le cas de l'huile de tournesol, le taux de variation de masse augmente et diminue au cours des 12 jours. Ces fluctuations indiquent la présence des deux phénomènes de sorption et de migration.

III.1.1 Effet de la température sur le taux de variation de masse

Les figures III.3 et III.4 montrent l'effet de la température sur l'évolution du taux de variation de masse des pastilles de PP sans colorants, en fonction du temps pour les deux milieux simulateurs (huile d'olive et huile de tournesol).

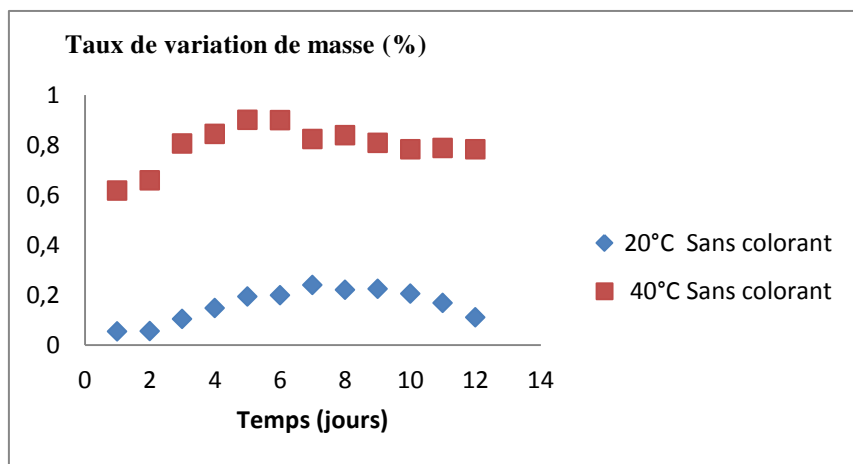


Figure III.3 : Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants, dans l'huile d'olive.

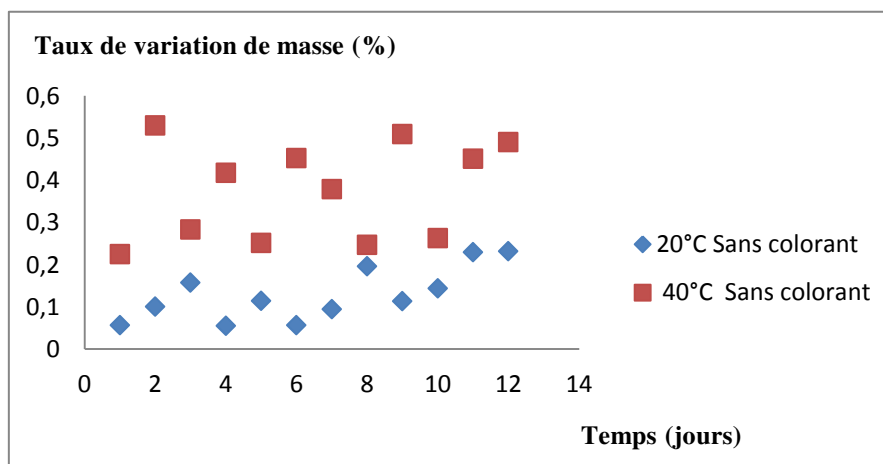


Figure III.4 : Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants, dans le cas de l'huile de tournesol.

- Pour les deux milieux simulateurs, on remarque que le taux de variation de masse est plus important à 40°C qu'à 20°C, et cela à cause de la température qui favorise la mobilité des molécules de faible poids moléculaire.

III.1.2 Effet du milieu simulateur

La figure III.5 montre l'influence du milieu simulateur sur le taux de variation de masse.

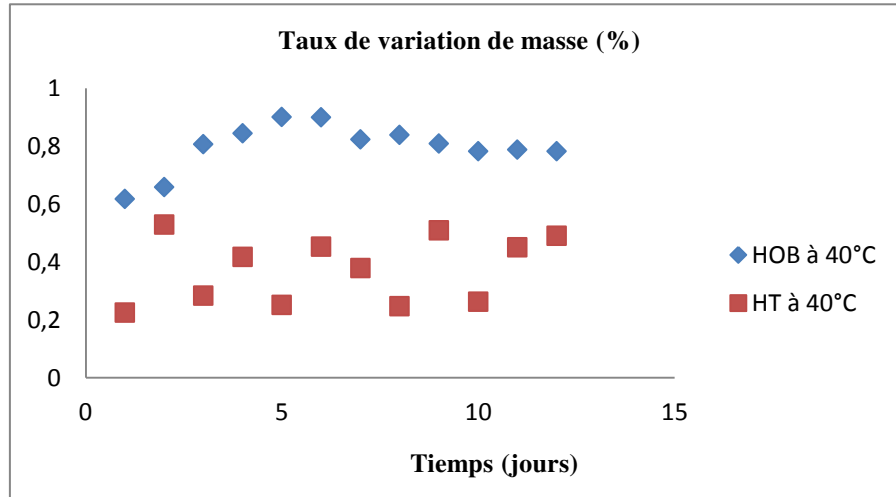


Figure III.5 : Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes sans colorants (40°C)

D'après l'allure des courbes représentées dans la figure III.5, on remarque que le taux de variation de masse est plus important dans le cas de l'huile d'olive, ce qui nous mène à dire que le PP a plus d'affinité pour l'huile d'olive que pour l'huile de tournesol.

III.1.3 Evolution de l'indice de peroxyde

Les matières grasses s'altèrent essentiellement par oxydation. Or il existe plusieurs types d'oxydation qui mettent en œuvre des mécanismes réactionnels très différents, aboutissant au rancissement. Ces mécanismes sont influencés par certains facteurs comme la chaleur, le rayonnement UV ...etc.

Afin de pouvoir suivre l'évolution de l'état d'oxydation du milieu simulateur, un suivi de l'indice de peroxyde a été fait sur les deux milieux simulateurs, à différentes températures (20 et 40°C).

La figure III.6 montre l'évolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive, en contact avec les pastilles de PP sans et avec colorant.

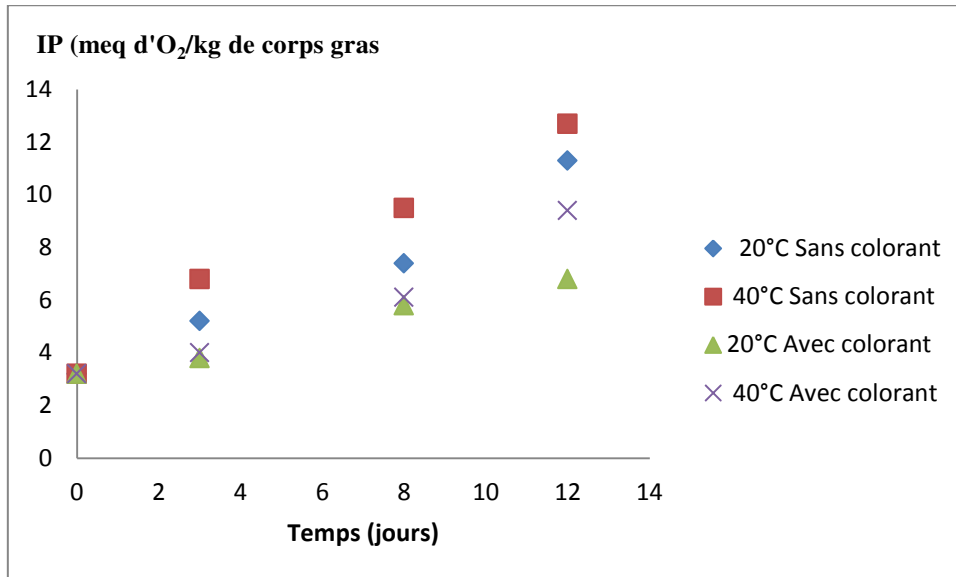


Figure III.6 : Variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive en fonction du temps.

D'après la figure III.6 on remarque une augmentation de l'indice de peroxyde, ce qui nous amène à faire deux suppositions :

- Comme les peroxydes sont utilisés lors de la réaction de polymérisation, une quantité intégrée dans l'emballage peut migrer et être présente dans notre milieu simulateur.
- La formation de peroxydes à partir des acides gras insaturés présents dans le milieu simulateur (ces acides gras insaturés font soit partie de la composition de l'huile, soit se sont des produits de migration de certains additifs de l'emballage).

Comme les réactions d'oxydation sont des réactions radicalaires, une fois la réaction déclenchée une augmentation de la quantité de peroxydes formés est remarquée. C'est pour cela qu'une augmentation de l'indice de peroxyde s'est produite.

III.1.4 Effet de la température

Les figures III.7, III.8 et III.9 montrent l'influence de la température sur l'évolution de l'indice de peroxyde. Comme la température accélère l'oxydation des acides gras insaturés présents dans l'huile, les valeurs trouvées pour les essais à 40°C sont supérieures à celles obtenues à 20°C.

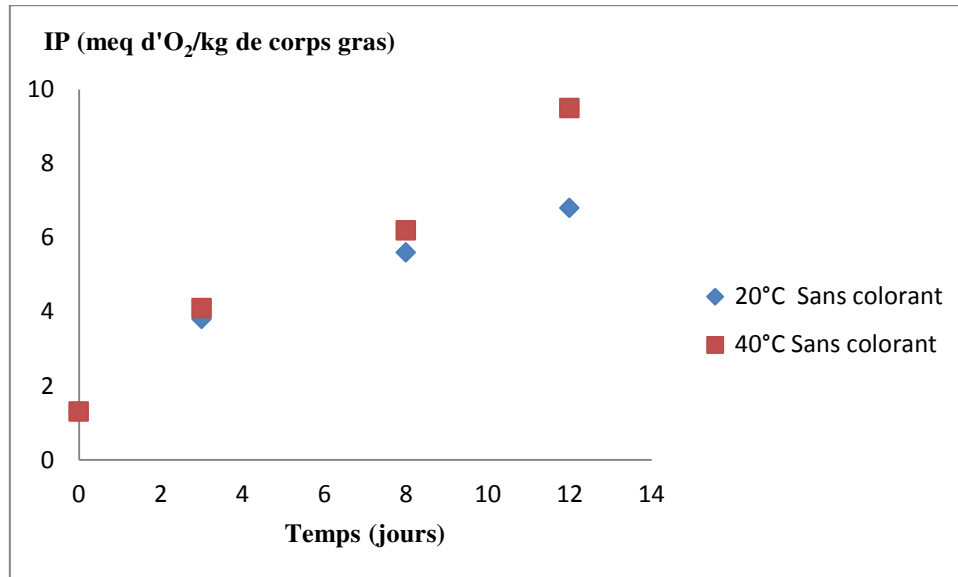


Figure III.7 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile de tournesol au contact des pastilles de PP sans colorant.

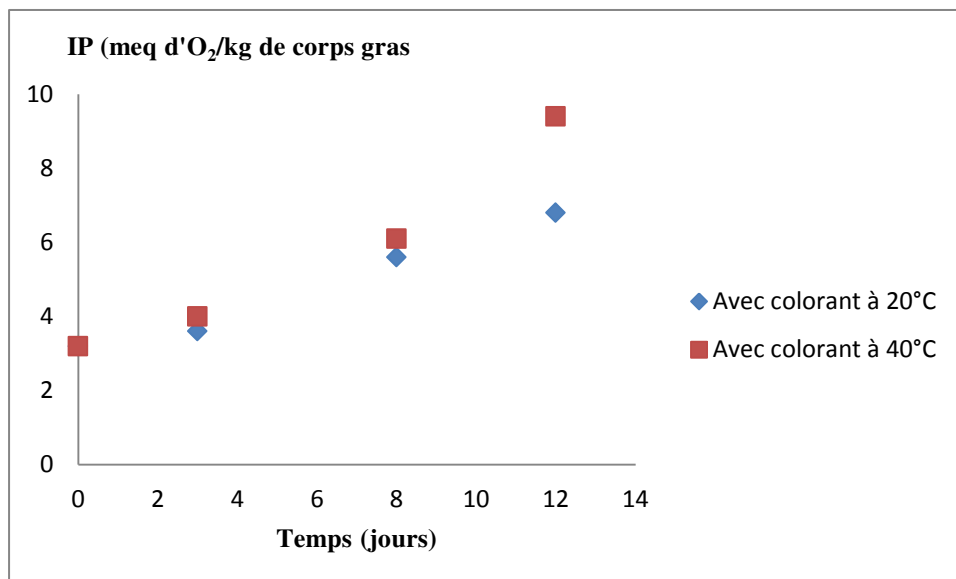


Figure III.8 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive au contact des pastilles de PP avec colorant.

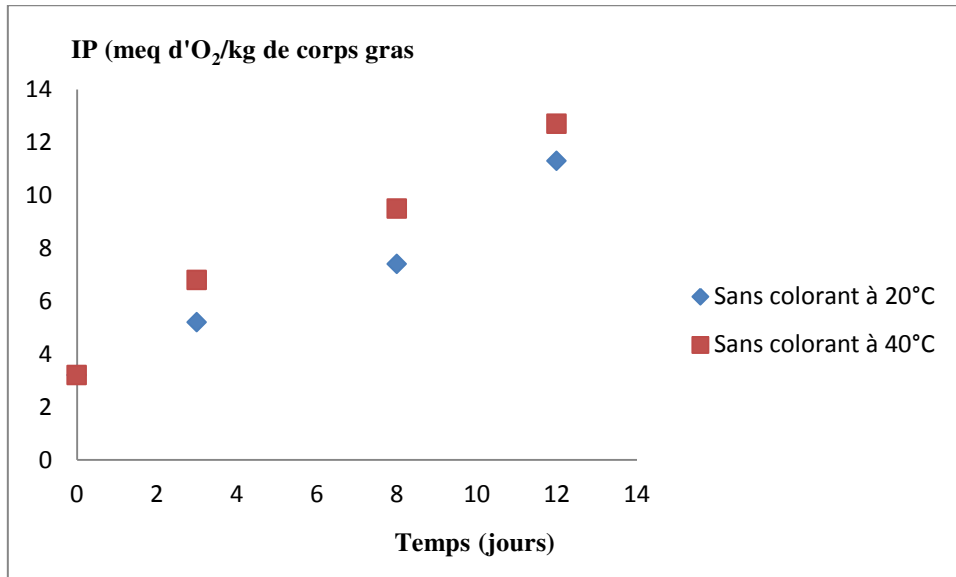


Figure III.9 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive au contact des pastilles de PP sans colorant.

III.1.5 Effet du milieu simulateur

La composition en acides gras insaturés diffère d'une huile à l'autre. Dans le cas de l'huile de tournesol et l'huile d'olive, on remarque que l'huile d'olive est plus riche en acides gras insaturés que l'huile de tournesol. La figure III.10 montre cette différence d'insaturation et cela à partir de l'indice de peroxyde calculé.

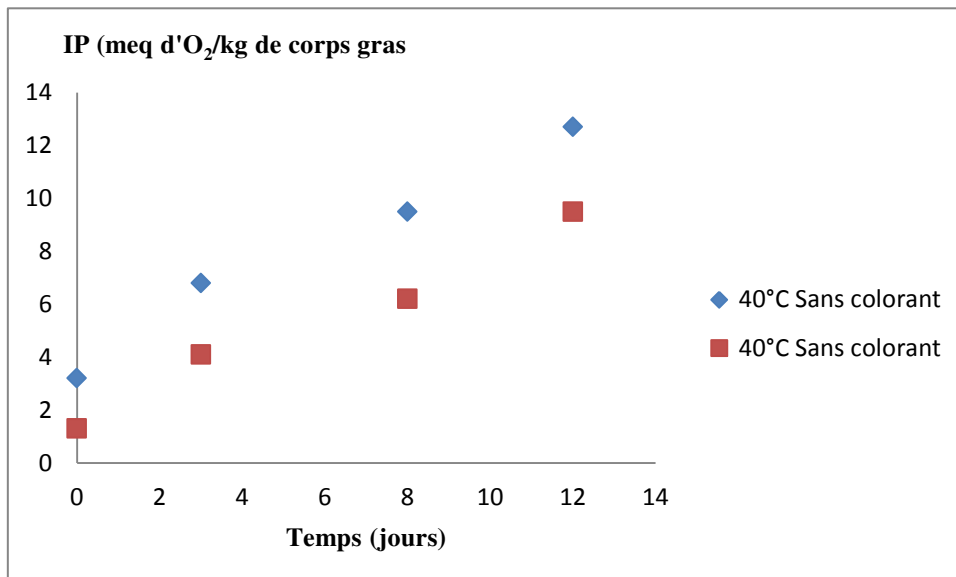


Figure III.10 : Evolution de l'indice de peroxyde dans le cas de l'huile d'olive et de l'huile de tournesol au contact des pastilles de PP sans colorant.

Nous remarquons aussi que pour les deux types d'huiles, les valeurs maximales de l'indice de peroxyde atteintes à une température de 40°C et au bout de 12 jours

d'essais sont respectivement de 12,8 meq d'O₂ /kg de corps gras dans le cas de l'HOB et 9,3 meq d'O₂ /kg de corps gras dans le cas de l'HT, valeurs qui restent inférieures aux limites fixées par la réglementation internationale des huiles végétales (CODEX-STAN 210-1999) qui sont respectivement de 10 meq d'O₂ /kg pour les huiles raffinées (huile de tournesol) et de 15 meq d'O₂ /kg pour les huiles brutes (huile d'olive).

III.2 Analyse par spectroscopie IRTF

Le but est de réaliser une étude qualitative et semi-quantitative sur le phénomène de migration, afin d'identifier la nature des espèces migrantes [9].

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge représente la somme de tous les composants. Lorsque la formulation et l'emballage ne sont pas connus, l'analyse se limite à l'identification de groupes fonctionnels d'additifs et à leur évolution dans le temps.

Le spectre infrarouge de PP avant le test de migration est montré sur la fig.III.11. Les principales bandes caractéristiques sont observées (allongement du CH à 2918 cm⁻¹ (bande 1), déformation du CH₂ à 1450 cm⁻¹ (bande 2), déformation du CH₃ à 1374 cm⁻¹ (bande 3)) tandis que les bandes correspondant aux vibrations d'étirement CO et C=O, respectivement, à 1166 (bande 4) et à 1725 cm⁻¹ (bande 5) indiquent la présence de groupes éther et carbonyle, qui seraient présents dans certains additifs de l'emballage PP. Parmi les additifs les plus largement utilisés dans les formulations de

PP, figurent l'Irganox 1010, l'Irganox 1076 et l'Irgafos 168 [9].

Le tableau III.1 donne les principales bandes caractéristiques [64]. .

Tableau III.1 : Principales bandes caractéristiques

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

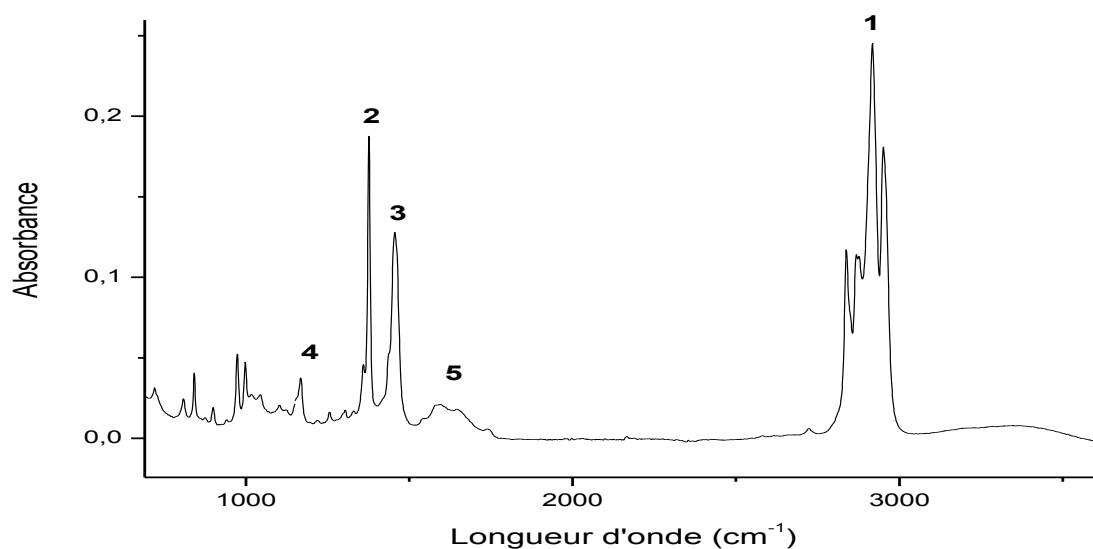


Figure III.11: Spectre infrarouge de l'échantillon PP.

Les spectres infrarouges des échantillons PP après contact avec l'huile d'olive à 40°C à différents moments, sont montrés sur la figure III.12. L'intensité des bandes correspondant aux groupes fonctionnels est liée aux phénomènes de diffusion. Si l'intensité des bandes diminue, cela signifie que la migration s'est produite. Si le contraire se produit, alors la sorption a eu lieu et il y aura une augmentation de l'intensité des bandes.

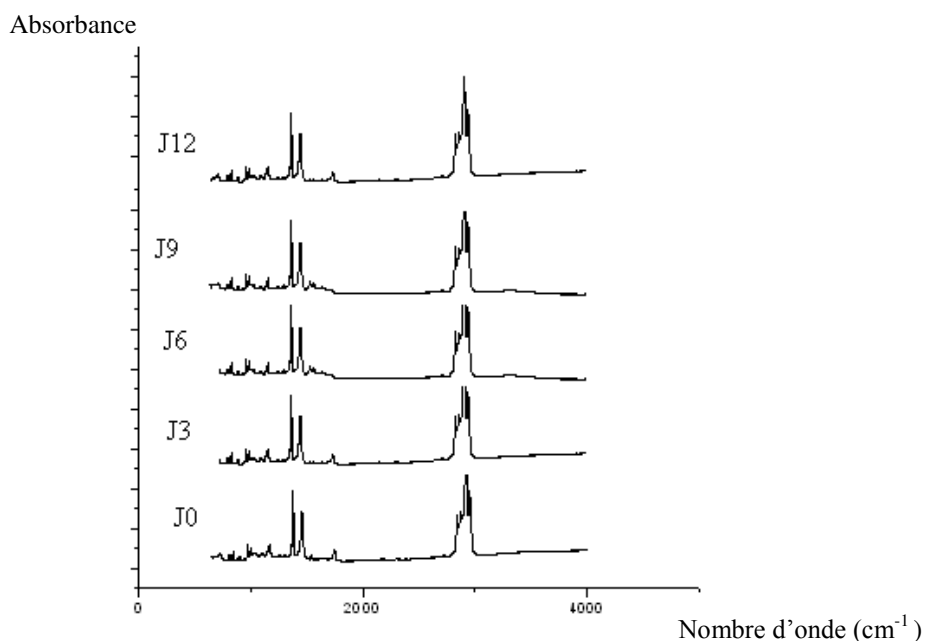


Figure III.12: Spectres infrarouges d'échantillons de PP après contact avec l'huile d'olive, à 40 °C pour différents temps de contact en jours.

