

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



Département de Génie Chimique
Projet de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème :

**« Etude des interactions contenants-contenus :
Cas des emballages destinés aux corps gras »**

Etudié par :

**ARABI Lakhdar Walid
SAIDI Samia**

Soutenu le 20 juin 2013 devant le jury suivant :

| | | |
|------------------------|------------|------------------------------|
| Président : | A.SELATNIA | Professeur, ENP |
| Examinatrices : | A.MEFTI | Maitre de conférences A, ENP |
| | Y.TCHOULAK | Maitre assistante A, ENP |
| Rapporteurs : | F.SOUAHI | Professeur, ENP |
| | F.MEZIANI | Maitre assistante A, ENP |

JUIN 2013

"دراسة التفاعل حاوية المحتوى: حالة التعبئة والتغليف للدهون"

ملخص:

ان جودة و سلامة الغذاء يعتمد بشكل اساسي على تعبئة وتغليف المنتج، حيث يتم استخدام البلاستيك بشكل متزايد في هذا المجال. و في هذا السياق تم إجراء العديد من الدراسات لتحديد التغييرات المحتملة في تكوين المنتج الغذائي من أجل ضمان سلامة المستهلك.

ركزت دراستنا على نوعين من البوليمرات (PP - PET) للدهون (السمن وزيت عباد الشمس)، ويهدف إلى قياس الظواهر من الهجرة بين التعبئة والتغليف بالحرارة (حاوية) والمواد الغذائية (المحتوى) باستخدام النماذج القائمة وإجراء تحليل مقارنة على أساس البيانات التجريبية. والهدف هو وضع منهجية تسمح وفرا كبيرا من الوقت والمال.

الكلمات الأساسية:

الهجرة - الامتصاص - PET - PP - زيت عباد الشمس - النمذجة

« *Etude des interactions contenants-contenus : cas des emballages destinés aux corps gras* »

Résumé :

La qualité et la sécurité maximale d'une denrée alimentaire dépend en grande partie du conditionnement de ce produit, où la matière plastique est de plus en plus utilisée comme matériau d'emballage. C'est dans ce contexte que plusieurs recherches sont menées pour déterminer les éventuelles modifications de la composition du produit alimentaire dans un souci d'assurer la sécurité du consommateur.

Notre étude s'est intéressée à deux types de polymère (PET et PP) destinés aux corps gras (margarine et huile de tournesol). Elle a pour but de quantifier les phénomènes de migration entre l'emballage thermoplastique (contenant) et le produit alimentaire (contenu) en utilisant des modèles existants et de faire une analyse comparative basée sur des données expérimentales. L'objectif visé est de développer une méthodologie qui permet un gain important de temps et d'argent.

Mots clés : Migration – Sorption – PET – PP – Huile de tournesol – Modélisation

“*Studying container-content interaction: The case of packages for fats.*”

Abstract:

The quality and the maximum safety of foods widely depend on the packaging of products, where the plastic is increasingly used as a packaging material. In this context and to ensure consumer safety, several studies are conducted to determine the possible changes that should be introduced in the food composition.

This study focuses on two polymer types (PET and PP) used for fats (margarine and sunflower oil). The method used is the migration phenomena quantification between the thermoplastic packaging (container) and food (content) using existing models in order to make a comparative analysis based on experimental data. The final objective of the latter analysis is to synthesize a methodology that allows a significant time and money saving.

Keywords: Migration – Sorption – PET – PP – Sunflower oil – Migration modeling

石の上にも三年

« *Trois années assis sur une pierre* »

(Proverbe japonais : Persévérance est gage de réussite)

REMERCIEMENTS

Au cours de la rédaction de ce manuscrit, nous avons imaginé en de nombreuses occasions avec impatience le moment où nous écrirons cette page de remerciements, le soulagement de terminer ce long « parcours du combattant » et de tourner une page de notre vie (enfin libres!).

Nous tenons donc à remercier en premier lieu notre directrice de mémoire F. SOUABI ainsi que notre co-promotrice F. MEZIANI pour avoir pris l'initiative de proposer ce sujet pour la première fois au Département de Génie Chimique. Mais aussi pour le soutien qu'elles nous ont apporté, pour leurs précieux conseils, pour la liberté qu'elles nous ont laissée pour orienter nos recherches et d'en avoir assuré le bon déroulement.