Chapitre 3 -Etude des interactions contenant/contenu dans le cas des barquettes de margarine de marque Matina

A partir de ces spectres, l'évolution des fonctions éther et carbonyle ne peut être observée car des additifs ou des produits de dégradation du polymère sont présents à de très faibles concentrations. Aussi, une estimation semi-quantitative de l'évolution des taux d'absorbance a été réalisée. A cet effet, la bande correspondant au groupe -CH₃ (1374 cm⁻¹) a été prise comme référence.

Pour suivre l'évolution des groupes carbonyle et éther, on a calculé les rapports d'absorbance (A) suivants:

- $A_{1725\text{ cm}^{-1}} / A_{1374\text{ cm}^{-1}}$: migration de composés contenant un groupe carbonyle.
- $A_{1166\text{ cm}^{-1}} / A_{1374\text{ cm}^{-1}}$: migration de composés contenant un groupe éther.

L'évolution de ces rapports au cours du temps de contact avec l'huile d'olive à 20 et 40°C est illustrée sur les figures III.13 et III.14. L'allure des courbes indique une réduction des rapports d'absorbance des groupes carbonyle et éther, qui est due à un phénomène de migration.

Il est également noté que les rapports d'absorbance sont légèrement plus élevés à 20°C qu'à 40°C, ce qui confirme que le paramètre température favorise le phénomène de migration.

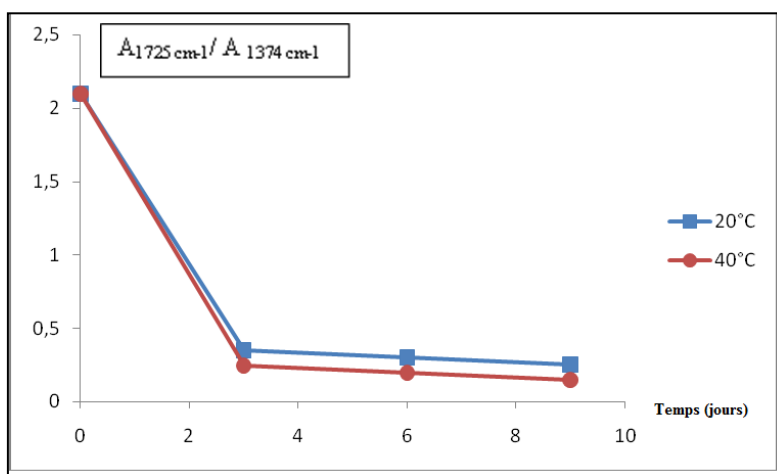


Figure III.13: Variation des rapports d'absorbance du groupe carbonyle en fonction du temps dans le cas d'échantillons PP, après contact avec l'huile d'olive.

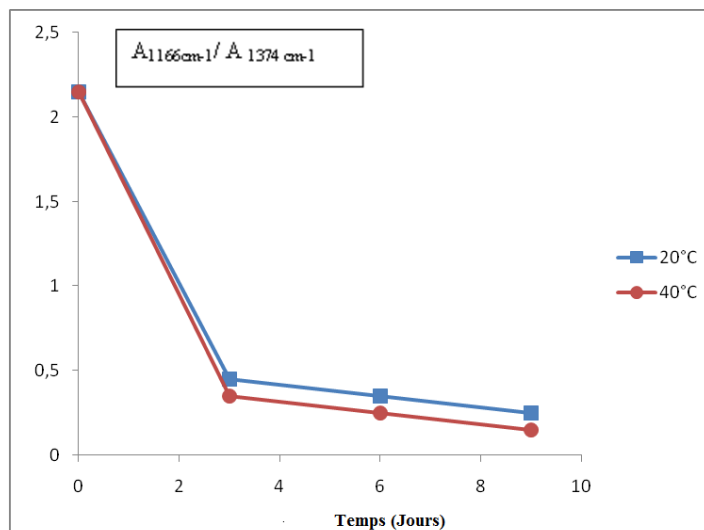


Figure III.14 : Variation des rapports d'absorbance du groupe éther dans le cas d'échantillons PP après contact avec l'huile d'olive.

Comme il est difficile de suivre les groupes détectés dans l'emballage, l'étude réalisée reste une analyse qualitative et semi-quantitative permettant de donner une tendance par rapport aux fonctions caractéristiques appartenant à l'additif (groupes carbonyle et éther).

III.3 Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

Cette étude est effectuée afin de déterminer les teneurs en métaux dans les pastilles ayant subi les essais de migration.

Les éléments dosés sont le calcium et le magnésium.

- Cas de l'huile d'olive :

Le tableau III.2 regroupe les concentrations des métaux présents dans le polypropylène, en contact avec l'huile d'olive.

Chapitre 3 -Etude des interactions contenant/contenu dans le cas des barquettes de margarine de marque Matina

Tableau III.2 : Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive.

	Température (°C)	Temps (jours)	Ca (mg.g ⁻¹)	Mg (mg.g ⁻¹)
Sans colorant	40	0	0,86	0,13
		2	0,58	0,10
		4	0,85	0,11
		6	0,51	0,11
		8	0,33	0,16
		10	0,37	0,14
		12	0,34	0,09
	20	6	0,23	0,10
		12	0,57	0,20
	Avec colorant	40	0	5,75
6			4,62	0,17
12			4,87	0,26

La figure III.15 illustre la variation des teneurs résiduelles en Ca et en Mg, en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive, à 40°C.

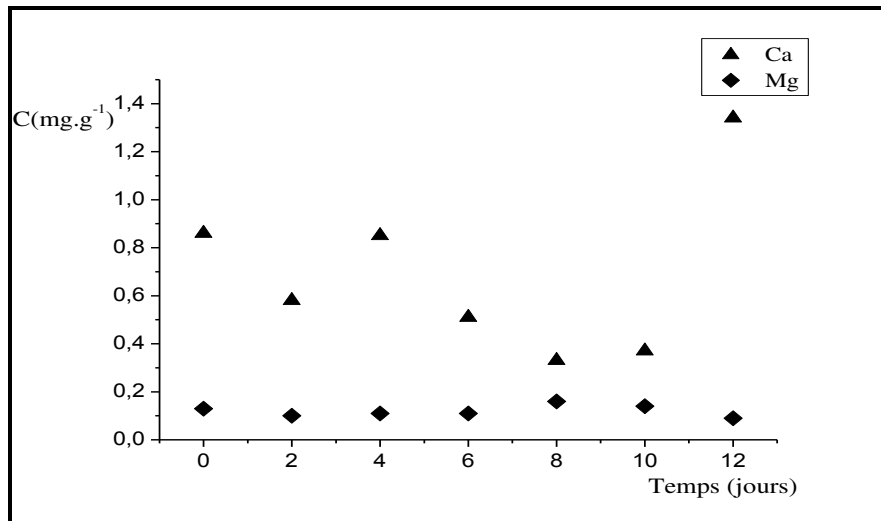


Figure III.15 : Variation de la concentration résiduelle des métaux (Ca et Mg) dans le cas des pastilles de PP sans colorant te ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C.

Pour les pastilles sans colorant immergées dans l'huile d'olive à 40°C, on remarque que les teneurs en calcium ont tendance à diminuer et donc on assiste à un phénomène de migration des additifs contenant le calcium vers le milieu simulateur, mis à part le dernier jour où on a remarqué une augmentation et donc une sorption du calcium vers l'emballage. Par contre, pour le magnésium, on remarque une légère variation de la concentration de cet élément et donc sa migration n'est pas très importante.

Chapitre 3 -Etude des interactions contenant/contenu dans le cas des barquettes de margarine de marque Matina

Pour les pastilles sans colorant immergées dans l'huile d'olive à 20°C, on remarque une diminution remarquable de la concentration en calcium, une légère variation pour le magnésium.

Pour les pastilles avec colorant immergées dans l'huile d'olive, on remarque que ces dernières sont très chargées en calcium par rapport à celles sans colorant, ce qui fait qu'on assiste essentiellement au phénomène de migration. Pour le magnésium, nous constatons une légère augmentation de la teneur en magnésium.

- Cas de l'huile de tournesol :

Le tableau III.3 regroupe les concentrations résiduelles des métaux présents dans le polypropylène en contact avec l'huile de tournesol.

Tableau III.3 : Teneurs résiduelles en métaux dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol.

Echantillon	Température (°C)	Temps (jours)	Ca (mg.g ⁻¹)	Mg (mg.g ⁻¹)
Sans colorant	40	0	0,86	0,13
		6	3,24	0,10
		12	1,63	0,17
	20	6	0,50	0,35
		12	1,05	0,17
Avec colorant	40	0	5,75	0,18
		6	2,60	1,35
		12	2,2	0,23

Dans le cas des pastilles immergées dans l'huile de tournesol, on assiste au même phénomène que celui observé dans l'huile d'olive, c'est-à-dire la présence de phénomène de migration et de sorption, mais c'est le phénomène de migration qui l'emporte dans le cas du calcium avec colorant, alors que dans les autres cas c'est le phénomène de sorption qui l'emporte légèrement.

III.4 Analyses par microscopie électronique à balayage

La figure III.16 montre les images MEB obtenues pour le PP témoin (figure13.a) et celles après des tests de migration effectués à 20°C (figure 13.b) et 40°C (figure 13.c) dans de l'huile d'olive pendant 10 jours.

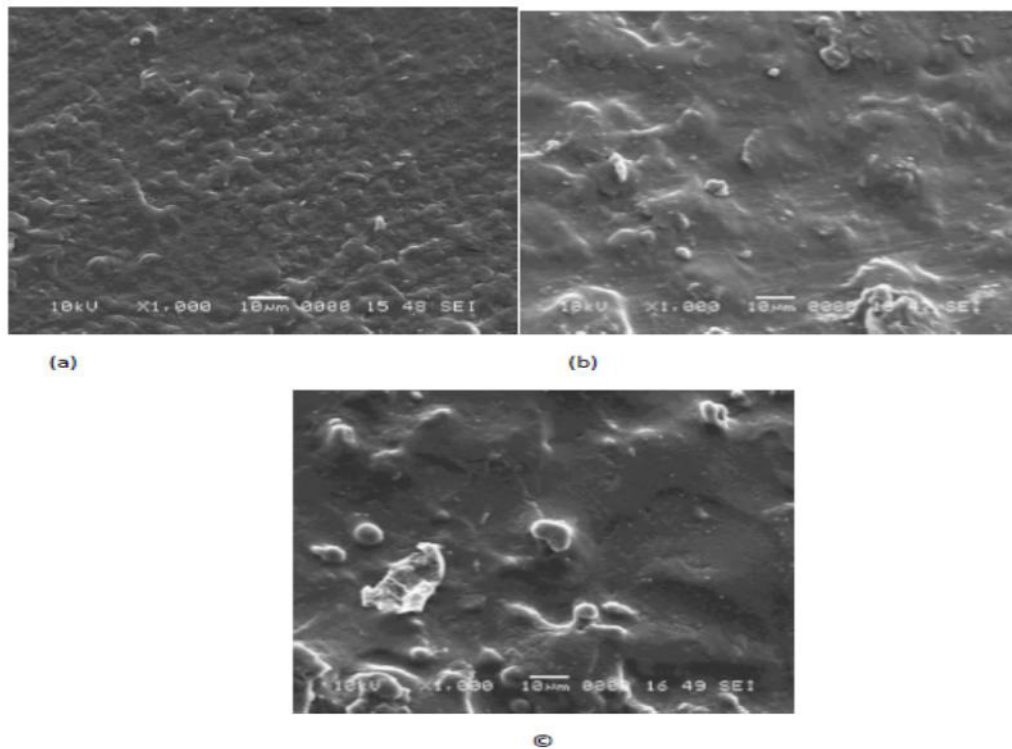


Figure III.16: Morphologie du PP: (a) avant contact avec l'huile d'olive; (b) après un contact avec l'huile d'olive à 20°C; (c) après contact avec de l'huile d'olive à 40°C.

Pour les échantillons ayant subi les tests de migration, on remarque l'apparition de zones sombres (trous) indiquant que la migration des additifs dans l'huile d'olive s'est produite. Les surfaces sont rugueuses par rapport au témoin qui a une surface beaucoup plus lisse.

Les modifications sont les plus notables à 40°C, confirmant l'effet de la température sur les phénomènes de migration et de sorption.

III.5 Analyse des échantillons par CG-SM

Afin de déterminer les additifs et les composés présents nous avons utilisé trois solvants d'extraction (méthanol, acétonitrile et le tetrahydrofurane)

a) Extraction par le méthanol(MeOH)

Les chromatogrammes d'analyses par la CG-SM sont présentées sur la figure III.17 (cas de l'extraction par le méthanol à 70°C) et la figure III.18 (cas de l'extraction par méthanol à 40°C).

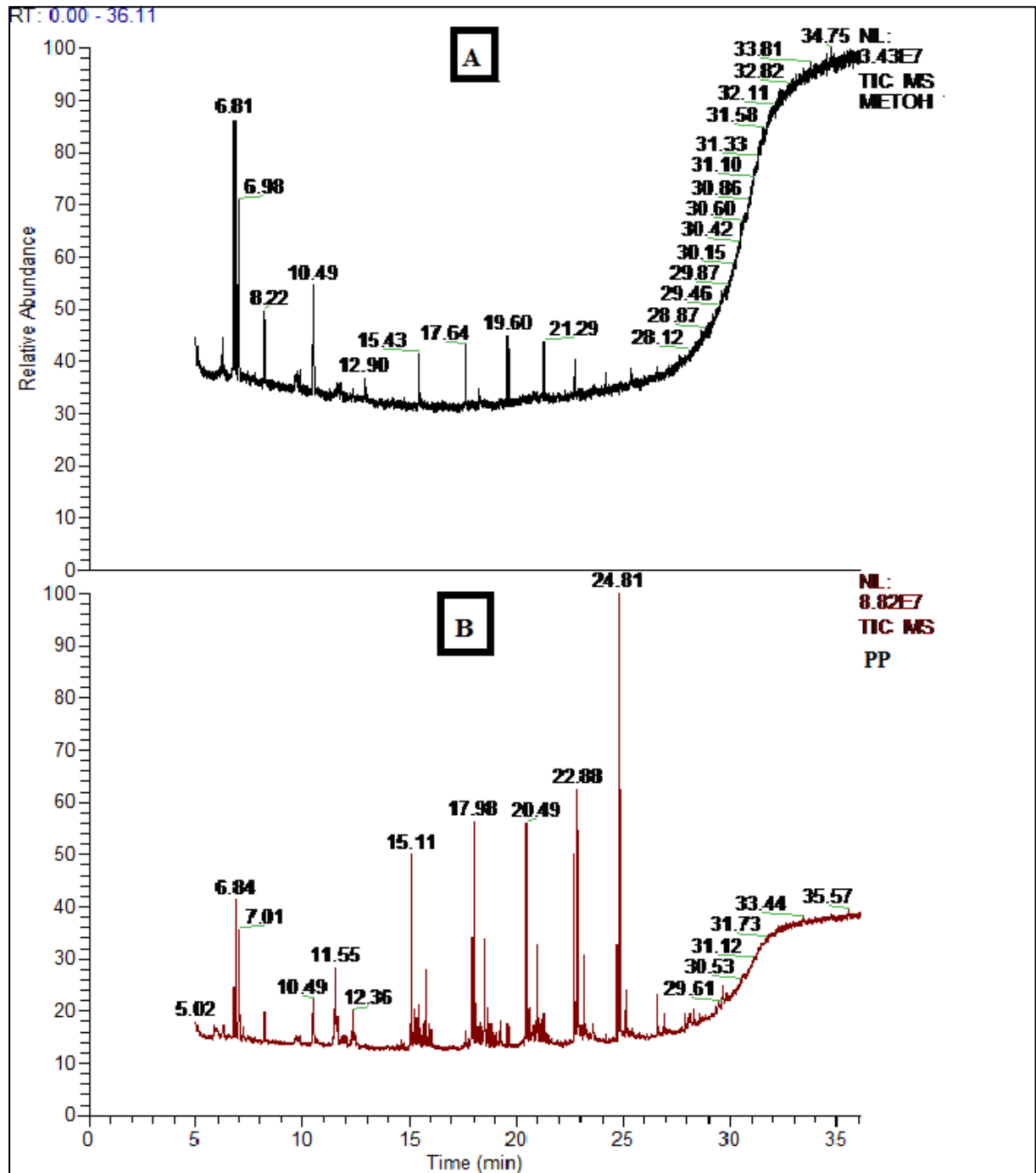


Figure III.17 : Chromatogrammes du méthanol (A) et du PP, après extraction dans le méthanol à 70 °C (B)

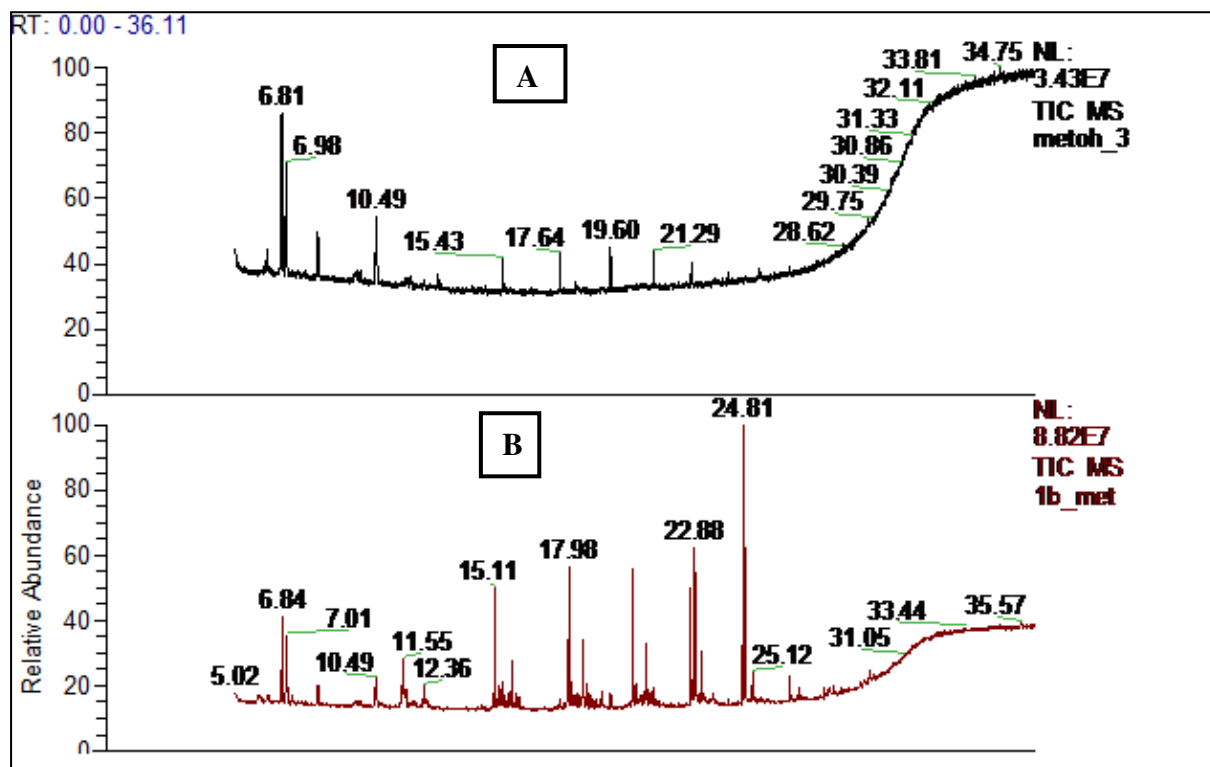


Figure III.18 : Chromatogrammes du méthanol (A) et du PP après extraction dans le méthanol à 40°C (B)

Les principaux composés identifiés sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les principaux composés identifiés par CG-SM dans le PP après son extraction dans le méthanol.

Temps de rétention (mn)	Produit le plus probable
15.11	Untriacontane $C_{31}H_{64}$
17.98	Hexadécane $C_{16}H_{34}$
22.88	Methyl heptadécanoate $C_{18}H_{38}O_2$
24.74	Untriacontane $C_{31}H_{64}$
24.81	7 méthyle methylnonanoate $C_{11}H_{22}O_2$

On remarque que les deux températures étudiées donnent les mêmes pics et dans des proportions similaires.

Nous constatons, pour un temps de rétention de 24.81 mn la présence importante d'un ester à longue chaîne (7methyl methylnonanoate). C'est un ester qui peut être soit ajoutée avec le carbonate de calcium pour améliorer ses propriétés anti choc soit ajouté en tant que lubrifiant lors de la fabrication du PP [65-68].

Et en deuxième position pour un temps de rétention de 22.88 mn on retrouve un ester à fort nombre d'atome de carbone en absence de doubles liaisons (méthyle hepta décanoate) qui peut aussi être utilisé comme l'ester, 7 méthyle methylnonanoate.

Ensuite, nous retrouvons l'hexadécane (temps de rétention de 17.98 mn) qui peut être un produit ajouté comme lubrifiant ou avec le carbonate de calcium pour améliorer ses propriétés anti choc PP [65-68]

Enfin il faut signaler la présence d'un alcane (untriacontane)

b) Extraction par l'acétonitrile (AcCN)

La figure III.19 présente le chromatogramme du solvant d'extraction (AcCN) et celui du PP qui a subi une extraction par l'acétonitrile (AcCN).

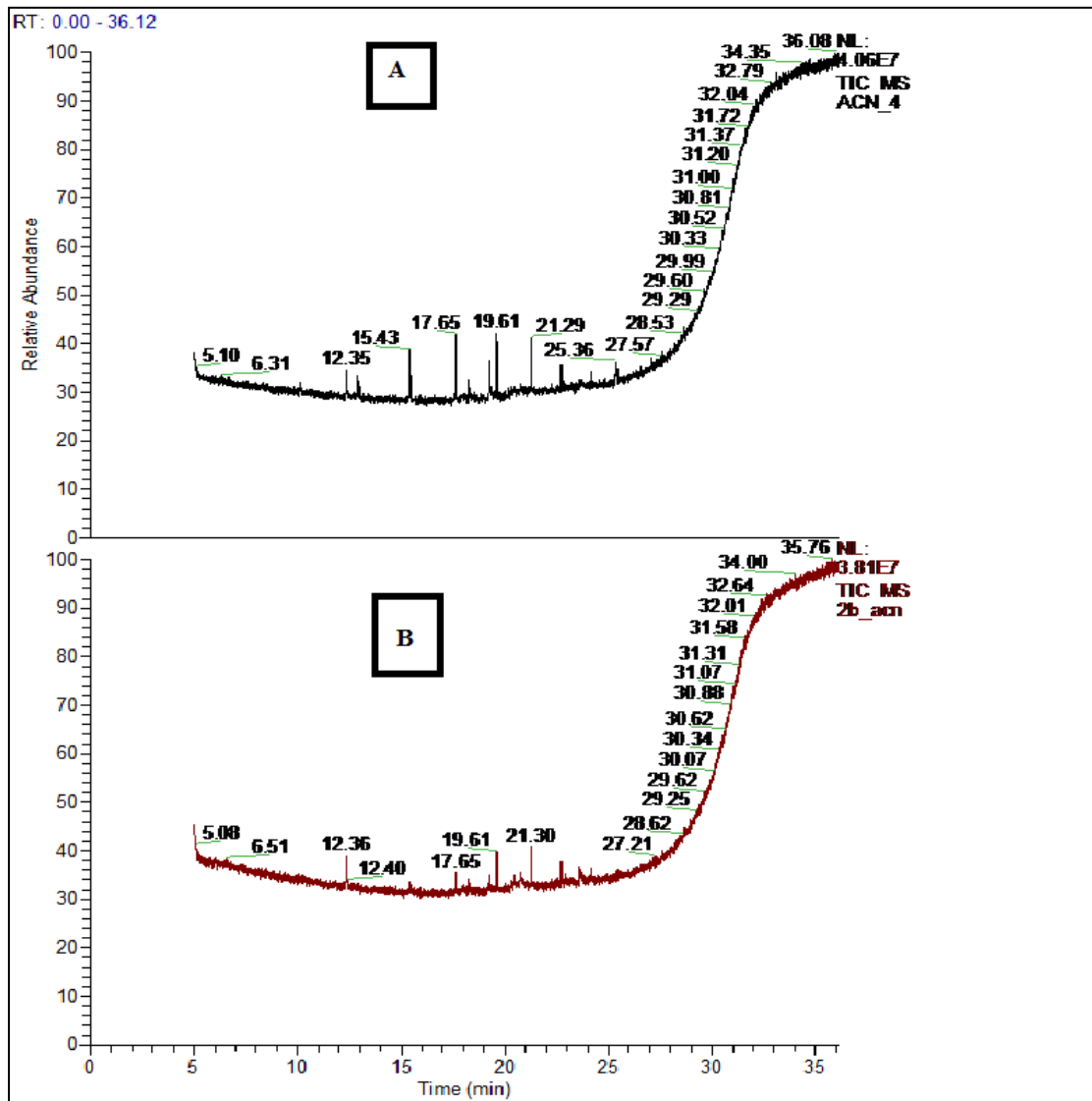


Figure III.19 : Chromatogrammes de l'AcCN (A) et du PP, après extraction dans l'AcCN à 70°C (B)

La figure III.20 illustre les chromatogrammes des échantillons de PP, extraits respectivement dans l'acétonitrile à 70°C pendant 24 heures (A) et dans l'acétonitrile à 40 °C pendant 48 heures (B).

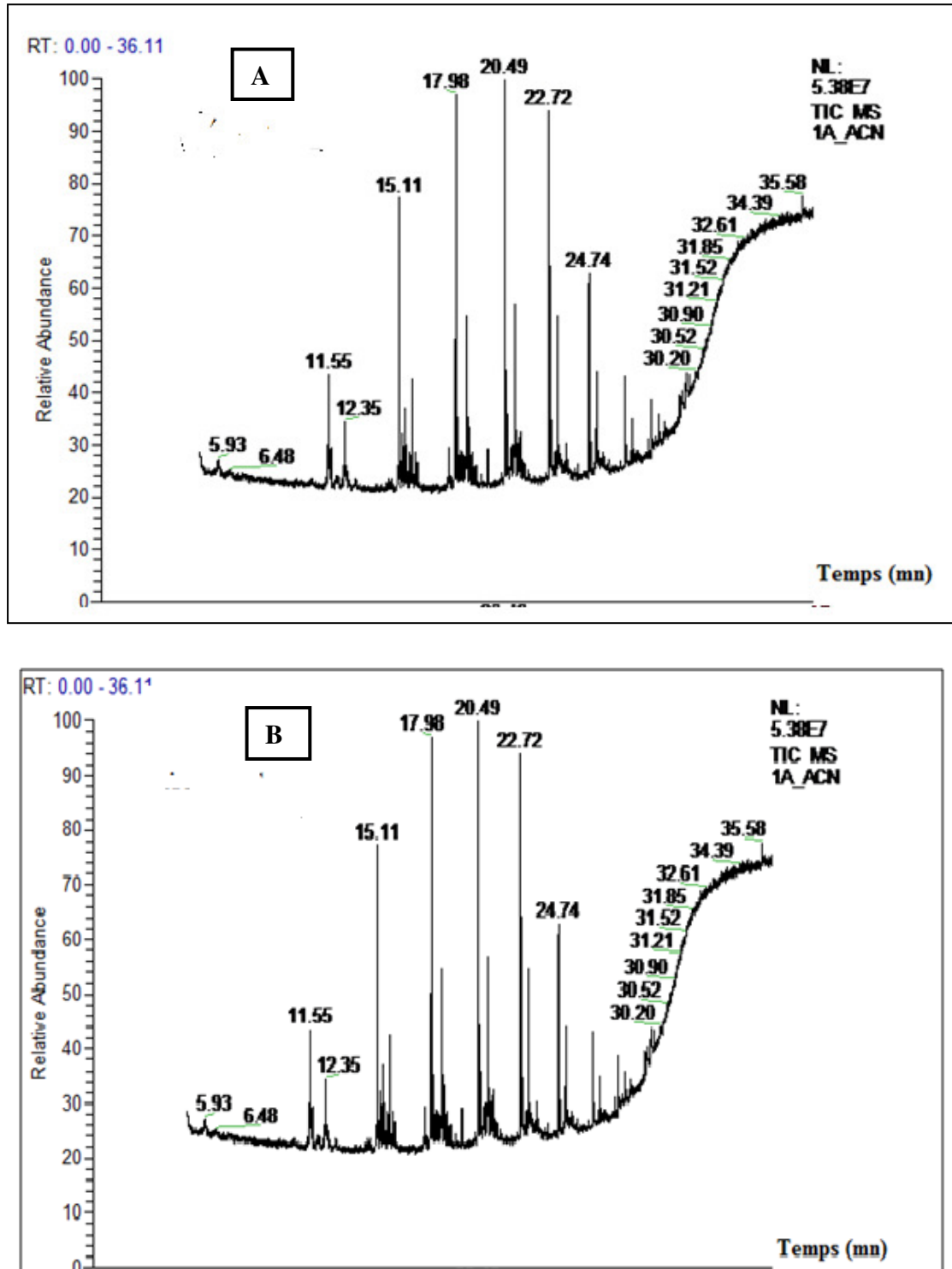


Figure III.20 : Chromatogramme du PP après extraction dans l'acétonitrile à (A) 70 °C et à (B) 40 °C

Les principaux composés identifiés sont présentés dans le tableau III.5

Chapitre 3 -Etude des interactions contenant/contenu dans le cas des barquettes de margarine de marque Matina

Tableau III.5 : Les principaux composés identifiés par CG-SM dans le PP après son extraction dans l'AcCN

Temps de rétention (mn)	Produit le plus probable
15.11	Hexadécane $C_{16}H_{34}$
17.98	Hexadécane $C_{16}H_{34}$
18.55	Docosane $C_{22}H_{46}$
20.49	Hexadécane $C_{16}H_{34}$
22.72	Hexadécane $C_{16}H_{34}$
22.88	Methyl heptadécanoate $C_{18}H_{38}O_2$
24.74	Hexadécane $C_{16}H_{34}$
24.81	7 méthyle methylnonanoate $C_{11}H_{22}O_2$
25.13	Docosane $C_{22}H_{46}$

Nous remarquons la présence des mêmes pics (mêmes composés) mais avec des intensités différentes.

Nous constatons que les pics les plus intenses correspondent à l'hexadécane qui est plus important que les deux esters identifiés avec des pics plus intenses lors de l'extraction par le méthanol. C'est le même constat pour le docosane qu'on retrouve ici avec un pic assez important, mais qui est insignifiant lors de l'utilisation du méthanol.

Ce résultat est plutôt logique car le méthanol est un solvant polaire qui favorise l'extraction des composés polaires comme les esters, par rapport aux apolaires comme les alcanes.

c) Extraction par le THF à 40 °C pendant 48 heures puis solubilisation dans l'hexane

La figure III.21 présente le chromatogramme du solvant n-hexane (A), et le chromatogramme du PP qui a subi une extraction dans le THF, puis solubilisé dans l'hexane (B)

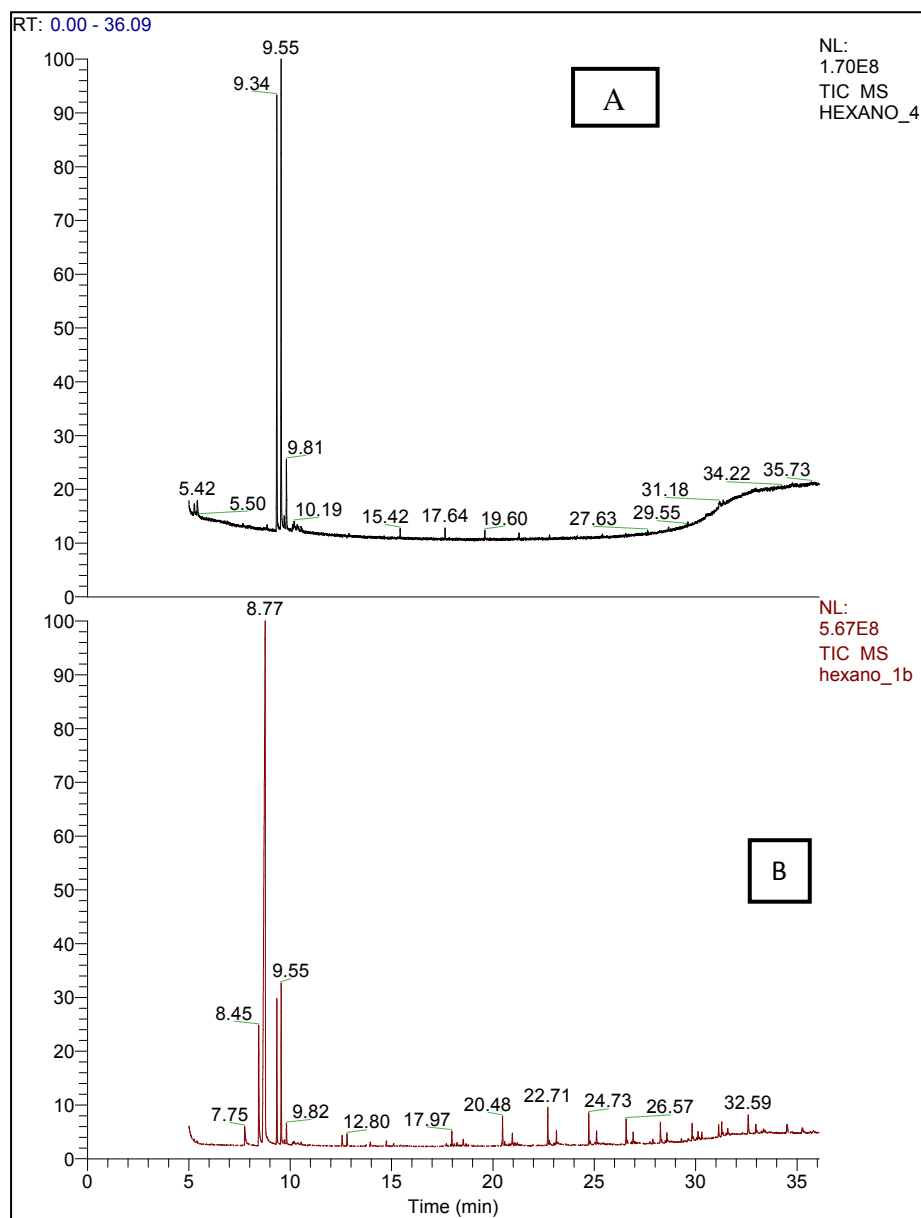


Figure III.21 : Chromatogramme de l’hexane (A) et du PP qui a subi une extraction dans le THF puis solubilisé dans l’hexane (B)

Les principaux composés identifiés sont présentés dans le tableau III.6

Tableau III.6 : Les principaux composés identifiés par CG-SM dans le PP qui a subi une extraction dans le THF puis solubilisé dans l’hexane.

Temps de rétention (mn)	Produit le plus probable
20.48	Hexadécane $C_{16}H_{34}$
22.71	Hexadécane $C_{16}H_{34}$
24.73	Untriacontane $C_{31}H_{64}$

Nous constatons la présence caractéristique de composés apolaires (probablement l’hexadécane et untriacontane).

III.6. Analyse des antioxydants par HPLC

III.6.1 Identification des antioxydants

L'analyse HPLC a d'abord été réalisée sur l'extrait de PP, avant la migration et des comparaisons ont été faites avec des solutions étalons contenant l'Irganox 1076, l'Irganox 1010 et l'Irgafos 168. La figure III.23 confirme la présence d'Irganox 1010 (pic à 7,70 min) et d'Irgafos 168 (deux pics à 9,05 et 12,21 min) [69-72] dans l'emballage en PP étudié.

L'Irganox 1010 (antioxydant primaire) et l'Irgafos 168 (antioxydant secondaire) sont les antioxydants les plus utilisés dans les emballages en plastique. Ils sont souvent incorporés ensemble afin d'obtenir une meilleure efficacité de leur effet stabilisateur [9].

La plupart des emballages alimentaires en PP contiennent de l'Irganox 1010 et de l'Irgafos 168 (figure III.22) à des concentrations dépassant 0,1% en poids [9-10].

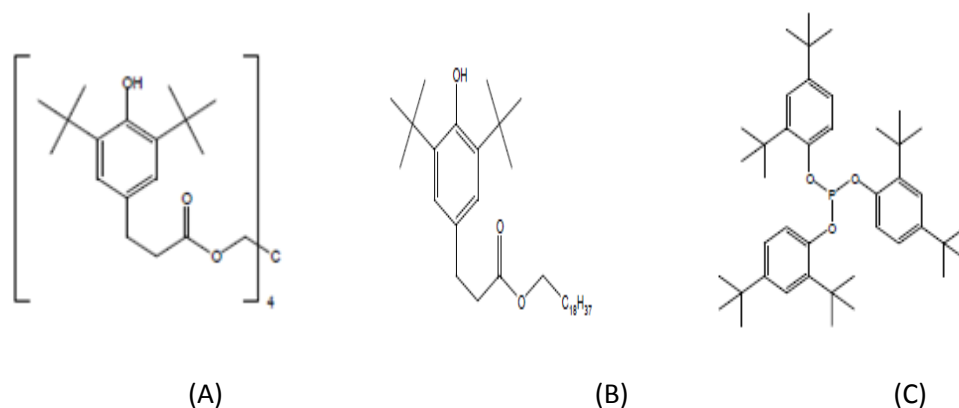


Figure III.22 : Structure chimique (A) Irganox 1010, (B) Irganox 1076, (C) Irgafos 168

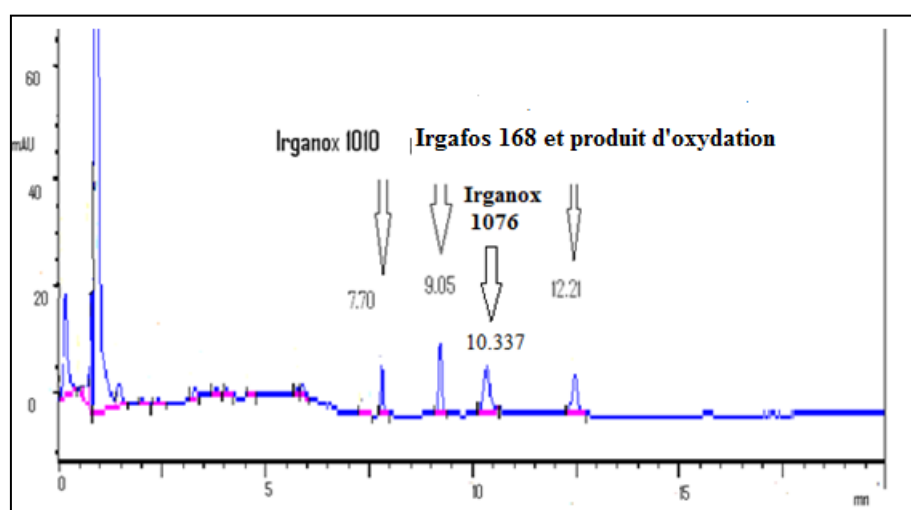


Figure III.23: Chromatogramme HPLC de l'extrait d'emballage en polypropylène avant le contact avec l'huile d'olive (absorbance à 280 nm)..

III.6.2 Étude de la migration de l'Irganox 1010

L'Irganox 1010 est un antioxydant phénolique stériquement encombré. C'est un stabilisateur très efficace et non décolorant pour les substrats organiques tels que les plastiques, les fibres synthétiques, les élastomères, les adhésifs, les cires, les huiles et les graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante.

Une étude cinétique de la migration d'Irganox 1010 à partir d'échantillons de PP qui étaient en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40°C a été réalisée par analyse HPLC. Les résultats sont présentés sur la figure III.24. Une diminution significative de la concentration d'Irganox 1010 est observée (de 13,35 mg / kg à 4,76 mg / kg à 40 °C et à 5,85 g / kg à 20°C à la fin du 10ème jour de contact avec l'huile d'olive) qui peut être liée à un phénomène de migration dans l'huile d'olive. D'un autre côté, les plus hauts niveaux de migration ont eu lieu au cours des premiers jours. Une diminution de la concentration de l'additif dans l'emballage est observée les autres jours.

On constate également que la migration de l'additif est relativement plus importante à 40°C.

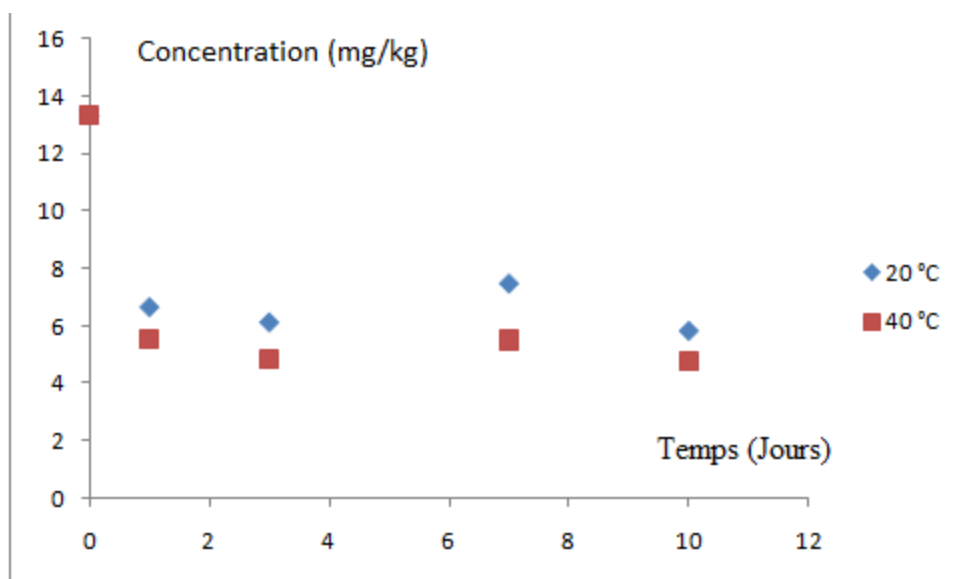


Figure III.24: Cinétique de migration de l'Irganox 1010 dans l'huile d'olive.

III.6.3 Étude de la migration de l'Irganox 1076

L'Irganox1076, antioxydant phénolique à encombrement stérique, est un stabilisant très efficace et non décolorant pour les substrats organiques tels que les plastiques, les fibres synthétiques, les élastomères, les adhésifs, les cires, les huiles et les graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante. L'Irganox

1076 est inodore, stable à la lumière et possède une excellente rétention de la couleur. Il présente une bonne compatibilité avec la plupart des substrats, une faible volatilité et une grande résistance à l'extraction.

On a remarqué la présence de l'Irganox 1076, avec un temps de rétention de 10.337 mn (figure III.23), mais l'exploitation cinétique de la migration est impossible à réaliser dans les conditions de l'expérience.

III.6.4 Etude de la migration d'Irgafos 168

L'Irgafos 168 est un stabilisateur de traitement de phosphite hydrolytiquement stable. En tant qu'antioxydant secondaire, Irgafos 168 réagit au cours du traitement avec des hydroperoxydes formés par auto oxydation de polymères empêchant la dégradation induite par le procédé et augmentant la performance des antioxydants primaires.

Cet additif réagit facilement pour former son produit d'oxydation, le phosphate de tris (2,4-di-tert-butylphénol) (figure 4.19) [71-75]. La présence d'Irgafos 168 a été confirmée mais il était impossible de faire une estimation quantitative à cause de la présence de deux pics dus à l'Irgafos 168 et à son produit d'oxydation (figure III.25). Car, dans le même temps, il y avait un processus de migration et un processus d'oxydation de cet additif.