Nous tenons également à remercier les différents membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et en particulier, A. SELATNIA pour avoir accepté de présider le jury puis, A. MEFTI et Y. TCHOULAK pour être examinatrices de cette thèse.

Nos remerciements s'étendent en particulier au Professeur N. BELHANECHÉ pour sa disponibilité, son aide, et ses idées qui nous ont souvent permis d'avancer plus loin dans nos recherches.

Nous témoignons toute notre sympathie à ses doctorantes qui nous ont toujours si bien accueillis et qui ont fait preuve de gentillesse et de patience à notre égard.

Nos remerciements vont également au Professeur T. AHMED-ZAID pour ses conseils en méthodes et techniques d'analyse.

Merci également à toute notre bande d'acolytes : « *les chimistes* ». Le chemin parcouru ensemble fut truffé de joies, de peines, de désillusions, de fous rires... A tous nos moments partagés ensemble !

Nos vifs remerciements à toutes les personnes que nous avons côtoyées durant cette thèse. S. GHERRAK le bibliothécaire, pour sa générosité, son attention et ses multiples tentatives pour nous redonner le sourire quand ça n'allait pas.

Nous tenons aussi à remercier l'ensemble du corps professoral de notre département, ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, nous remercions nos familles et nos proches, toujours présents et qui, par leur soutien et leurs encouragements ont contribué à leur façon à l'aboutissement d'un long travail.

DEDICACES

A ma famille,

A mes amis,

Au personnel de l'ENP,

Samia

DEDICACES

Ma première pensée va droit à Meriem ma sœur et à Abderrahmane son fiancé qui m'ont donné l'exemple à suivre. Tous deux ont été présents ces cinq dernières années par leur soutien physique et moral, leurs conseils judicieux et leur dynamisme. Je leur en suis très reconnaissant et les porte bien fort dans mon cœur,

A mes parents qui m'ont permis de poursuivre mes études dans d'excellentes conditions et sans qui je ne serai pas la personne que je suis aujourd'hui,

A Nabil, mon cadet qui sans le savoir a contribué à ma réussite. Je souhaite de tout mon cœur qu'il trouve sa voie et qu'il vive sa vie comme il l'entend,

A Sarah, mon autre sœur, pour sa gaieté de cœur et dont la compagnie n'a jamais été de refus,

A mes amis d'ici : Sana ; mon plus gros coup de foudre amical, Yasmine ; la plus Algérienne des Turques, Samia ; qui a du faire preuve de beaucoup de patience à mon égard mais qui a toujours su me tempérer, Walid et Nassim; mes deux complices, Meriem ; mon « souffre-douleur », Leila ; ma future associée « en cuisine », Naila ; toujours pleine d'humour, Salim ; mon fidèle compagnon de voyage, Lyna, Sid-Ahmed, Djahid, Rayana, Dalila, Sami, Lamia,

A mes amis d'ailleurs : Ava, Jihee, Kiky, Grace, Annalena, Chris, Rizkita, James, Lenka, Martin, Adit, Perdana, Elizabeth et qui me manquent tous atrocement : « Loin des yeux mais près du cœur »,

A ma deuxième famille que j'affectionne : Liana, Christo, Joseph, et Kevin. Vivre avec eux fut une expérience fort enrichissante sur le plan humain et culturel,

A mes cousins Amina, Asmaa et Ali, que je souhaite revoir au plus vite pour rattraper toutes ces années,

A ma tante Rachida et à nos longues discussions philosophiques,

Aux défunts proches qui ne font plus partie de ce monde, mais qui occupent toujours mes pensées : mes tantes Meriem et Fatima, mon oncle Djamel.