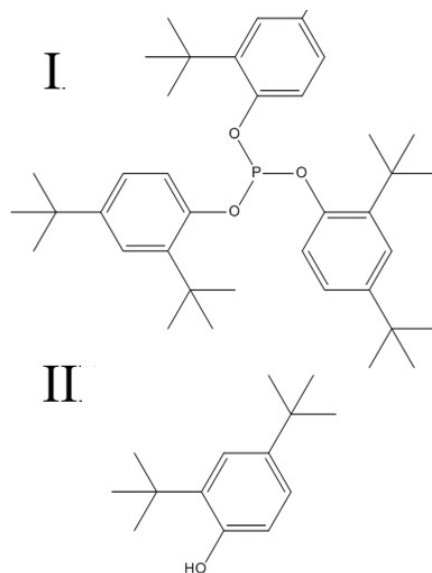


Figure III.25 : Structure chimique de l'Irgafos 168 (I) et de l'Irgafos 168 oxydé (II).

La figure III.26 montre le chromatogramme HPLC d'un échantillon contenant 5 mg / l d'Irgafos 168 dans l'éthanol. Deux pics sont observés à 9,095 et 12,912 min correspondant respectivement au produit d'oxydation et à l'Irgafos 168. Ce fait confirme l'instabilité de l'Irgafos 168, déjà oxydé avant son utilisation comme additif.

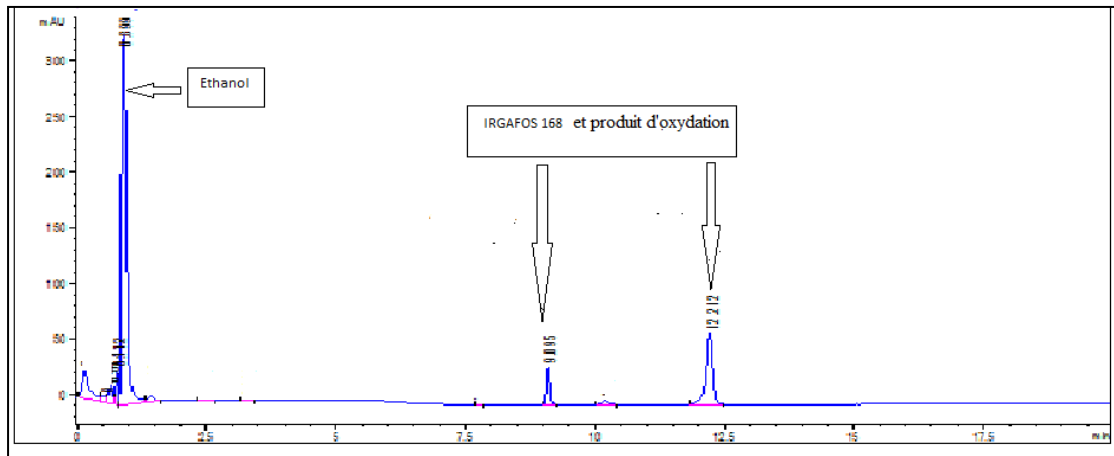


Figure III.26 : Chromatogramme HPLC de 5 mg / L d'Irgafos 168 dans l'éthanol (absorbance à 280 nm).

III.7. Test de migration globale

D'après le tableau III.7, on voit que les échantillons sont conformes à la valeur limite fixée par la réglementation européenne qui est de $10\text{mg}/\text{dm}^2$ (Directive de la Commission 97/48/CE du 29 juillet 1997 amendant la Directive du Conseil 82/711/CEE, fixant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des matériaux et objets en matière plastique, destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires (93/8/CEE), Journal officiel des Communautés européennes du 12 août 1997 n° L 222, p 10).

Tableau III.7 : Résultats du test de migration globale de la barquette Matina en PP dans les deux milieux simulateurs (éthanol 95 % et l'isooctane).

Conditions	Simulant	Migration globale (mg/dcm^2)
10 j, 40°C	Ethanol 95%	2.60 ± 0.58
2 j, 20°C	Isooctane	4.33 ± 0.60

III.8. Conclusion

Les tests de variation de masse ont montré la présence de deux phénomènes d'interactions qui sont la migration et la sorption, phénomènes qui sont plus importants avec la température.

Le suivi des milieux simulateurs (huile d'olive brute et huile de tournesol) en mesurant l'indice de peroxyde, a montré que cet indice augmentait en fonction de la

Chapitre 3 -Etude des interactions contenant/contenu dans le cas des barquettes de margarine de marque Matina

température et qu'il était plus élevé dans le cas de l'huile d'olive brute. On a constaté que pour les deux milieux simulateurs et après 12 jours d'essais, cet indice restait inférieur aux limites de la réglementation internationale (CODEX-STAN 210-1999).

L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré, dans le cas du PP, la présence de certains additifs ou composés de dégradation contenant des groupes carbonyle et / ou éther dans leur chaîne moléculaire. Le suivi des rapports d'absorbances correspondants ont mis en évidence la migration de ces substances qui est favorisée par les hautes températures.

L'analyse par la SAA a montré la présence du calcium et du magnésium. Des phénomènes de migration et de sorption ont été observés dans le cas du calcium, car le milieu simulateur et l'emballage en contiennent.

La CG-SM a permis d'identifier deux esters et des alcanes qui peuvent être utilisés comme additifs avec le carbonate de calcium pour la résistance aux chocs et/ou comme lubrifiants.

L'étude par HPLC des échantillons en PP a permis d'identifier la présence d'Irganox 1010, l'Irgafos 168 et l'Irganox 1076 en tant qu'antioxydants, et d'estimer la diminution de la concentration d'Irganox 1010 de 13,35 mg / kg à 4,76 mg / kg pour une température de 40°C et à 5,85 mg / kg pour une température de 20°C, après 10 jours de contact avec l'huile d'olive.

Dans le cas du PP, la migration d'Irgafos 168 n'a pas pu être évaluée car elle est très sensible à l'oxydation [71-75].

L'analyse par MEB a montré dans le cas du PP, la présence du phénomène de migration avec une accentuation de ce dernier à 40°C.

Les tests de migration globale effectués sur les emballages en PP de margarine Matina, ont montré dans le cas de l'utilisation de deux simulants de substitution (éthanol 95 % et isooctane), que cet emballage est conforme à la réglementation européenne concernant les emballages alimentaires.

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

IV. : Résultats et discussions : Bouteille et bouchon (Elio)

IV.1. Cas des bouteilles d'huile Elio en PET

IV.1.1. Evolution du taux de variation de masse

IV.1.1.1. Effet de la température

La figure IV.1 illustre l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les éprouvettes de PET mises en contact avec l'huile de tournesol à 20 et 40°C.

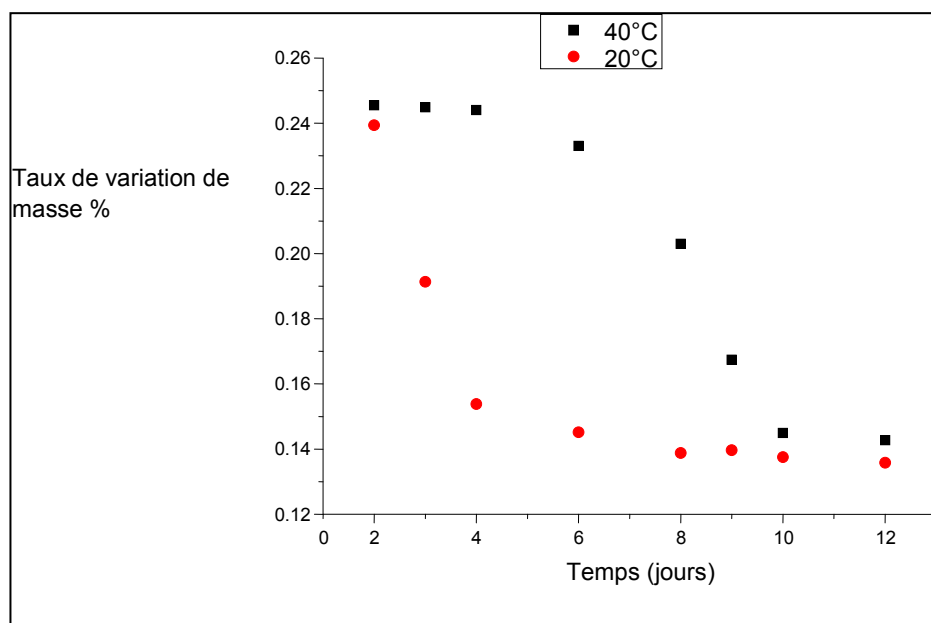


Figure IV.1: Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PET mises en contact avec l'huile de tournesol.

Dans les trois premiers jours, le taux de variation de masse est élevé, ce qui implique la pénétration de certains constituants de l'huile dans les éprouvettes, c'est le phénomène sorption. A partir du quatrième jour on observe la diminution du taux de variation de masse, ce qui signifie la migration de certains additifs vers le milieu simulateur, c'est le phénomène de migration.

Il est à noter que la cinétique de diminution est beaucoup plus marquée à 40°C qu'à 20°C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur le phénomène de perte de masse des éprouvettes. Il est lié au fait que la température augmente la mobilité des composés de faible poids moléculaire, ce qui favorise leur passage dans le milieu simulateur.

IV.1.2 Evolution des propriétés de l'huile de tournesol

IV.1.2.1 Evolution de l'indice de peroxyde

Les oxydations représentent les principales altérations des matières grasses insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif.

Les altérations conduisant au rancissement oxydatif sont l'autoxydation et la photooxydation. Les produits primaires de ces oxydations sont des peroxydes qui peuvent générer, après leur dégradation, des composés de faible poids moléculaire (carbonyles, alcools, acides,...), dont certains sont très olfactifs. A ce stade, la flaveur de « rance » se développe dans le lipide altéré, ce qui réduit sa qualité marchande et conditionne directement sa durée de vie.

Le rancissement oxydatif ou hydrolytique des lipides limite leur durée de conservation et les rend inaptes à la consommation alimentaire [76].

La réglementation internationale des huiles végétales (CODEX STAN 210-1999) a établi des indices d'oxydation qui servent à évaluer l'état de peroxydation (rancissement oxydatif) [77]. Il s'agit le plus souvent de l'indice de peroxyde, et de l'indice d'acide ou de l'acidité. L'indice de peroxyde est fixé à 10 meq d'O₂/kg de corps gras. L'indice d'acide est fixé à 0,6 max en mg KOH/g d'huile

IV.1.2.1.1 Effet de la température :

La figure IV.2 illustre l'influence de la température sur l'indice de peroxyde.

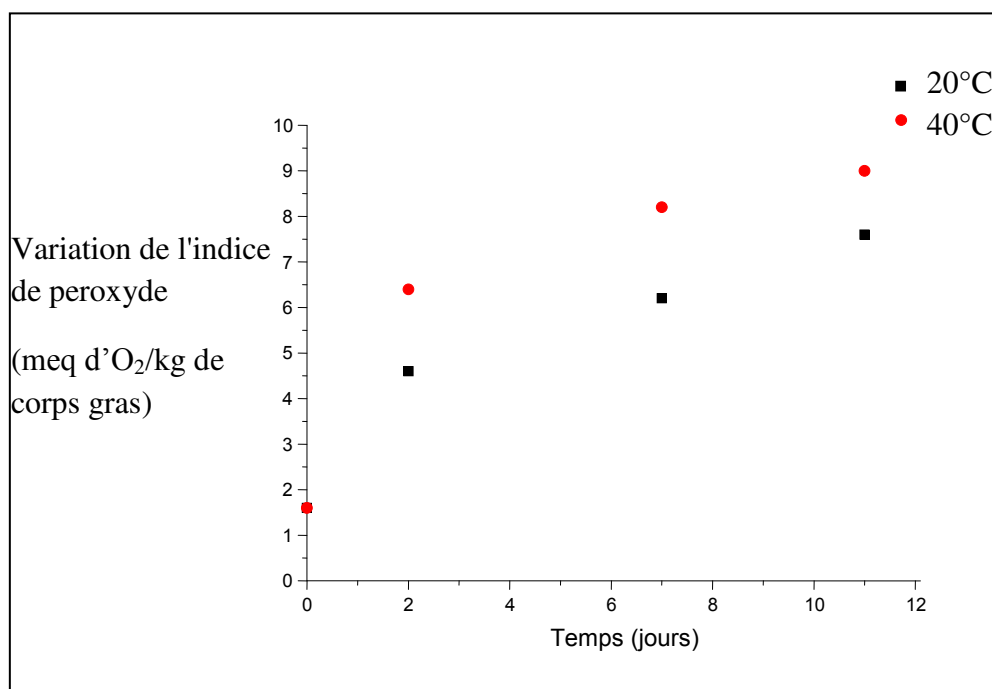


Figure IV.2 : Influence de la température sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de PET mises en contact avec l'huile de tournesol

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

Les deux courbes ont une allure croissante, ce qui signifie l'oxydation de l'huile de tournesol.

De plus les valeurs obtenues à 40°C sont plus élevées que celles à 20°C, ce qui revient à dire que la température accélère le taux d'oxydation des acides gras contenus dans l'huile. L'indice de peroxyde de l'huile de tournesol et après 11 jours de contact avec le PET est de 7,6 meq d'O₂/kg de corps gras à 20°C et de 9,1 meq d'O₂/kg de corps gras à 40°C reste inférieure à la valeur limite de la réglementation internationale, qui est de 10 meq d'O₂/kg de corps gras.

IV.1.2.2 Evolution de l'indice d'acide

Les résultats de variation de l'indice d'acide sont résumés dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 : Variation de l'acidité de l'huile de tournesol

Echantillon	Acidité (mg KOH/g d'huile)
Témoin	0.112
20°C pendant 12j	0.112
40°C pendant 12j	0.126

Les résultats obtenus montrent que la température a une légère influence sur la variation de l'acidité. En effet, l'augmentation de la température augmente l'acidité de l'huile.

IV.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

IV.1.3.1. Analyse du spectre infrarouge du PET témoin

Le spectre infrarouge de la pastille PET témoin (qui n'a subi aucun essai de migration) est illustré sur la figure IV.3.

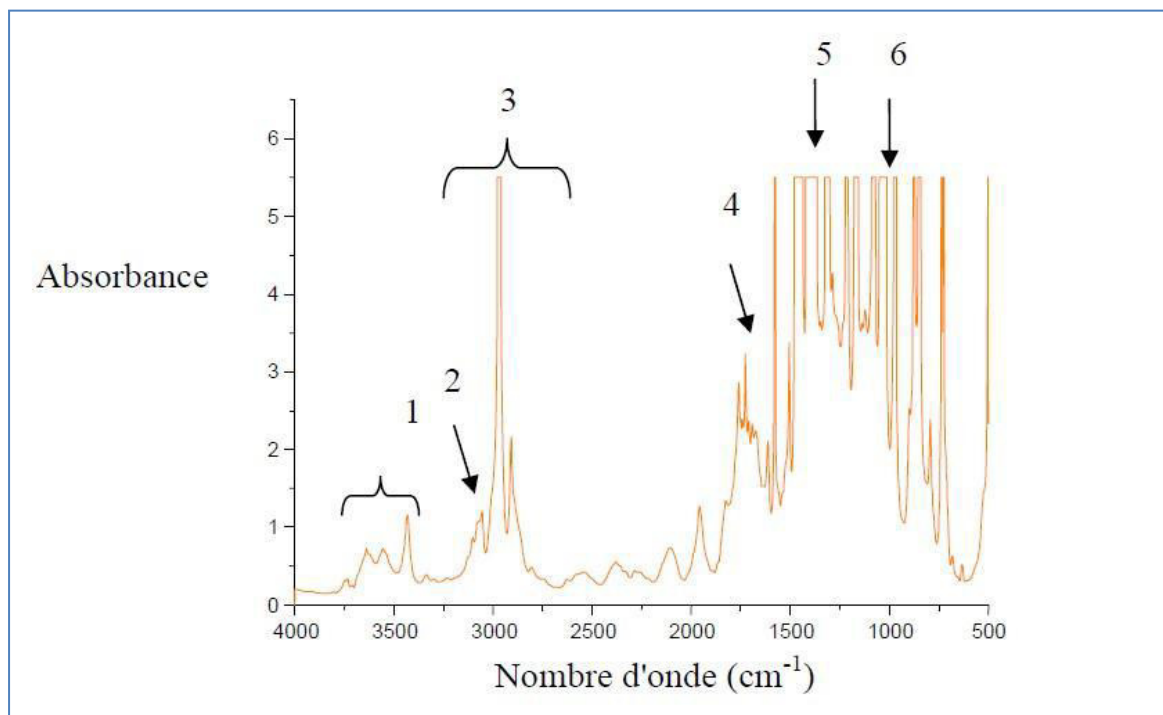


Figure IV.3 : Spectre infrarouge de la pastille de PET témoin [78-79]

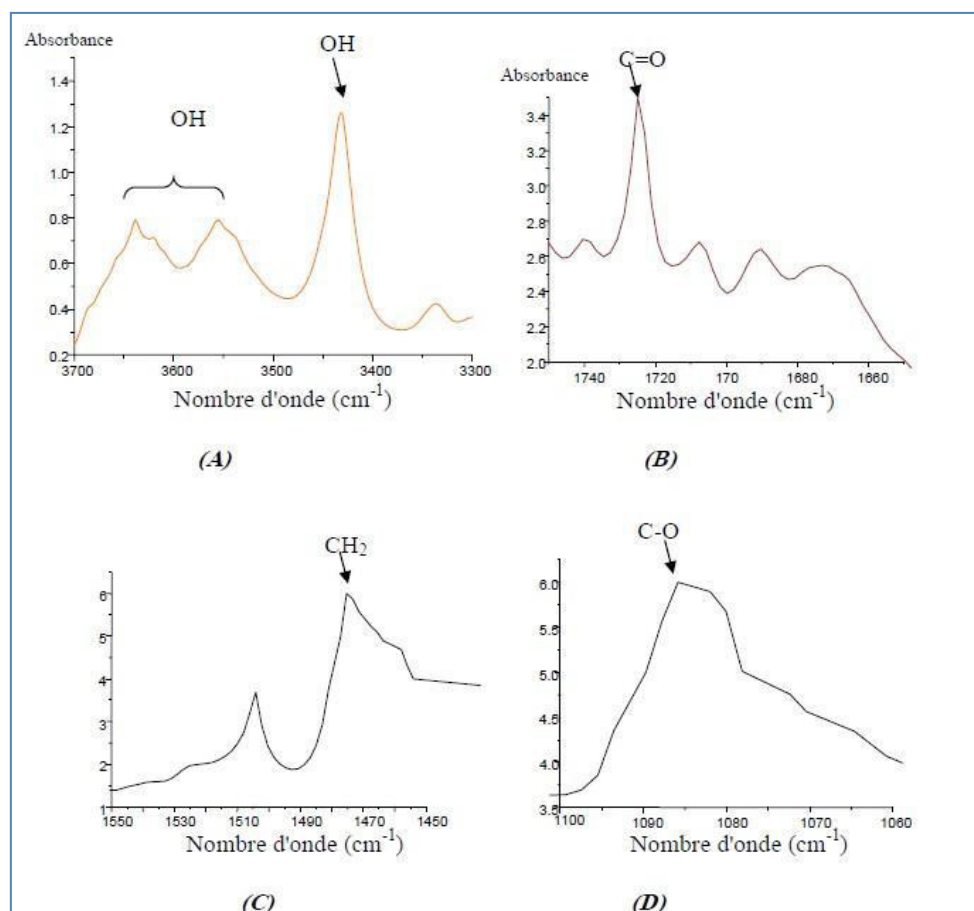


Figure IV.4: Zoom sur les fonctions étudiées du spectre infrarouge de la pastille du PET témoin.

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

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

Tableau IV.2: Principales bandes caractéristiques du PET.