Walid

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : les interactions contenants-contenus dans les emballages alimentaires

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1 Les emballages alimentaires | 4 |
| I.2 Les différents types d'emballages | 4 |
| I.2.1 Caractéristiques des différents types d'emballages | 5 |
| I.3 Les emballages alimentaires plastiques | 5 |
| I.3.1 Nomenclature et champs d'applications | 6 |
| I.3.2 Avantages et inconvénients des principales matières plastiques | 7 |
| I.4 Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques | 8 |
| I.5 Les interactions contenants-contenus | 9 |
| I.5.1 La sorption | 10 |
| I.5.2 La perméation | 10 |
| I.5.3. La migration | 10 |
| I.6 Les migrants potentiels | 11 |
| I.7 Facteurs régissant les interactions contenants-contenus | 11 |
| I.7.1 Le coefficient de diffusion | 12 |
| I.7.1.1 Le phénomène de diffusion | 12 |
| I.7.1.2 Diffusion moléculaire, turbulence et migration | 12 |
| I.7.1.3. Equations de Fick | 13 |
| I.7.2. Le coefficient de partage | 14 |
| I.7.3. Concentration initiale | 14 |
| I.7.4. Nature des constituants d'un polymère | 14 |
| I.7.5 Le milieu de contact | 15 |
| I.7.6. Les conditions de contact | 15 |
| I.8. Modélisation mathématique du phénomène de migration | 15 |
| I.8.1. Diffusion d'un constituant de l'emballage vers un milieu de contact | 16 |
| I.8.1.1. Hypothèses simplificatrices | 16 |
| I.8.1.2. Solutions analytiques de l'équation de Fick | 17 |
| I.8.2. Approches statistiques du phénomène de migration | 18 |
| I.9. Techniques d'analyse | 20 |

Chapitre II : Réglementation et sécurité alimentaire liée aux emballages alimentaires

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. La maîtrise de l'emballage alimentaire | 23 |
| II.2. Contexte réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires | 23 |
| II.2.1 Limites de migration | 23 |
| II.2.2. Essais toxicologiques | 25 |
| II.2.3. Evaluation de la migration | 25 |
| II.2.3.1. Choix des milieux simulateurs | 25 |
| II.2.3.2. Définition des conditions de tests (temps/température) | 26 |
| II.2.4. Etiquetage des denrées alimentaires | 27 |
| II.3. Reflexes à adopter | 28 |

Chapitre III : Généralités sur les polymères étudiés et sur les huiles végétales

| | |
|--------------------------------------------------------------|----|
| III.1. Introduction | 30 |
| III.2. Polymérisation | 30 |
| III.2.1. Polyaddition | 30 |
| III.2.2. Polycondensation | 31 |
| III.3. Le polypropylène | 32 |
| III.3.1. Polymérisation du propylène | 32 |
| III.3.1.2. Le propylène | 34 |
| III.3.2. Propriétés du polypropylène | 34 |
| III.3.2.1. Propriétés physiques | 34 |
| III.3.2.2. Propriétés mécaniques | 35 |
| III.3.2.3. Propriétés chimiques | 35 |
| III.3.3. Migrants potentiels | 35 |
| III.3.4. Le polypropylène et l'environnement | 36 |
| III.4. Le polyéthylène téréphtalate | 36 |
| III.4.1. Synthèse du PET | 36 |
| III.4.2. Morphologie et structure du PET | 38 |
| III.4.3. Propriétés du PET | 39 |
| III.4.3.1. Propriétés physiques et thermiques | 39 |
| III.4.3.2. Propriétés chimiques | 39 |
| III.4.4. Dégradation et vieillissement du PET | 40 |
| III.4.5. Mise en œuvre des bouteilles en PET | 42 |
| III.4.6. Recyclage du PET | 42 |
| III.4.7. Les migrants potentiels des bouteilles en PET | 44 |
| III.5. Huile de tournesol et composition | 45 |
| III.6. Margarine et composition | 46 |

Chapitre IV : Méthodologie expérimentale

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| IV.1. Introduction | 49 |
| IV.2. Produits utilisés | 49 |
| IV.3. Mode opératoire des essais de migration | 50 |
| IV.4. Détermination des caractéristiques de l'huile de tournesol | 51 |
| IV.5. Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration | 51 |
| IV.5.1 Spectroscopie d'absorption atomique | 51 |
| IV.5.2 Spectroscopie UV-visible | 52 |