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

IV.1.3.2. Analyse des spectres des films du PET après contact avec l'huile d'olive

Les figures IV.5 et IV.6 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40°C, respectivement pendant, 2, 6, 9 jours et 12 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

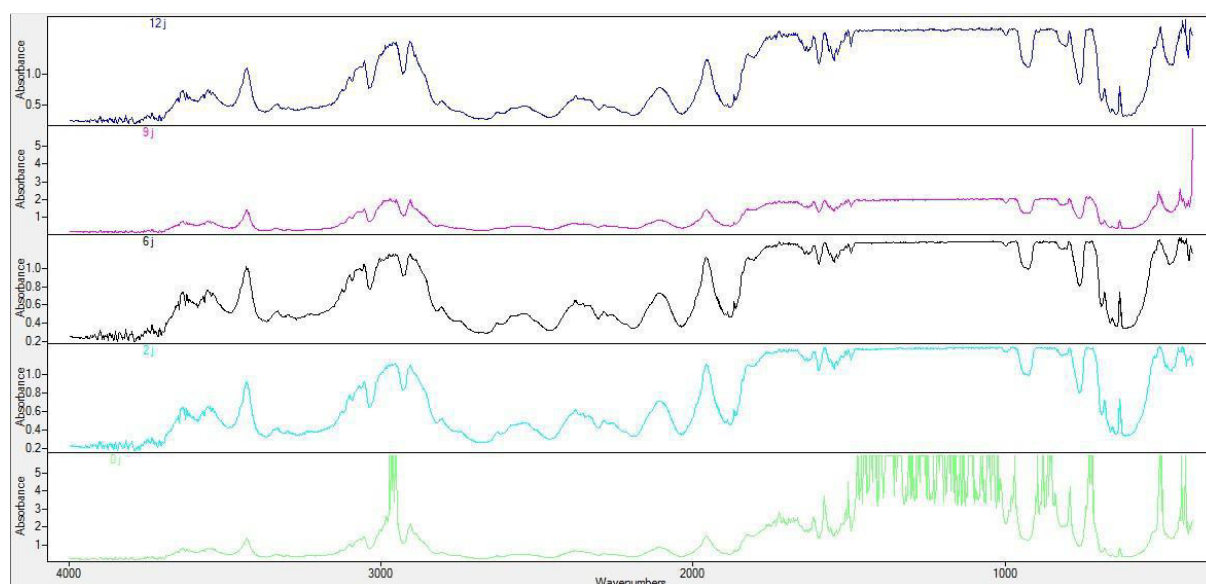


Figure IV.5 : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20°C

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

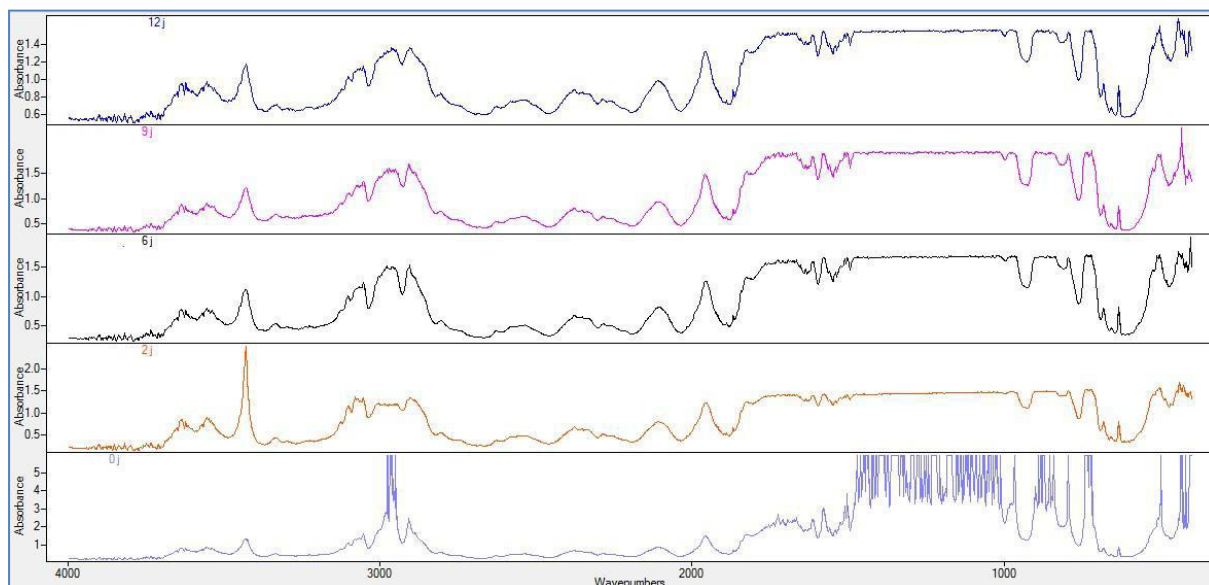


Figure IV.6 : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C

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

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

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés sur les figures IV.7 à IV.12

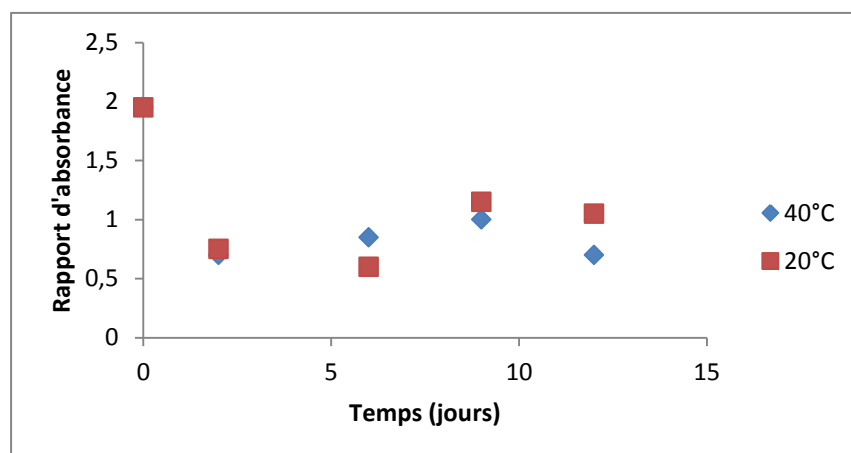


Figure IV.7 : Evolution du rapport d'absorbances A_{1074} / A_{1409} (C-O), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

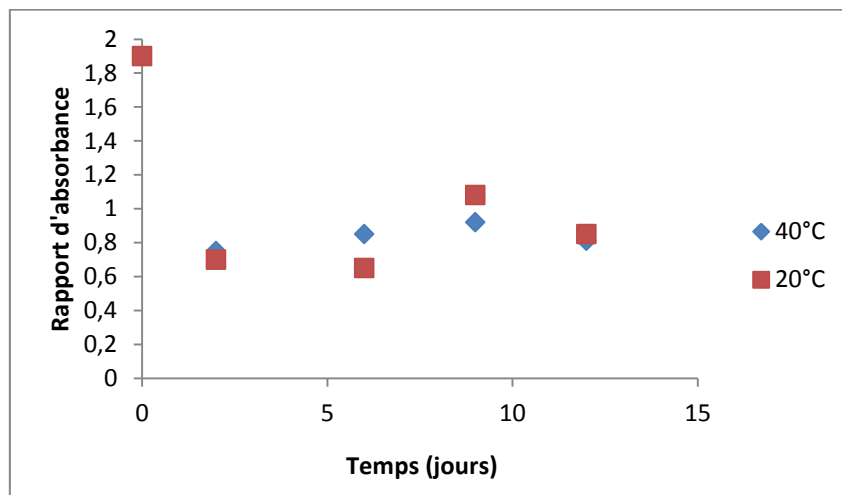


Figure IV.8 : Evolution du rapport d'absorbances A1475/ A1409 (CH2), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

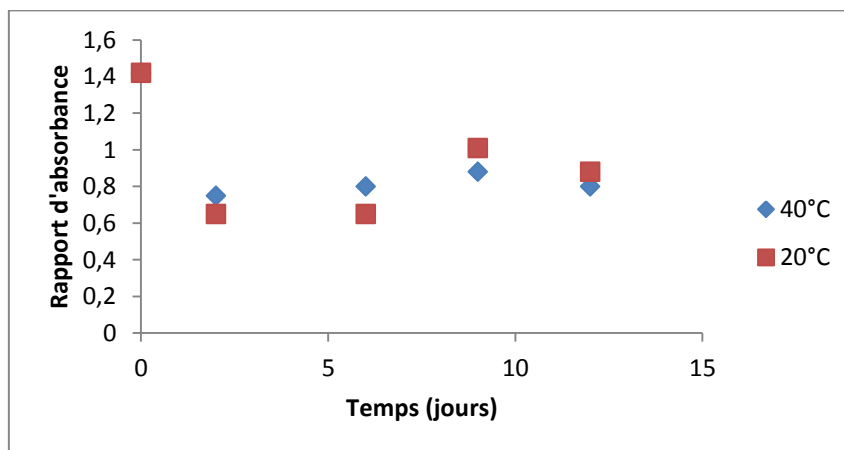


Figure IV.9 : Evolution du rapport d'absorbances A1725/ A1409 (C=O), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

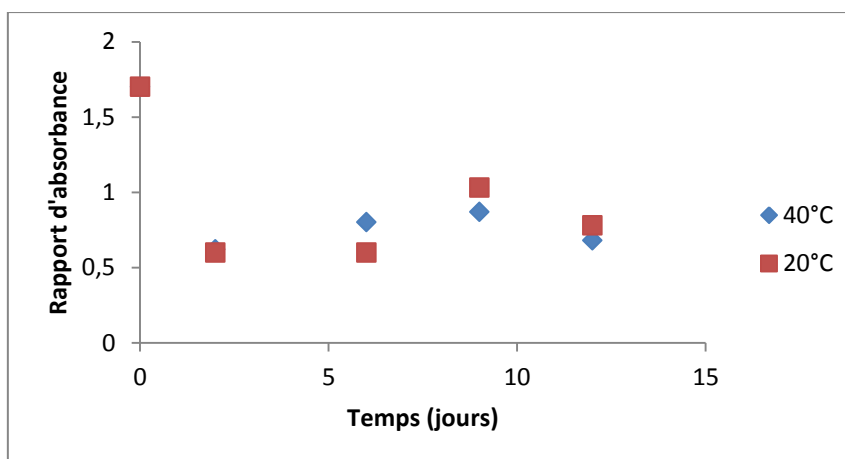


Figure IV.10 : Evolution du rapport d'absorbances A2971/ A1409 (OH), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

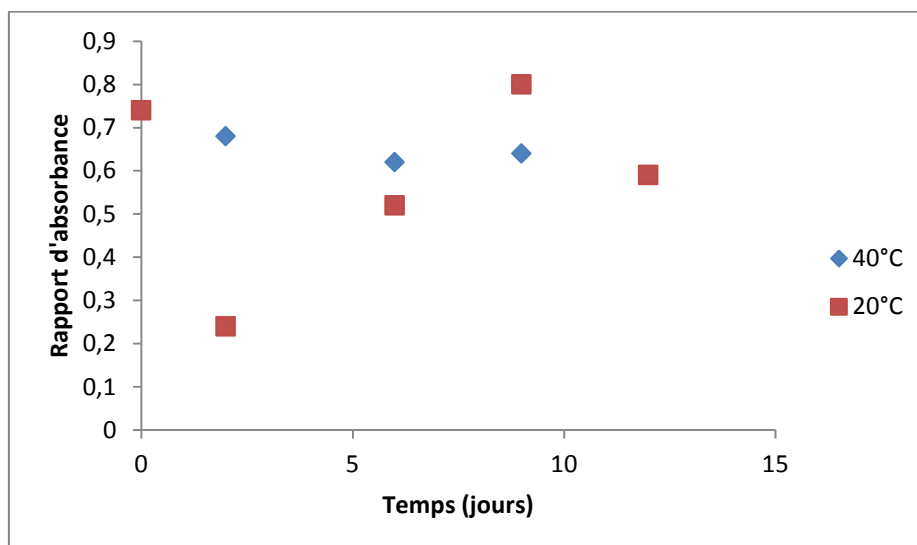


Figure IV.11 : Evolution du rapport d'absorbances A3054/ A1409 (CH), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

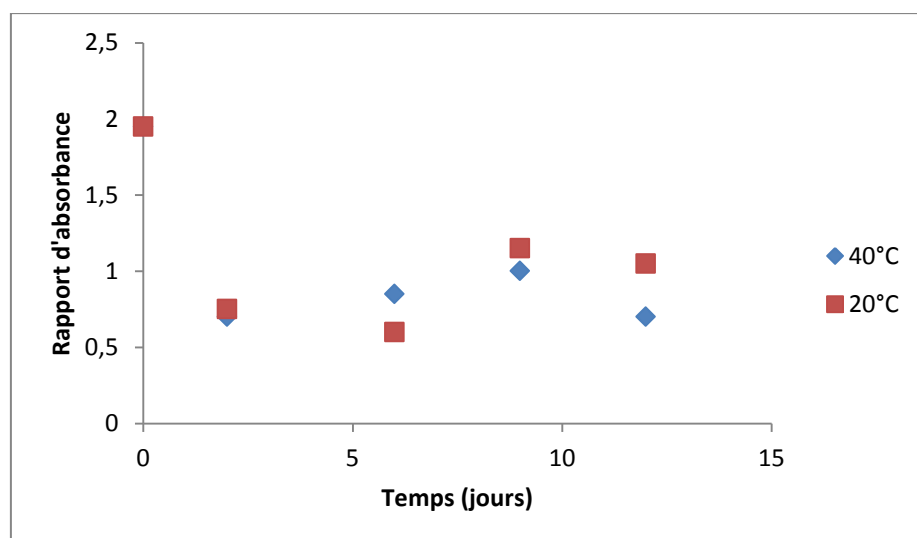


Figure IV.12 : Evolution du rapport d'absorbances A3639/ A1409 (OH), en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive

A partir des résultats des figures IV.7 à IV.12, on note des interactions entre les éprouvettes en PET et l'huile d'olive. Toutes les courbes ont une allure décroissante en fonction du temps, ce qui indique qu'il y a eu migration des additifs correspondants et des résidus de synthèse du PET. L'augmentation des rapports d'absorbance des bandes des OH est due à la pénétration de certains composés (acides gras) vers les éprouvettes en PET qui indique le phénomène de sorption et aussi la dégradation de PET qui est caractérisée par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools.

IV.1.4 Analyse par spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour déterminer la teneur de trois métaux : Zn, Ca, Fe, dans l'huile de tournesol, les éprouvettes en PET témoins et les éprouvettes d'essais de migration du 2^{ème}, 5^{ème}, 11^{ème}. Les courbes d'étalonnage des différents métaux analysés sont présentées en annexe B.

IV.1.4.1 Détermination de la teneur en métaux du PET et de l'huile de tournesol témoin

Les teneurs en métaux du PET et de l'huile témoin utilisées pour dans notre travail sont regroupées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Teneurs en métaux du milieu simulateur et du PET.

Teneur ppm (mg/kg)	Zn	Ca	Fe
L'huile de tournesol	13.80	33,90	0,43
PET	2.18	0,74	0,65

Du tableau IV.3, on remarque la présence dans le PET des trois métaux en faible quantité. Dans le cas de l'huile de tournesol, on trouve tous les métaux sauf le Pb.

IV.1.4.2 Détermination de la teneur en métaux après les essais à 40°C

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.4. On remarque que la variation de la concentration de Fe et Zn, ce qui implique à la fois la pénétration de ces éléments dans les éprouvettes de PET et la migration des additifs les contenant dans l'huile. L'augmentation de la concentration de Ca indique sa pénétration dans les éprouvettes de PET.

Tableau IV.4 : Teneurs en métaux dans le PET à 40°C.

Temps (jours)	Teneur en mg/kg		
	[Ca]	[Zn]	[Fe]
0	0.74	2.20	0.65
2	3.75	1.95	0.98
5	7.14	1.93	1.62
11	17,00	2.20	0.92

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

IV.1.4.3 Détermination de la teneur en métaux après les essais à 20°C

Les résultats obtenus sont présentés dans tableau IV.5. Les concentrations de Zn ont diminué. Cette diminution est justifiée par la migration de certains additifs qui contiennent cet élément.

Les teneurs en Ca et Fe ont varié, ce qui montre la présence simultanée de la migration des additifs et de la pénétration de l'huile dans les éprouvettes.

Tableau IV.5 : La teneur en métaux dans PET à 20°C.

Temps (jour)	Teneur en mg/kg		
	[Ca]	[Zn]	[Fe]
0 j	0,74	2.20	0,65
2j	9.41	1.82	1.46
5j	4.98	1.71	0,76
11j	4.79	1.72	0,70

En comparant les résultats des tableaux IV.4 et IV.5, on note que les teneurs mesurées à 40°C sont supérieures à celles mesurées à 20°C, ce qui confirme l'influence de la température.

IV.1.4.4. Suivi de métaux lourds toxiques

Une autre campagne d'analyses a été réalisée pour déterminer les teneurs des métaux lourds toxiques dans le PET et suivre leur évolution en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur (tableau IV.6)

Tableau IV.6 : La teneur du PET en métaux lourds.

Elément	Pb (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cd (mg/kg)
Témoin	6,22	24,31	4,41	2,66	0,73
04 jours (20°C)	4,12	15,87	2,01	0,72	0,52
08 jours (20°C)	3,71	7,16	1,59	0,30	0,01
04 jours (40°C)	2,83	1,88	1,46	0,17	0,02
08 jours (40°C)	1,15	0,45	0,47	0,07	0,01

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

Nous remarquons à partir du tableau IV.6 que le PET contient des teneurs en métaux lourds assez faibles de l'ordre du ppm (mg/kg) avec une valeur maximale pour le manganèse (24,31 mg/kg).

Nous constatons pour les cinq métaux lourds une diminution de la teneur en fonction du temps, le phénomène de migration est accentué par la température.

IV.1.4.5. Détermination de l'antimoine par ICP-MS

On a procédé à l'analyse de deux échantillons témoins en PET suivants :

Les principaux résultats d'analyses sont donnés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Teneurs du Sb dans le PET

Nom de l'échantillon	Concentration moyenne (mg/kg)
Echantillon 1	242,50
Echantillon 2	242,20
Moyenne	242,35

Nous remarquons une teneur en antimoine obtenues sont dans le même ordre de grandeur que celles citées dans la une étude sur le marché européen où on a trouvé une valeur moyenne de 224 ± 32 ppm et une médiane de 220 ppm [80].

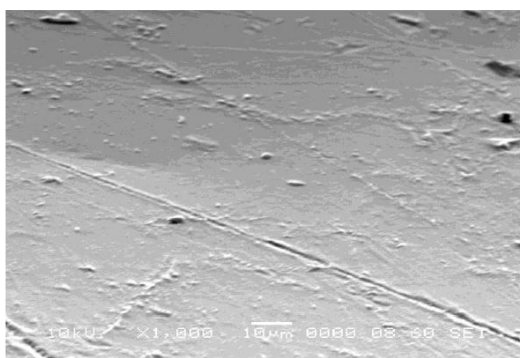
IV.1.5 Caractérisation par microscopie à balayage électronique

La figure IV.13 illustre les images des échantillons de PET par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons de PET avant et après contact avec l'huile d'olive pendant 11 jours à 20 et 40°C.

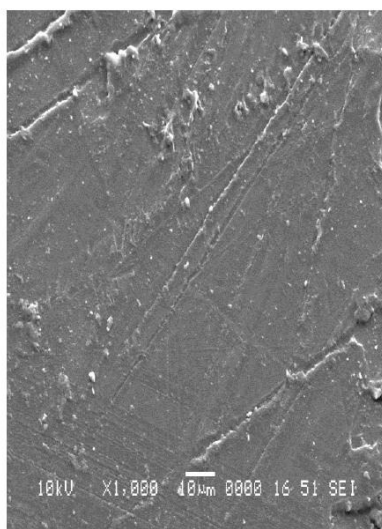
Par comparaison des images des échantillons de PET témoins (0j) à celles des échantillons ayant subi les essais de migration pendant 11 jours dans l'huile d'olive, on observe l'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur. Les trous observés sont plus importants à 40°C ce qui confirme l'effet de la température sur le phénomène de migration et de sorption.

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

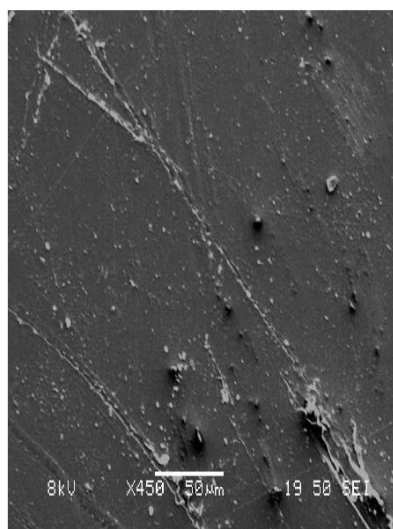
Par ailleurs les surfaces des éprouvettes ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec le témoin qui présente une surface beaucoup plus lisse ce qui indique qu'il y a eu migration des additifs.



PET témoin (0j)



PET à 20°C



PET à 40°C

Figure IV.13 : Morphologie des films de PET après contact avec l'huile d'olive pendant 11 jours.

IV.1.6. Analyse des échantillons par CG-SM

Afin de déterminer les additifs et les composés présents dans la bouteille d'huile en PET, nous avons utilisé deux solvants d'extraction (méthanol et acétonitrile).

a) Extraction par le méthanol

Les chromatogrammes d'analyses par CG-SM sont présentés sur la figure IV.14 (cas de l'extraction par le méthanol à 70°C) et la figure IV.15 (cas de l'extraction par le méthanol à 40°C).

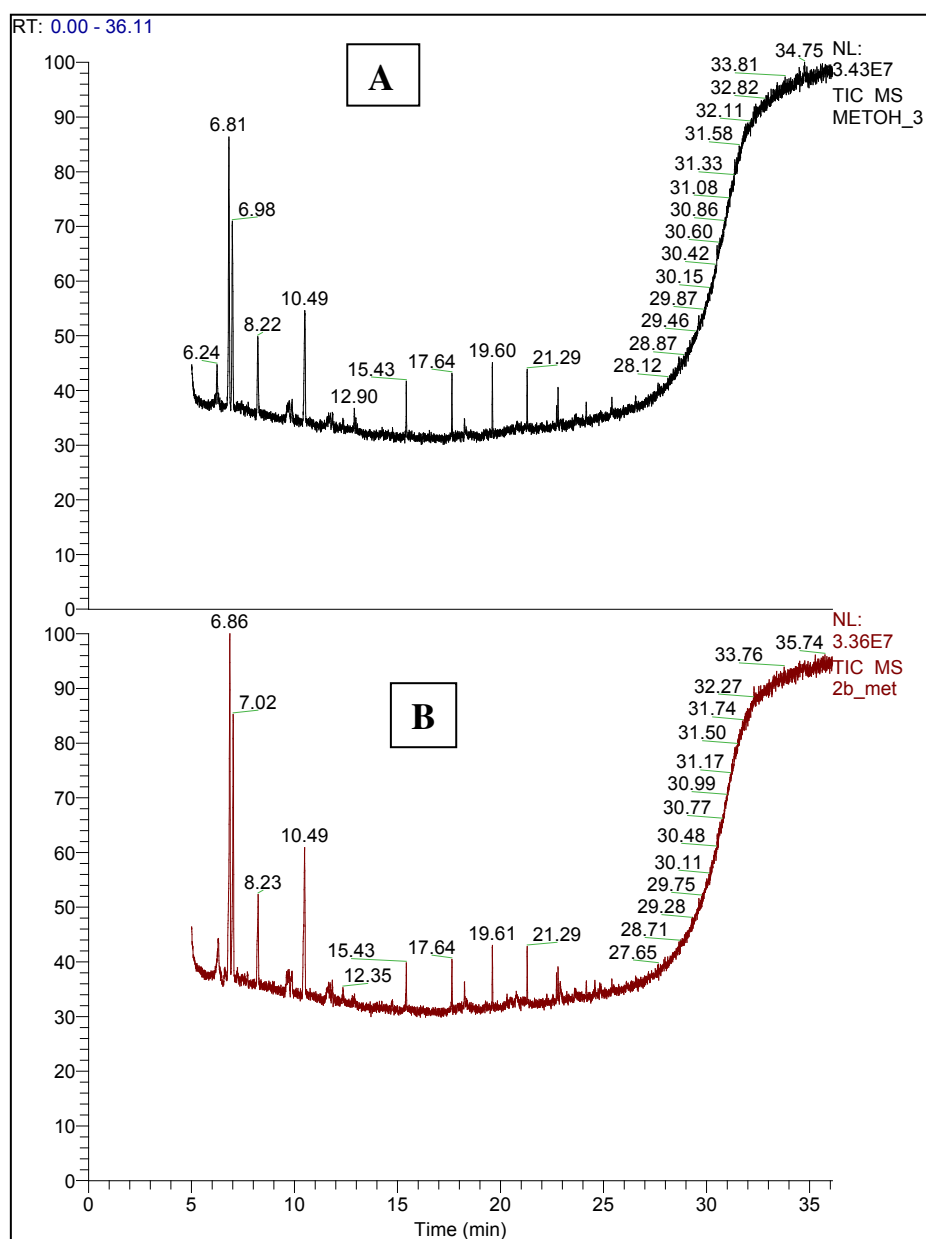


Figure IV.14 : Chromatogramme du méthanol (A) et du PET après extraction dans le méthanol, à 70°C pendant 24 heures (B)

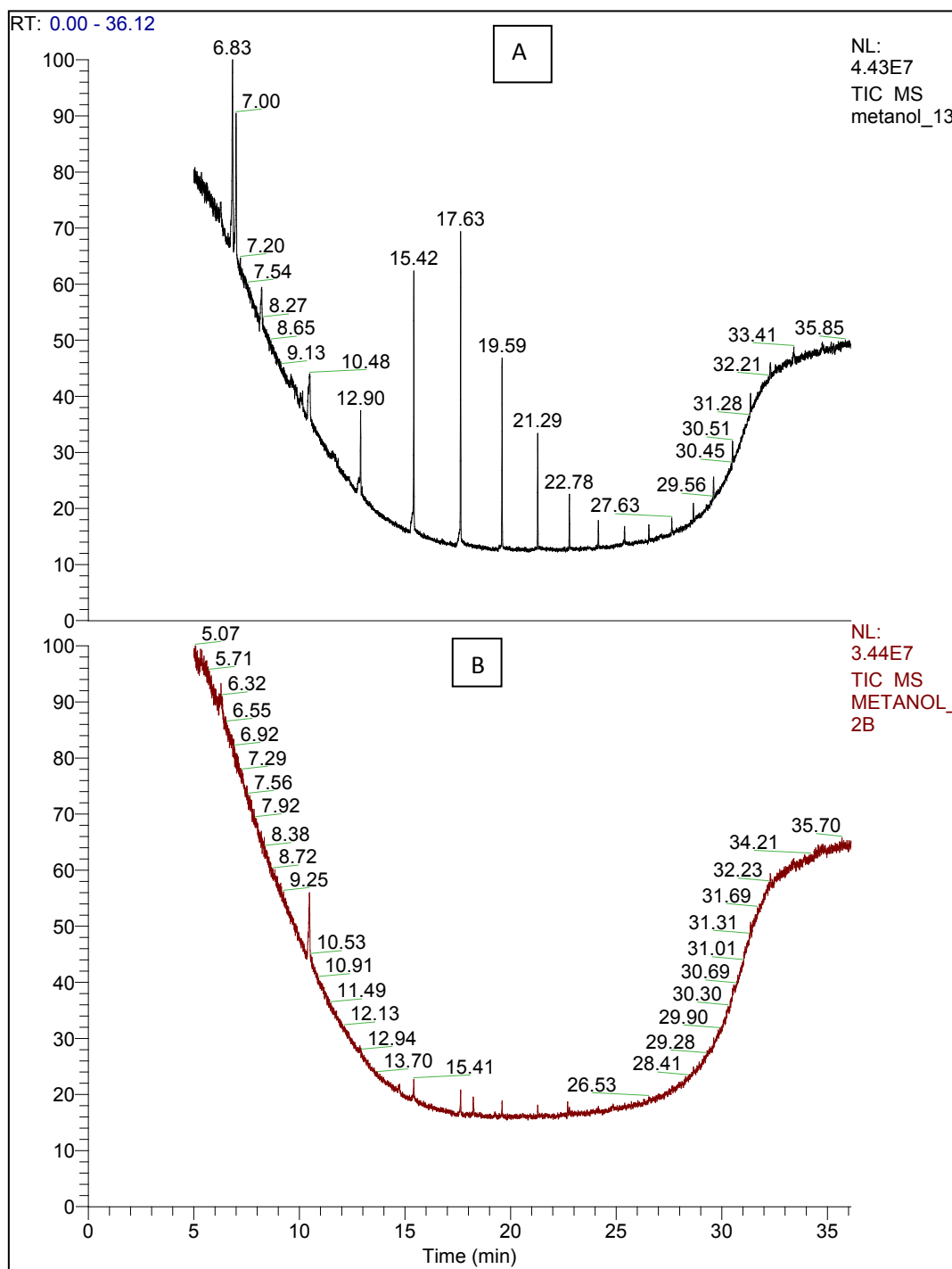
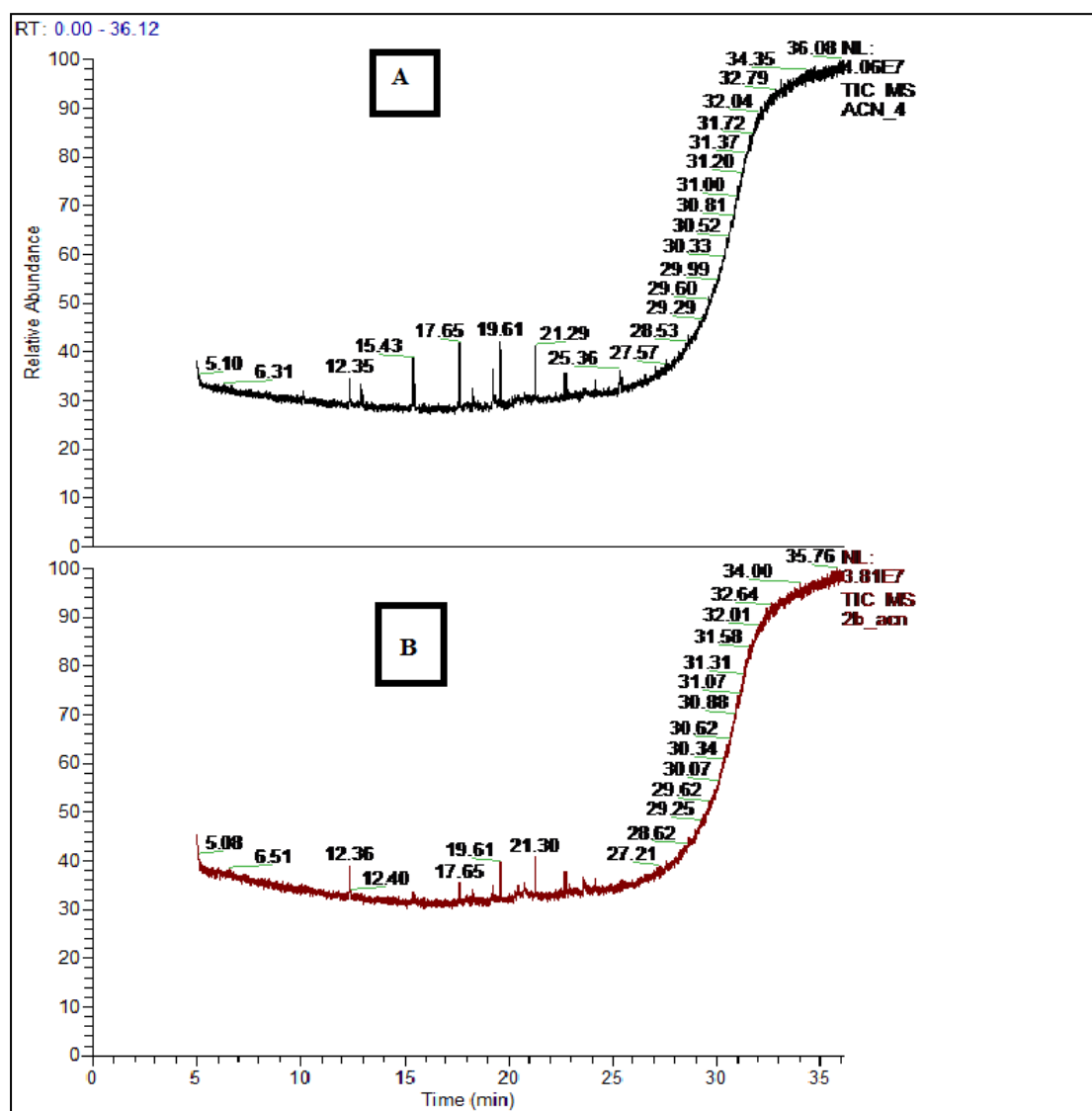


Figure IV.15 : Chromatogramme du méthanol (A) et du PET après extraction dans le méthanol, à 40 °C pendant 48 heures (B)

Nous remarquons d'après les figures IV.14 et IV.15, l'absence de pics supplémentaires significatifs par rapport aux pics du solvant (méthanol), dans les conditions d'analyse testées.

b) **Extraction par l'acétonitrile** : Les chromatogrammes d'analyses par CG-SM sont présentés sur les figures IV.16 (cas de l'extraction par l'acétonitrile à 70°C pendant 24 heures) et la figure IV.17 (cas de l'extraction par l'acétonitrile à 40°C pendant 24 heures).



pendant 48heures).

FigureIV.17 : Chromatogramme de l'AcCN (A) et du PETaprès extraction dans l'AcCN à 40°C pendant 24 heures (B).

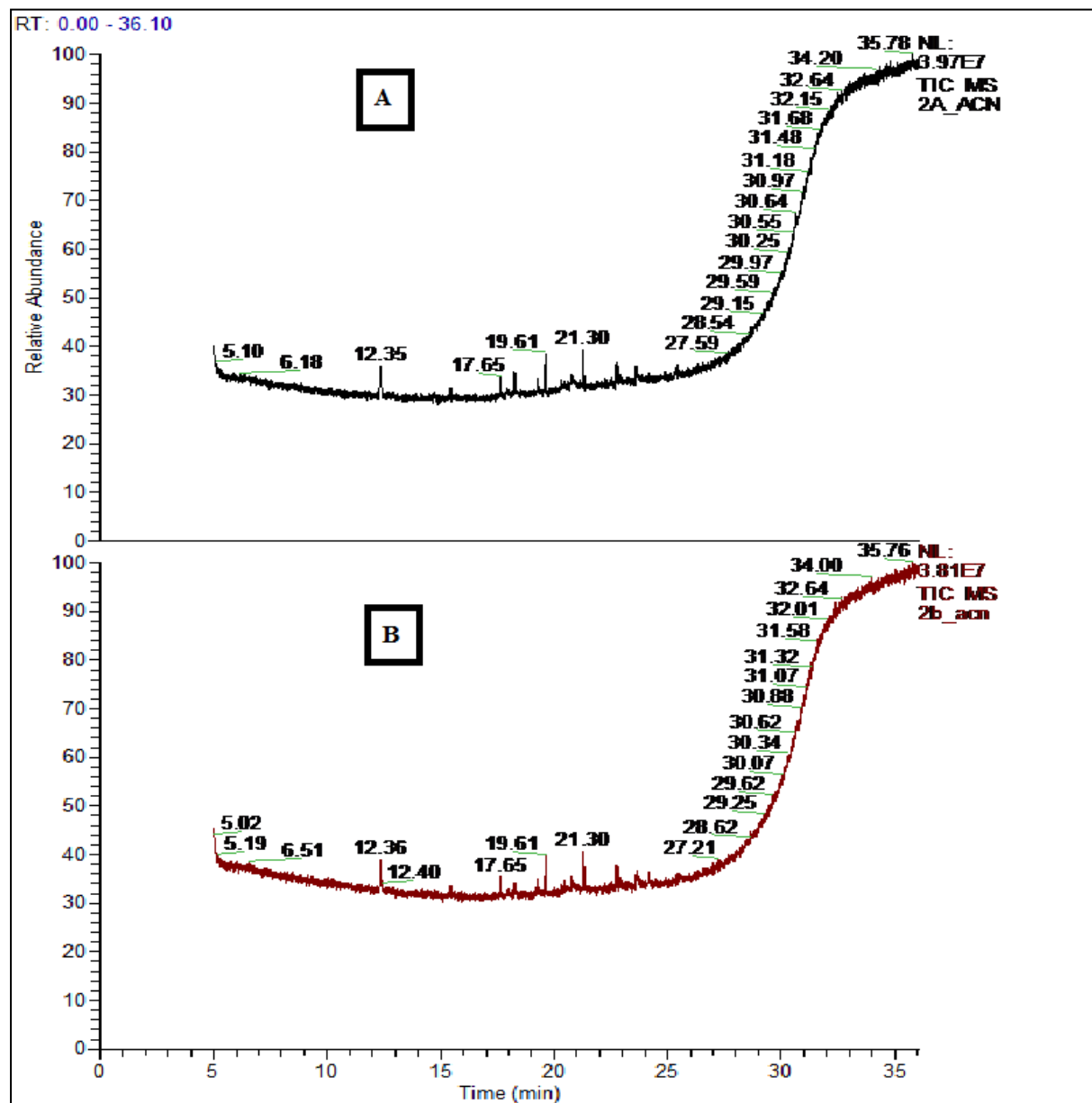


Figure IV.17 : Chromatogramme du PET après extraction dans l'AcCN, à 70°C pendant 24 heures (A) et du PET, après extraction dans l'AcCN, à 40 °C pendant 48 heures (B)

Nous remarquons d'après les deux figures, l'absence de pics supplémentaires par rapport aux pics du solvant (acétonitrile) dans les conditions d'analyse testées.

Absence de teneurs significatifs, d'additifs de NIAS ou de produits de dégradation au niveau du PET identifiés par CG-SM, après extraction dans l'AcCN, soit à 40 °C pendant 48 heures soit à 70°C pendant 24 heures.

IV.1.7. Analyse des antioxydants par HPLC

IV.1.7.1 Identification des antioxydants

L'analyse par HPLC a d'abord été réalisée sur l'extrait du PET qui n'a pas subi les essais de migration et des comparaisons ont été faites avec des solutions étalons contenant l'Irganox 1076, l'Irganox 1010 et l'Irgafos 168. La figure IV.18 confirme la présence d'Irganox 1010 (pic à 7,790 min) et d'Irganox 1076 (pic à 10.315 mn) dans l'emballage PET étudié.

L'Irganox 1010 (antioxydant primaire) et l'Irganox 1076 (antioxydant primaire) sont parmi les antioxydants les plus utilisés dans les emballages en plastique. Ils sont souvent incorporés ensemble afin d'obtenir une meilleure efficacité de leur effet stabilisateur [9].

La plupart des emballages alimentaires en PP et en PET contiennent de l'Irganox 1010 et de l'Irganox 1076 à des concentrations dépassant 0,1% en poids [9-10].

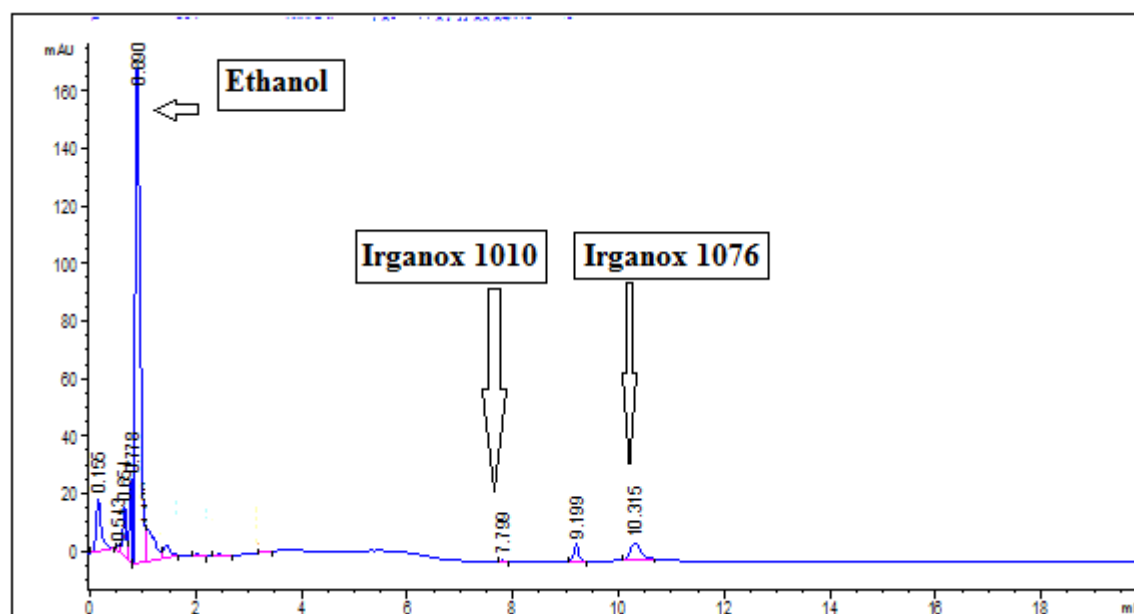


Figure IV.18: Chromatogramme HPLC de l'extrait d'emballage en polyéthylène terephthalate avant le contact avec l'huile d'olive.

IV.1.7.2 Étude de la migration de l'Irganox 1010

L'Irganox 1010 est un antioxydant phénolique stériquement encombré. C'est un stabilisateur très efficace et non décolorant pour les substrats organiques tels que les plastiques, les fibres synthétiques, les élastomères, les adhésifs, les cires, les huiles et les graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante.

Une étude cinétique de la migration d'Irganox 1010 à partir d'échantillons de PET qui ont été en contact avec l'huile d'olive, à 20 et 40°C, a été réalisée par analyse HPLC.

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

Les résultats sont présentés sur la figure IV.19. Une diminution significative de la concentration d'Irganox 1010 est observée (de 1,60 à 0,84 mg / kg à 40 °C et à 1,00 mg / kg à 20°C à la fin du 10^{ème} jour de contact avec l'huile d'olive) qui peut être liée à un phénomène de migration dans l'huile d'olive. D'un autre côté, les plus hauts niveaux de migration ont eu lieu au cours des premiers jours. Une diminution de la concentration de l'additif dans l'emballage est observée les autres jours.

On constate également que la migration de l'additif est relativement plus importante à 40°C.

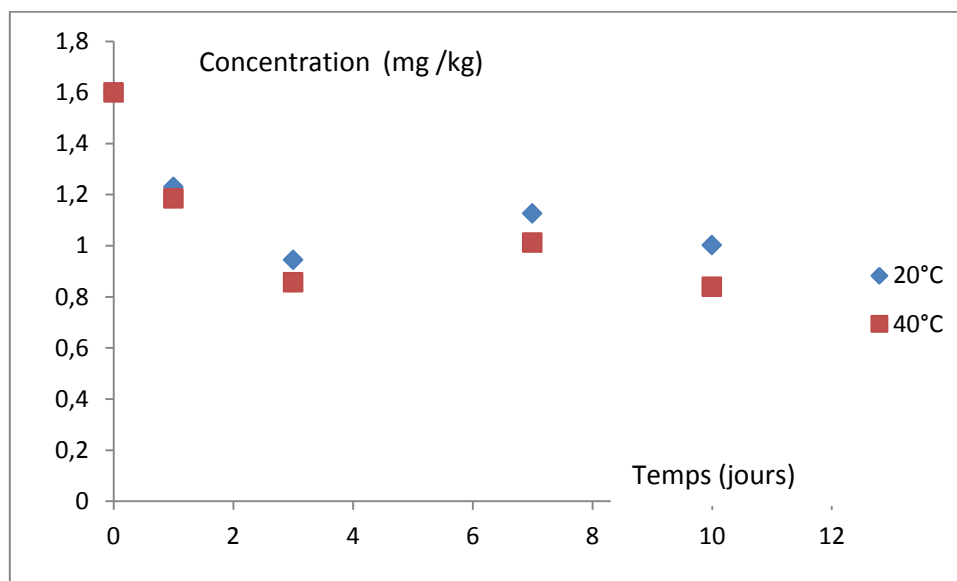


Figure IV.19: Cinétique de migration de l'Irganox 1010 dans l'huile d'olive.

IV.1.7.3 Étude de la migration de l'Irganox 1076

L'Irganox 1076, un antioxydant phénolique à encombrement stérique, est un stabilisant très efficace et non décolorant pour les substrats organiques tels que les plastiques, les fibres synthétiques, les élastomères, les adhésifs, les cires, les huiles et les graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante.

L'Irganox 1076 est inodore, stable à la lumière et possède une excellente rétention de la couleur. Il présente une bonne compatibilité avec la plupart des substrats, une faible volatilité et une grande résistance à l'extraction.

On a remarqué la présence de l'Irganox 1076, avec un temps de rétention de 10.315 mn (figure IV.18), mais l'exploitation cinétique de la migration est impossible à réaliser dans les conditions de l'expérience.

. IV.1.7.4 Etude de la migration de l'Irgafos 168

L'Irgafos 168 est un stabilisateur de traitement à base de phosphite hydrolytiquement stable. En tant qu'antioxydant secondaire, Irgafos 168 réagit au

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

cours du traitement avec les hydroperoxydes formés par auto oxydation des polymères empêchant la dégradation induite par le procédé et augmentant la performance des antioxydants primaires.

Cet additif réagit facilement pour former son produit d'oxydation, le phosphate de tris (2,4-di-tert-butylphénol) (figure IV.20) [71-73]. La présence de la forme oxydée de l'Irgafos 168 a été confirmée, mais il était impossible de faire une estimation quantitative à cause de la présence de deux pics dus à l'Irgafos 168 et à son produit d'oxydation. Puis, dans le même temps, il y avait un processus de migration et un processus d'oxydation de cet additif.