Chapitre V : Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| V.1 Introduction | 54 |
| V.2 Evolution de la masse des éprouvettes | 54 |
| V.2.1 Effet de la température | 54 |
| V.2.2 Effet de la nature du polymère | 55 |
| V.3 Evolution des paramètres physico-chimiques de l'HT | 57 |
| V.3.1 Evolution de l'indice de peroxyde | 57 |
| V.3.2 Evolution de l'indice d'acide | 58 |
| V.4 Etude des interactions basées sur les techniques d'analyse | 58 |
| V.4.1 Analyse par spectroscopie d'absorption atomique | 59 |
| V.4.2 Analyse par spectroscopie UV-visible | 59 |
| V.5. Conclusion..... | 60 |

Chapitre VI : Modélisation de la migration

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| VI.1 Introduction | 63 |
| VI.2 Méthode de calcul | 63 |
| VI.3 Calcul des coefficients de diffusion | 66 |
| VI.4 Interprétation des résultats | 67 |
| VI.5 Modélisation de la migration | 69 |
| VI.5.1 Introduction au logiciel SML version 4.54 | 69 |
| VI.5.2 Test de validation sur SML v. 4.54 | 70 |
| VI.5.2.1 Coefficient de diffusion de la substance migrante connu | 70 |
| VI.5.2.2 Coefficient de diffusion de la substance migrante inconnu..... | 75 |
| VI.5.3 Modélisation de la migration dans le cas réel | 78 |
| VI.6 Conclusion | 82 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE | 83 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 85 |
| ANNEXES | 89 |

Liste des tableaux

| | | |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I.2.1 : | Principaux avantages et inconvénients des différents types d'emballage | 5 |
| Tableau I.3.1 : | Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages..... | 6 |
| Tableau I.3.1 : | Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages (suite)..... | 7 |
| Tableau I.3.2 : | Avantages et inconvénients des matières plastiques utilisées dans les emballages..... | 8 |
| Tableau I.4 : | Différents types d'additifs ajoutés aux matières plastiques | 9 |
| Tableau I.5.3 : | Transferts de matières emballage/aliment..... | 11 |
| Tableau I.8.2 : | Valeurs de A_p' et τ pour quelques polymères..... | 20 |
| Tableau II.2.1 : | Limites de migration de quelques substances migrantes..... | 24 |
| Tableau II.2.2 : | Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire..... | 25 |
| Tableau II.2.3.1 : | Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration | 26 |
| Tableau II.2.3.2 : | Correspondances temps/températures d'emplois et conditions de tests | 26 |
| Tableau II.2.3.2 : | Correspondances temps/températures d'emplois et conditions de test (suite) | 27 |
| Tableau II.2.4.I : | Différents pictogrammes rencontrés dans les emballages plastiques | 28 |
| Tableau III.3.1 : | Principaux systèmes catalytiques dans le cas du propylène | 33 |
| Tableau III.3.3 : | Principaux systèmes catalytiques dans le cas du propylène..... | 36 |
| Tableau III.4.3.2 : | Principales caractéristiques des polyéthylènes téréphtalate..... | 40 |
| Tableau III.4.7 : | Migrants potentiels des bouteilles en PET | 45 |
| Tableau III.5 : | Propriétés physiques de l'huile de tournesol | 46 |
| Tableau IV.2 : | Caractéristiques des contenants fabriqués à CEVITAL | 49 |
| Tableau IV.2' : | Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol | 49 |
| Tableau IV.3 : | Dimensions des éprouvettes en PET et en PP | 50 |
| Tableau V.3.1 : | Variation de l'indice de peroxyde en fonction du temps et de la température | 57 |
| Tableau V.3.2 : | Evolution de l'indice d'acide de l'HT..... | 58 |
| Tableau V.4.1 : | Teneurs résiduelles des métaux dans l'HT et dans les éprouvettes..... | 59 |
| Tableau V.4.2 : | Variation de la concentration dans l'HT | 60 |
| Tableau VI.3 : | Coefficients de diffusion des métaux dans l'HT mise en contact avec les éprouvettes en PET | 66 |
| Tableau VI.3' : | Coefficients de diffusion des métaux dans l'HT mise en contact avec les éprouvettes en PP | 66 |
| Tableau VI.5.2.1 : | Conditions d'entrée communiquées au logiciel SML | 70 |

| | | |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|----|
| Tableau VI.5.2.1 : | Conditions d'entrée communiquées au logiciel SML (suite) | 71 |
| Tableau VI.5.2.2 : | Entrées supplémentaires communiquées au logiciel SML | 75 |
| Tableau VI.5.3 : | Données d'entrées basiques et spécifiques du scénario n°1 | 79 |
| Tableau VI.5.3' : | Donnés d'entrées basiques et spécifiques du scénario n°2 | 79 |