La forme oxydée (figure III.24) est prépondérante dans le cas du PET, car ce dernier est très sensible à l'oxydation [81-83]

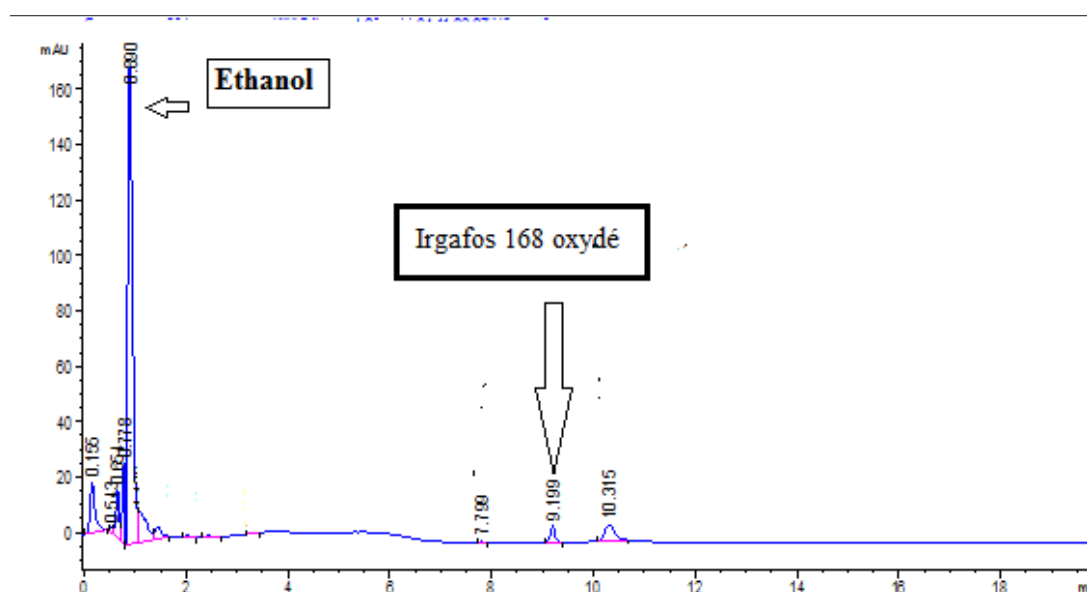


Figure IV.20: Chromatogramme HPLC de l'extrait d'emballage en polyethylene terephthalate, avant le contact avec l'huile d'olive (Irgafos 168 oxydé).

IV.1.8 Test de migration globale :

D'après le tableau IV.8 on voit bien que les échantillons sont conformes à la valeur limite fixée par la réglementation européenne, qui est de 10 mg/dm^2 .

Tableau IV.8 : Résultats du test de migration globale de la bouteille Elio en PET dans les deux milieux simulateurs (éthanol 95 % et l'isooctane).

Conditions	Simulant	Migration globale (mg/dcm^2)
10 j 40°C	Ethanol 95%	$1,77 \pm 0,34$
2 j 20°C	Isooctane	$2,78 \pm 0,31$

IV.2.Cas des bouchons en PEHD

IV.2.1 Evolution du taux de variation de masse

La figure IV.21, illustre l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact, pour les éprouvettes en PEHD, mises en contact avec l'huile de tournesol, à 20 et 40°C.

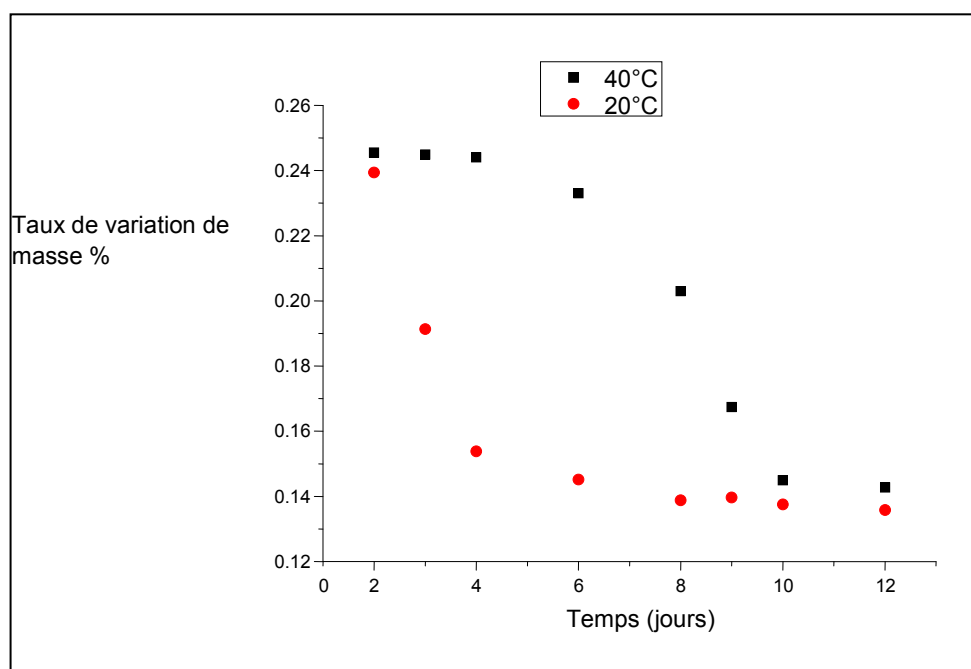


Figure IV.21: Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes en PEHD, mises en contact avec l'huile de tournesol.

D'après l'allure de cette courbe on remarque que dans les trois premiers jours le taux de variation de masse est élevé, ce qui implique la pénétration de certains constituants de l'huile dans les éprouvettes c'est le phénomène de sorption, à partir du quatrième jour on observe la diminution du taux de variation de masse, ce qui signifie la migration de certains additifs ou NIAS ou des produits de dégradation vers le milieu simulateur c'est le phénomène de migration.

Il est à noter que la cinétique de diminution est beaucoup plus marquée à 40°C qu'à 20°C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur le phénomène de perte de masse des éprouvettes. Il est lié au fait que la température augmente la mobilité des composés de faible poids moléculaire, ce qui favorise leur passage dans le milieu simulateur.

IV.2.2 Evolution des propriétés de l'huile de tournesol

IV.2.2.1 Evolution de l'indice de peroxyde

La figure IV.22 illustre respectivement l'influence de la température sur l'indice de peroxyde, pour les éprouvettes en PEHD.

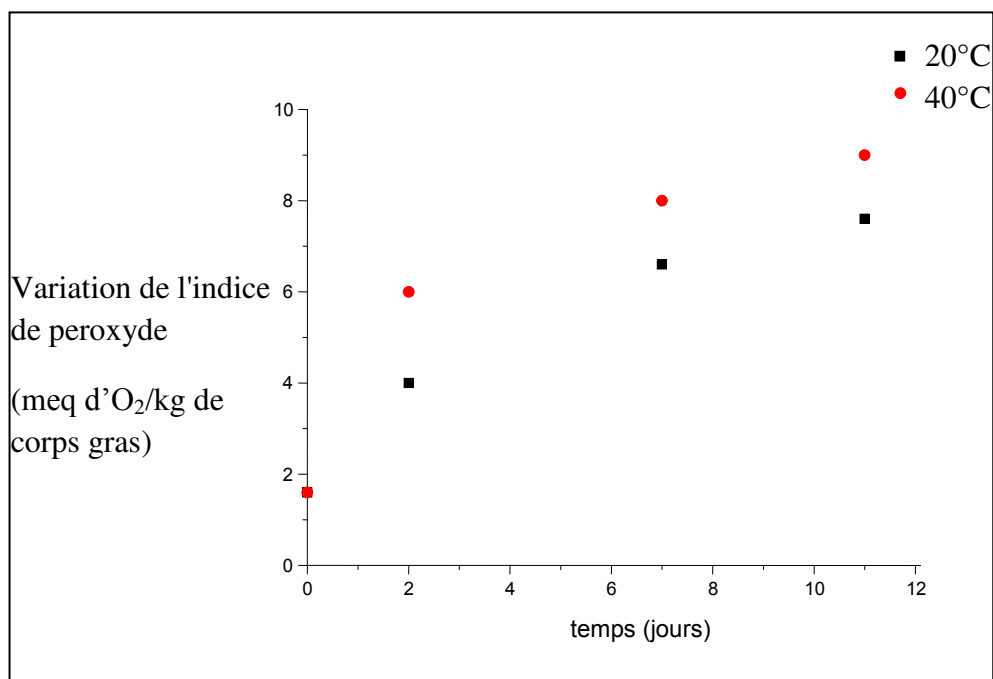


Figure IV.22 : Influence de la température sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de PEHD, mises en contact avec l'huile de tournesol

La courbe a une allure croissante dans le temps, ce qui signifie l'oxydation de l'huile de tournesol.

Par ailleurs, les valeurs obtenues à 40°C sont plus élevées que celles à 20°C, ce qui revient à dire que la température accélère le taux d'oxydation des acides gras contenus dans l'huile.

L'indice de peroxyde de l'huile de tournesol et après 11 jours de contact est de 7,7meq d'O₂/kg d'huile de tournesol à 20 °C et de 9,2 meq d'O₂/ kg d'huile de tournesol à 40°C, reste inférieure à la valeur limite de la réglementation internationale, qui est de 10 meq d'O₂/ kg d'huile de tournesol.

IV.2.2.2 Evolution de l'indice d'acide :

Les résultats de variation de l'indice d'acide sont résumés dans le tableau IV.9

Tableau IV.9 : Variation de l'acidité de l'huile de tournesol au bout de 12 jours de contact avec le PEHD.

Echantillon	Acidité %
Témoin	0.112
20°C	0.116
40°C	0.141

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

Les résultats obtenus montrent que la température a une influence sur la variation de l'acidité. En effet l'augmentation de la température augmente l'acidité de l'huile, d'où une libération importante des acides gras présents dans l'huile de tournesol. Ce phénomène est fortement accéléré par l'élévation de la température.

IV.2.3 Analyse par spectroscopie IRTF

IV.2.3.1 Analyse du spectre du film de PEHD témoin

La figure IV.23 présente le spectre infrarouge du film de PEHD témoin. Le tableau IV.10 regroupe les bandes caractéristiques et leurs attributions [84]. Il est à noter que les bandes du PEHD sont très intenses et masquent de ce fait la présence des bandes des additifs présents.

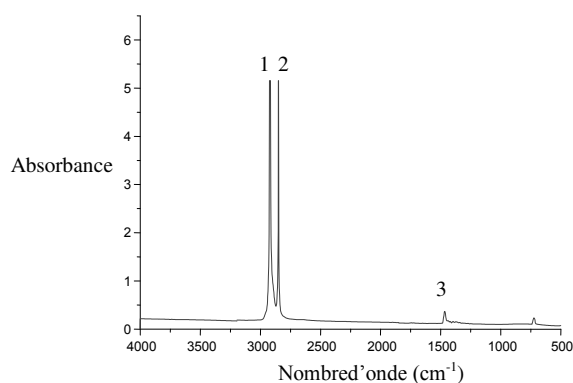


Figure IV.23 : Spectre infrarouge de PEHD.

La figure IV.24 illustre les zones zoomées du spectre infrarouge de PEHD.

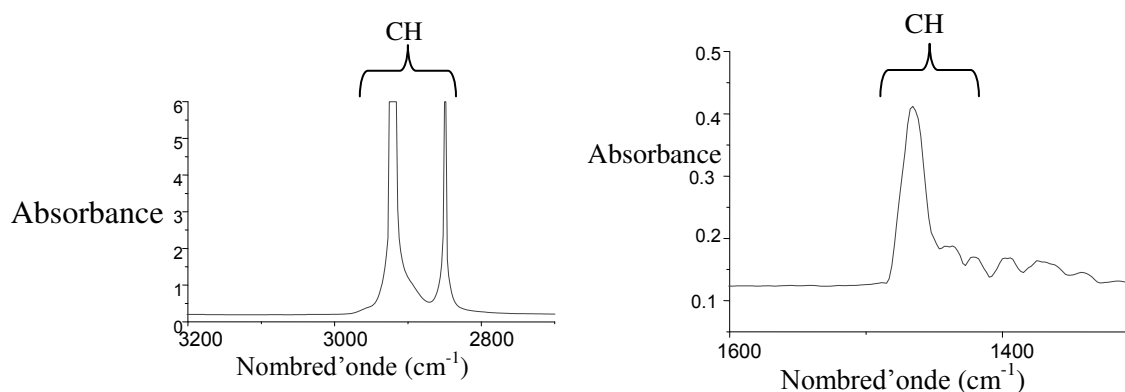


Figure IV.24 : Zones zoomées du Spectre infrarouge du PEHD

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

Tableau IV.10 : Bandes caractéristiques du spectre du PEHD

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	GroupementsCaractéristiques
1	2917	-CH- (méthyles, méthylènes)
2	2850	-C-H- (méthyles, méthylènes)
3	1465	-CH ₂ - (méthylènes)

IV.2.3.2 Analyse des spectres des films de PEHD après contact avec l'huile de tournesol

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

Les figures IV.25 et IV.26 montrent les spectres infrarouges des éprouvettes en PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol, à 40 et 20°C, respectivement.

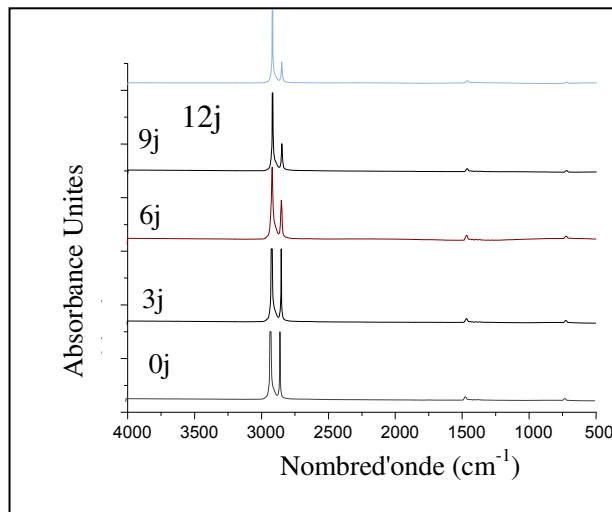


Figure IV.25 : Spectres infrarouges des éprouvettes en PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol, pendant différents temps en jours à 40°C.

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

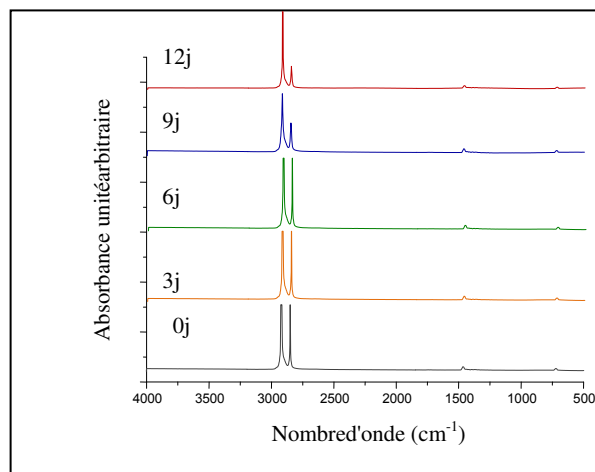


Figure IV.26 : Spectres infrarouges des éprouvettes en PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol, pendant différents temps en jours à 20°C.

Sachant que la bande à 1465 cm^{-1} correspondant à la liaison CH_2 du PEHD est présente dans tous les spectres, donc elle est prise comme référence pour le calcul des rapports d'absorbances pour une estimation semi-quantitative des interactions qui ont lieu entre les éprouvettes et l'huile.

Les figures IV.27 et IV.28 présentent les rapports d'absorbances en fonction du temps de contact avec le liquide d'essai considéré, pour les deux températures.

Les rapports calculés à partir des spectres des films obtenus après mise en contact avec l'huile de tournesol sont :

A $2850/1465$: Pour suivre l'évolution des molécules contenant correspondant du -CH- (méthyles, méthylènes) (2850 cm^{-1})

A $2917/1465$: Pour suivre l'évolution des molécules contenant correspondant du -CH- (méthyles, méthylènes) (2917 cm^{-1})

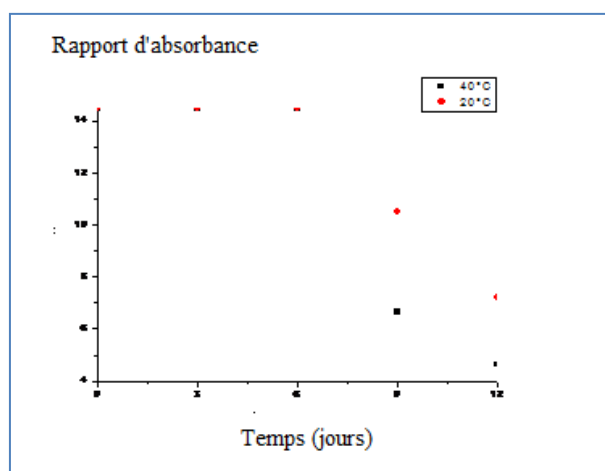


Figure IV.27 : Rapport d'absorbance A $2917/1465$ en fonction du temps

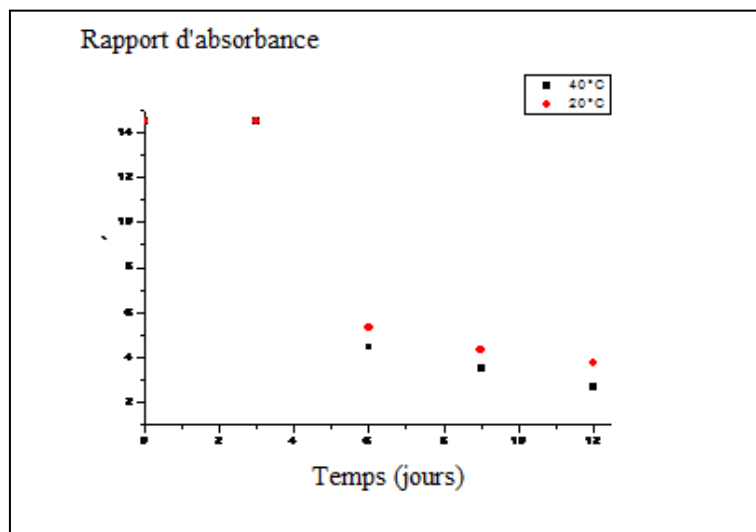


Figure IV.28: Rapport d'absorbance A2850/1465 en fonction du temps

Toutes les courbes ont une allure décroissante en fonction du temps, ce qui indique qu'il y a eu migration des additifs, des NIAS ou des produits de dégradation contenant ces groupements, dans le liquide d'essai.

En considérant les deux températures on remarque que la migration est plus importante à 40°C, ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude de variation de masse.

IV.2.4 Analyse par la spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour déterminer la teneur de quatre métaux : Zn, Pb, Ca, Fe, dans l'huile de tournesol, les éprouvettes en PEHD témoins et les éprouvettes d'essais de migration du 3^{ème}, 8^{ème}, et 12^{ème} jour.

IV.2.4.1 Détermination de la teneur en métaux du PEHD et de l'huile de tournesol témoins

Les teneurs en métaux du PEHD et de l'huile témoin utilisée dans cette étude sont regroupés dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Teneurs en métaux dans l'huile de tournesol et dans le PEHD.

Teneur ppm (mg/kg)	Zn	Pb	Ca	Fe
Huile de tournesol	13,80	nd	33,90	0,43
PEHD	3.05	nd	11.90	9,42

nd : non détecté

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

Du tableau IV.11, il ressort que dans le cas de l'huile de tournesol, on trouve des faibles teneurs en Zn, Ca et en Fe mais pas le Pb (inférieure à la concentration détectable).

IV.2.4.2 Détermination de la teneur en métaux à 40°C

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau IV.12

Tableau IV.12 : Teneurs résiduelles en métaux dans le PEHD, après les essais de migration à 40°C.

Temps (jours)	Teneur en ppm (mg/kg)			
	[Ca]	[Pb]	[Zn]	[Fe]
0	11,90	Nd	3,05	9,42
3	6,41	Nd	3,21	1,51
8	9,49	Nd	2,97	1,54
12	11,00	Nd	2,94	1,67

Nous pouvons remarquer que la concentration en zinc a légèrement diminué avec une quantité assez faible, ce qui indique qu'une migration de certains additifs contenant ce métal a eu lieu des éprouvettes en PEHD vers le milieu simulateur.

Concernant le calcium, nous remarquons que pendant les huit premiers jours, c'est le phénomène de migration qui l'emporte, puis c'est le phénomène de sorption qui est prépondérant, car l'huile de tournesol est assez riche en Ca.

En ce qui concerne le Fe, vu que l'huile de tournesol est assez pauvre en cet élément, nous assistons surtout à un phénomène de migration, car la concentration initiale chute de 9.42 à 1.67 ppm au bout du douzième jour.

En ce qui concerne le plomb, il n'a pas été détecté dans les différents échantillons.

IV.2.4.3. Détermination de la teneur en métaux à 20°C

Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau IV.13

Tableau IV.13 : Teneurs résiduelles en métaux dans le PEHD après les essais de migration, à 20°C.

Temps (jours)	Teneur en ppm (mg/kg)			
	[Ca]	[Pb]	[Zn]	[Fe]
0	11,9	Nd	3,05	9,42
8	27,7	Nd	6,56	1,83
12	13,0	Nd	3,85	0,86

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

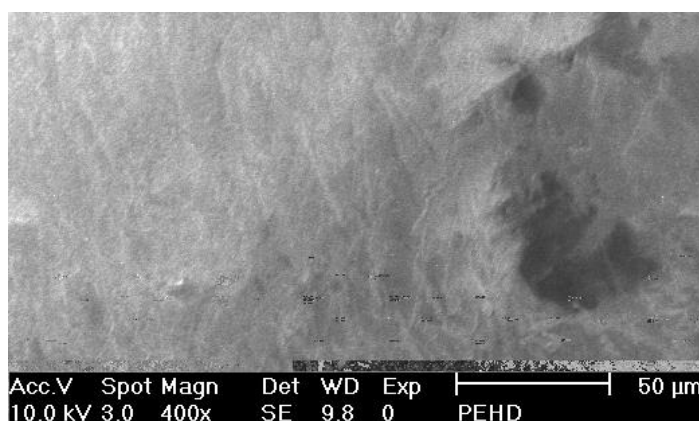
On remarque l'absence du plomb et la variation de la teneur des autres métaux, ce qui indique la migration des additifs vers le milieu simulateur et la pénétration de ce dernier dans les éprouvettes.

Dans le cas du Fe, on constate une migration importante, surtout pendant les huit premiers jours.

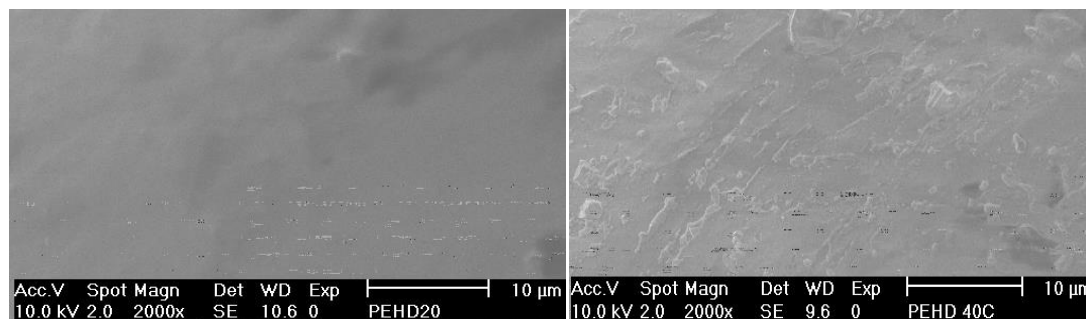
Concernant le Ca et le Zn, nous constatons la présence des deux phénomènes de migration et de sorption. Durant les huit premiers jours c'est la sorption qui l'emporte puis, entre le huitième et le douzième jour c'est la migration.

IV.2.5 Analyse par microscope électronique à balayage :

La figure IV.28 illustre les images des échantillons de PEHD analysés par microscopie électronique à balayage en contact avec l'huile de tournesol. Par comparaison de l'image de l'échantillon PEHD témoin (0j) à celles des échantillons ayant subi les essais de migration pendant 11 jours dans le milieu simulateur, on observe l'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur. L'apparition des trous est plus marquée à 40°C, ce qui confirme l'importance de l'effet de la température sur le phénomène de migration.



PEHD témoin (0 jours)



PEHD 20°C

PEHD 40°C

Figure IV.29 : Morphologie des films de PEHD, après contact avec l'huile de tournesol.

IV.3 Conclusion

Les tests de variation de masse ont montré la présence de deux phénomènes d'interactions qui sont la migration et la sorption, phénomènes qui sont encore plus importants avec la température.

Les valeurs de l'indice de peroxyde du PET et du PEHD en contact avec l'huile de tournesol sont plus élevées à 40 qu'à 20°C.

L'indice de peroxyde de l'huile de tournesol, après 11 jours de contact avec le PET est de 7,6 meq d'O₂/ kg d'huile de tournesol à 20 °C et de 9,1 meq d'O₂/ kg d'huile de tournesol à 40°C, reste inférieure à la valeur limite de la réglementation internationale qui est de 10 meq d'O₂/ kg d'huile de tournesol.

L'indice de peroxyde de l'huile de tournesol, après 11 jours de contact avec le PEHD est de 7,7 meq d'O₂/kg d'huile de tournesol à 20°C et de 9,2 meq d'O₂/ kg d'huile de tournesol à 40°C, reste inférieure à la valeur limite de la réglementation internationale qui est de 10 meq d'O₂/ kg d'huile de tournesol.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré, dans le cas du PET, la présence de certains additifs ou composés de dégradation contenant des groupes carbonyle et / ou éther ou hydroxyle dans leur chaîne moléculaire. Le suivi des rapports d'absorbances correspondants ont mis en évidence la migration de ces substances. La migration est favorisée par les hautes températures.

Dans le cas du PET, on a remarqué la présence du Ca et du Zn à des teneurs assez élevées dans l'huile et dans le PET, ce qui fait qu'on a été en présence des deux phénomènes de migration et de sorption, mais pour le Fe, qui existe en faible teneur dans le PET mais non détecté dans le l'huile de tournesol, on a assisté essentiellement à un phénomène de migration.

On a aussi constaté la présence des métaux lourds suivants dans le PET : Pb, Mn, Cr, Cu et Cd, à de très faibles teneurs, avec observation d'une migration remarquée de ces éléments dans le milieu simulateur.

L'analyse par SAA des éprouvettes en PEHD a montré la présence du Ca et du Fe et du Zn, à des teneurs moins importantes. Les interactions avec l'huile de tournesol ont montré que le Ca a subi des migrations et des sorptions. Dans le cas du Zn, on a remarqué une faible migration vers l'huile de tournesol. En ce qui concerne le Fe, vu que l'huile de tournesol est assez pauvre en cet élément, nous assistons surtout à un phénomène de migration, car la concentration initiale chute de 9.42 à 1.67 ppm au bout du douzième jour.

L'ICP-MS a permis de déterminer une teneur en antimoine (Sb) de 242 ppm et qui est dans la plage des teneurs rencontrés au niveau international.

L'analyse par MEB a montré dans le cas du PET et du PEHD, la présence du phénomène de migration, avec une accentuation de ce dernier à 40°C.

Chapitre 4 - Résultats et discussions : Bouteilles d'huile Elio en PET et leurs bouchons en PEHD

Dans le cas du PET, une diminution significative de la concentration d'Irganox 1010 est observée (de 1,60 à 0,84 mg / kg à 40 °C et à 1.00 mg / kg à 20°C, à la fin du 10^{ème} jour de contact avec l'huile d'olive); ce qui peut être liée à un phénomène de migration dans l'huile d'olive.

Concernant l'Irgafos 168, on a détecté essentiellement la présence de la forme oxydée.

Les tests de migration globale effectués sur les bouteilles en PET d'huile de tournesol, ont montré dans le cas de l'utilisation de deux simulants de substitution (éthanol 95 % et isooctane) que cet emballage est conforme à la réglementation européenne concernant les emballages alimentaires.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'étudier les différents phénomènes d'interactions contenu/contenant, susceptibles d'avoir lieu entre les barquettes fabriquées en polypropylène, les bouteilles d'huile de tournesol en polyéthylène téréphtalates ainsi que leurs bouchons en polyéthylène haute densité avec deux milieux simulateurs qui sont l'huile d'olive et l'huile de tournesol.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées.

Les tests de variation de masse ont montré la présence de deux phénomènes d'interactions qui sont la migration et la sorption, phénomènes qui sont encore plus importants avec la température.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré dans le cas du PP et du PET, la présence de certains additifs ou composés de dégradation contenant des groupes carbonyle et / ou éther ou hydroxyle dans leur chaîne moléculaire. Le suivi des rapports d'absorbances correspondants ont mis en évidence la migration de ces substances. La migration est favorisée par les hautes températures.

L'analyse du PP par la technique SAA a montré la présence du calcium et du magnésium. Des phénomènes de migration et de sorption ont été observés dans le cas du calcium, car le milieu simulateur et l'emballage en contiennent.

Dans le cas du PET, on a remarqué la présence du Ca et du Zn à des teneurs assez élevées dans l'huile et dans le PET, cela confirme la présence des deux phénomènes de migration et de sorption, mais pour le Fe (qui existe en faible teneur dans le PET mais non détecté dans le l'huile de tournesol) on a assisté essentiellement à un phénomène de migration.

On a aussi constaté la présence des métaux lourds suivants dans le PET : Pb, Mn, Cr, Cu et Cd, à de très faibles teneurs avec une migration remarquée de ces éléments dans le milieu simulateur.

L'ICP-MS a permis de déterminer une teneur en antimoine (Sb) de 242 ppm et qui est dans la plage des teneurs rencontrés au niveau international.

La CG-SM a permis d'identifier, dans le cas du PP, deux esters et des alcanes qui peuvent être utilisés, comme additifs (avec le carbonate de calcium pour la résistance aux chocs et/ou lubrifiants).

L'étude par HPLC des échantillons en PP a permis d'identifier la présence d'Irganox 1010, l'Irgafos 168 et l'Irganox 1076, en tant qu'antioxydants, et d'estimer la diminution de la concentration d'Irganox 1010 de 13,3 à 4,76 mg / kg pour une température de 40°C et à 5,85 mg / kg pour une température de 20°C, après 10 jours de contact avec l'huile d'olive.

Dans le cas du PP, la migration d'Irgafos 168 n'a pas pu être évaluée car elle est très sensible à l'oxydation [71-75].

Dans le cas du PET, une diminution significative de la concentration d'Irganox 1010 est observée (de 1,60 à 0,84 mg / kg à 40 °C et à 1.00 mg / kg à 20°C à la fin du 10^{ème} jour de

Conclusion générale

contact avec l'huile d'olive) qui peut être liée à un phénomène de migration dans l'huile d'olive.

Concernant l'Irgafos 168 on a détecté, essentiellement la présence de la forme oxydée.

L'analyse par MEB a montré dans le cas du PP, du PET et du PEHD la présence du phénomène de migration avec une accentuation de ce dernier à 40°C.

Les tests de migration globale effectués sur les emballages en PP de margarine Matina et en PET d'huile de tournesol, ont montré dans le cas de l'utilisation de deux simulants de substitution (éthanol 95 % et isooctane) que ces deux emballages sont conformes à la réglementation européenne concernant les emballages alimentaires.

Cependant, afin d'approfondir la recherche des additifs dans le cas du PP et PET, il serait intéressant d'utiliser d'autres méthodes d'extraction et des techniques plus développées comme la GC/MS/MS et la LC/MS.

Il serait aussi intéressant de travailler avec des polymères dont les teneurs en additifs sont connus et de suivre leurs évolutions dans le temps, en fonction du milieu simulateur et de la température.

Références bibliographiques

1. O. Zaki, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2008.
2. Schettler .Human exposure to phthalates via consumer products. *Int J Androl*, 2006 vol 29: N°1, pp 134-139.
3. J.J Adibi, F.P Perera, W. Jedrychowski, D.E Camann, D.Barr, R.Jacek, Prenatal exposures to phthalates among women in New York City and Krakow. *Poland Environ Health Perspect* 2003, vol 111: N°14, pp 1719-22.
4. W.R Chou Karen. Phthalates in food and medical devices. *J Med Toxicol* 2006 vol 02: N°3, pp 126-135.
5. R.Coles, D.Mcdowell and M.J.Kirwan, *Food packaging technology*. Oxford: Blackwell Publishing; 2003.
6. V.Ambrogi, L. Panzella, P. Persico, P. Cerruti, C. Lonz, C. Carfagna, L. Verotta, E. Caneva, A. Napolitano, M. d'Ischia. An Antioxidant Bioinspired Phenolic Polymer for Efficient Stabilization of Polyethylene. *Biomacromolecules* 2014, vol 15 (1),pp 302-310.
7. S. Agustin-Salazar, N.Gamez-Meza, L.A. Medina-Juárez, M. Malinconico, P. Cerruti. Stabilization of Polylactic Acid and Polyethylene with Nutshell Extract: Efficiency Assessment and Economic Evaluation. *ACS Sust Chem & Eng* 2017, vol 5 (6), pp 4607–4618.
8. L. Panzella, P. Cerruti, V.Ambrogi, S. Agustin-Salazar, G. D'Errico, C. Carfagna, L. Goya, S.Ramos, M.A.Martin, A. Napolitano, M. d'Ischia. A Superior All-Natural Antioxidant Biomaterial from Spent Coffee Grounds for Polymer Stabilization, Cell Protection, and Food Lipid Preservation *ACS Sust Chem & Eng* 2016, 4 (3), pp 1169-1179.
9. M. Chanda and S. K. Roy. *Plastics technology handbook*. New York: CRC press, Taylor and Francis group, LLC, 4 edition, 2006.
10. M. S. Dopico-García, J. M. López-Vilariño, and M. V. González-Rodríguez. Antioxidant content of and migration from commercial polyethylene, polypropylene, and polyvinyl chloride packages. *J Agric Food Chem*, 2007, vol 55(8):3225–3231.
11. *Journal officielle de la république algérienne* n°15, 2009.
12. M.Reyne, *Plastiques : polymères, transformation et application*, Paris, France : Eds Hermès, 224 p. 1991
13. P. Combette, I. Ernoult, *physique des polymères*, Québec, Canada : éditeurs Hermanne,497p, 2005.
14. Dossier CTAC« Guide de l'emballage alimentaire», Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation, 2009.
15. G.L Roberston, « *Food packaging : Principles and Practice*” Second Edition, 2005.

Références bibliographiques

16. S. Gibaud, Les polymères et leur chimie, Laboratoire de Pharmacie Clinique – UHP Nancy 1.65p.
17. Cercle nationale de recyclage. Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation. cercle-recyclage.asso.fr5, 1999.
18. P. Combette, I. Ernoult, physique des polymères, Québec, Canada : éditeurs Hermanne, 497p, 2005.
19. A.M. Riquet, Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur, INRA, Paris, 1998.
20. C. Zeddami, N. Belhaneche-Bensemra. Kinetic Study of the Specific Migration of an Organotin Heat Stabilizer from Rigid Poly(vinyl chloride) into Food Simulants by FTIR Spectroscopy International Journal of Polymeric Materials, 59:318–329, 2010.
21. M. O. Boussoum, N. Belhaneche-Bensemra. Study and Optimization of a Soaking Treatment to Reduce Migration from Plasticized Polyvinyl Chloride. Journal of Applied Polymer Science, 124(2) ,· April 2012
22. A.R Riquet « Matériaux au contact des aliments », INRA, 2007.
23. F de Champs, « Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé », techniques de l'ingénieur, réf AM 3 840.
24. 13. P.Y Pennarun, Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles. INRA, 2005.
25. M.Carrega, « Matériaux polymères », Paris, Dunod, pp 145-180 , 2002.
26. A.Kozlowski, Matériaux au contact des denrées Législation et réglementation, techniques de l'ingénieur, réf F 1 306.
27. Directive de la Commission 97/48/CE du 29 juillet 1997 amendant la Directive du Conseil 82/711/CEE, fixant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires (93/8/CEE), Journal officiel des Communautés européennes du 12 août 1997 n° L 222, p 10).
28. C. Duval, Polypropylènes (PP), Techniques de l'ingénieur, AM3320, PP 1-16, 2004.
29. D. Tripathi, Pratical guide to polypropylene, Paris , Editions Lavoisier, 2002.
30. R. Coles. Food Packaging Technology . London, Blackwell Publishing Ltd. 2003.
31. G.Chretie, H.Hatat, Initiation aux plastiques et aux composites, Paris, Eds Lavoisier TEC & Doc, 1990.
32. C Maier, T Calafut. Polypropylene: the definitive user's guide and databook.—Plastics Design Library. William Andrew Inc.; 1998.
33. B.Fayolle , « Vieillissement physique des matériaux polymères », Techniques de l'Ingénieur, COR108,2005.
34. Dexter , «UV stablizers; Incyclopedia of chemical technology», 3^{ème} edition, Interscience publication, New York,(1984).

Références bibliographiques

35. J.P. Quentin, PET ou polyéthylène téréphtalate, techniques de l'ingénieur, réf J 6 488.
36. M. Al Feigenbaum, 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, INRA, 2006.
37. K.L Nait-Ali, Le PET recycle en emballages alimentaires : Approche expérimentale et modélisation, INSA, Lyon, 2008.
38. D.E. Kokkalas, D.N. Bikiaris, G.P. Karaynnidis, Effect of the Sb_2O_3 catalyst on the solid-state postpolycondensation of poly(ethylene terephthalate), in Journal of Applied Polymer Science, volume 55, pp. 787-791, 1995.
39. G.Chrétien, d. Hatat, Initiation aux plastiques et aux composites, deuxième édition lavoisier TEC & DOC, 1990.
40. S. Fuzeeéry, Polyéthylène téréphtalates (PET) pour films et feuilles, techniques de l'ingénieur, réf A 3 375.
41. A. Launa, F. Thominet, J. Verdu, Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) : a kinetic study, in Polymer Degradation and Stability, volume 46, 1994, pp. 319-324.
42. R. Assadi, Recyclage du poly(téréphtalate d'éthylène), Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Paris), spécialité Mécanique et Matériaux, 2002.
43. R. Assadi, X. Colin, J. Verdu, Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion, in Polymer, volume 45, 2004, pp. 4403-4412.
44. M. Paci, F.P. La Mantia, Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate), in Polymer Degradation and Stability, volume 61, 1998, pp. 417-420.
45. H. Zimmerman, Degradation and Stabilisation of polyesters, Developments in Polymer Degradation – 5, N. Grassie. Applied Science, London, 1979, pp. 79-119.
46. J. Verdu, Vieillissement physique des plastiques, Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, A3150, 1990, 18 p.
47. M.Reyne, Les plastiques dans l'emballage, Paris, Hermes pp90-99,1991.
48. M.Carrega, Matériaux polymères, Dunod, Paris,pp 145-180 , 2002.
49. S.Fuzessery, Polyéthylène basse densité, Techniques de l'ingénieur, A3310, pp-1-14 1996.
50. R.Farki, C. Morel, matière plastiques et adjuvants :hygiène et sécurité, INRS, 1986.
51. A.J. Peacock, handbook of polyethylene: structure, properties and application, New York: Marcel Dekker, 2001, 534 p.
52. J.Dupuy, synthèse de nouveaux catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène, thèse de doctorat, Université Lyon 1, 1994, 171 p.
53. M.Ollé, Analyse des corps gras, technique de l'ingénieur. Réf. P 3 325.
54. Tournesol : les techniques culturelles, le contexte économique. CETIOM .2002.
55. Document CEVITAL, 2008.

Références bibliographiques

56. J.C Cheftel. Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Paris, technique et documentation, 1980.
57. A.I Andreo, M.M Doval , A.M Romero, M.A Judis, Influence of heating time and oxygen availability on lipid oxidation in meat emulsion. *Journal of lipid technology*. P.105-207-213. 2003.
58. C. Berlinet, étude de l'influence de l'emballage et de la matrice Sur la qualité du jus d'orange », ENSIA, Montpellier, 2006.
59. Norme codex pour les huiles d'olive vierges et raffinées et pour l'huile de grignons d'olive raffinée. CODEX STAN 33-1981, PP 1-6. 1981.
60. S. Boulfane, N. Maata, A. Anouar, S. Hilali, Caractérisation physicochimique des huiles d'olive produites dans les huileries traditionnelles de la région de la Chaouia-Maroc - *Journal of Applied Biosciences* 87:8022– 8029 .2015.
61. D.Ollivier, C.Pinatel, J.Artaud, *Le Nouvel Olivier*, N°44, 2005.
62. S.KONE. Fabrication artisanale de la margarine. *gtz*, F027f, PP 1-6. 2001.
63. H-J-L.Dupin, M-J.Malewiak, C.Leynaud-Rouaud, A-M.Berthier, *Alimentation et Nutrition Humaines*, Editions ESF, 1992.
64. P. Sauvegrain, *Exigences réglementaires des matériaux et objets au contact des aliments*, Paris, 2010.
65. R.F.Grossman, *Analysis and selection of lubricants. hermoplastic polymer additives*. Marcel Dekker.1989.
66. R.N Rother, *Particulate-Filled Polymer Composites*, Rapra Technology Limited, Second Edition . 2003.
67. G.Wang, L. Zhang, Nanocalcium carbonate/PP composites made by ultrahigh- speed mixer. *J. Mat. Sci. Letters*, 21, p. 985-956. 2002.
68. W.C.J. Zuiderduin, C.Westzaan, J. Huetink, et R.J Gaymans. – Toughening of polypropylene with calcium carbonate.particles. *Polymers*, 44, p. 661-675. 2003.
69. C. Zeddani, N. Belhaneche-Bensemra. Application of FT-IR spectroscopy to the specific migration study of an organotin heat stabilizer from rigid poly(vinyl chloride) into food Simulants. *Polimery*, vol 56: N°9, pp657-661. 2011.
70. . D.O Hummel. *Atlas of Plastics Additives Analysis by Spectrometric Methods*. Springer, Verlag Berlin Heidelberg; 2002.
71. M.Woodman. *Screening and Qualitative Identification of Antioxidant Polymer Additives by HPLC with UV/VIS and APCI-MS Detection*. Agilent Technologies, Inc; 2003.
72. C.Jan, J.Bart. *Polymer Additive Analytics – Industrial Practice and Case Studies*, 2006, ISBN: 88-8453-378-3.
73. D.Weibing, M Jerold. *Implementation of Single-Use Technology in Biopharmaceutical Manufacturing*, BioProcess International, Vol. 8, N°. 10. 2010.

Références bibliographiques

74. W.Luan and C.Wang Fast Analysis of Phenolic Antioxidants and Erucamide Slip Additives in Polypropylene Homopolymer Formulations Using 1200 Rapid Resolution Liquid Chromatography (RRLC) with Rapid Resolution High Throughput (RRHT) Columns and Method Translator, Agilent Technologies, Inc; 2007.
75. J.Siji, Analysis of phenolic antioxidants and erucamide slip additives in polypropylene formulations-Excellent performance of the Agilent 1120 Compact LC and Agilent Method Translator to obtain ASTM equivalent Methods., Agilent Technologies, Inc., 2010.
76. Fiche technique du PET, CEVITAL, 2009.
77. fiche technique de PEHD, SABIC, 2009.
78. H.Baloul, N.Belhaneche-Bensemra, A.R.Bernaldo De Quiros, R.Sendon . Analysis and quantitative estimation of phenolic antioxidants in polypropylene packaging for fat products. *Journal of Polymer Engineering*, Volume 38, Issue 9. Pages 899-904. 2018
79. L. Benmekideche-Gouisssem, Etude de l'effet des paramètres de transformation et des extenseurs de chaînes sur les propriétés du poly (éthylène téréphtalate) (PET) recyclé- Thèse de doctorat- université de Sétif. 2015.
80. F.Welle, R.Franz. Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared to literature data. *Food Additives and Contaminants*, 28 (1), pp.115, 2010.
81. A.Yilmaz, H.Temel. Screening of Polymer Additives in Drinking Water Stored in PET Bottles by UHPLC-ESI-IT-TOF MS, *Journal of Environmental Science and Engineering A* 5 59-64. 2016.
82. J.Aliln and M.Hakkarainen. Microwave Heating Causes Rapid Degradation of Antioxidants in Polypropylene Packaging, Leading to Greatly Increased Specific Migration to Food Simulants As Shown by ESI-MS and GC-MS. *J. Agric. Food Chem.*, , 59 (10), pp 5418–5427. 2011.
83. J.Aliln and M.Hakkarainen, Combined Chromatographic and Mass Spectrometric Toolbox for Fingerprinting Migration from PET Tray during Microwave Heating- *J. Agric. Food Chem.*, , 61 (6), pp 1405–1415. 2013.
- 84.M. KEBBI, Etude des interactions tuyaux d'adduction à base de PVC, PEHD-eau potable, thèse de magister ENP, Alger, 2010.