Liste des figures

| | | |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.5 : | Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur | 9 |
| Figure III.2.2 : | Structure d'une résine tridimensionnelle | 31 |
| Figure III.3 : | Structure chimique du polypropylène | 32 |
| Figure III.3.1 : | Tacticité du polypropylène | 33 |
| Figure III.3.1' : | Réaction de polymérisation du propylène | 34 |
| Figure III.4.1 : | Méthode de synthèse du PET | 37 |
| Figure III.4.2 : | Arrangement triclinique du PET | 38 |
| Figure III.4.2.1 : | Conformation gauche et trans du PET | 39 |
| Figure III.4.4 : | Mécanisme de dégradation du PET par scission | 41 |
| Figure III.4.4.1 : | Dégradation du PET par hydrolyse | 41 |
| Figure III.4.4.2 : | Dégradation par thermo-oxydative du PET | 42 |
| Figure III.4.6.1 : | Recyclage de PET par voie mécanique | 43 |
| Figure III.6 : | Principe de fabrication de la margarine | 47 |
| Figure IV.3 : | Installation expérimentale des essais de migration..... | 50 |
| Figure V.2.1 : | Evolution de la masse des éprouvettes en PET en contact avec l'HT sous l'influence de la température..... | 54 |
| Figure V.2.1' : | Evolution de la masse des éprouvettes en PP en contact avec l'HT sous l'influence de la température..... | 55 |
| Figure V.2.2 : | Evolution de la masse des éprouvettes à 20°C sous l'effet de la nature du polymère..... | 56 |
| Figure V.2.2' : | Evolution de la masse des éprouvettes à 40°C sous l'effet de la nature du polymère..... | 56 |
| Figure V.4.2 : | Spectre UV de l'HT | 60 |
| Figure VI.2¹ : | Evolution de la quantité de Ca dans l'HT à 20°C et à 40°C, dans le cas du PET | 64 |
| Figure VI.2² : | Evolution de la quantité de Zn dans l'HT à 20°C et à 40°C, dans le cas du PET | 65 |
| Figure VI.2³ : | Evolution de la quantité de Ca dans l'HT à 20°C et à 40°C, dans le cas du PP..... | 65 |
| Figure VI.2⁴ : | Evolution de la quantité de Zn dans l'HT à 20°C et à 40°C, dans le cas du PP..... | 66 |
| Figure VI.5.1 : | Interface graphique du logiciel SML | 70 |
| Figures VI.5.2.1 : | Taux de surestimation du logiciel SML dans le cas de substances migrantes (Ca et Zn) dans l'HT, à partir du PET (à 20°C et à 40°C)..... | 72 |
| Figures VI.5.2.1' : | Taux de surestimation du logiciel SML dans le cas de substances migrantes (Ca et Zn) dans l'HT, à partir du PP (à 20°C et à 40°C)..... | 74 |
| Figures VI.5.2.2 : | Taux de surestimation du modèle (I-10) dans le cas de substances | |

| | | |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|----|
| | migrantes (Ca et Zn) dans l'HT, à partir du PP (à 20°C et à 40°C)..... | 77 |
| Figure VI.5.3 : | Profil de concentration de l'acide téréphtalique dans l'HT..... | 80 |
| Figure VI.5.3' : | Profil de concentration du stabilisant UV dans la margarine | 81 |
| Figure A.1.II : | Schéma de base d'un spectromètre à absorption atomique..... | 91 |
| Figure A.2.II : | Interféromètre de Michelson | 92 |
| Figure A.3 : | Schéma de principe de l'UV-visible | 92 |

Liste des abréviations

| | |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| A | Surface de contact |
| A_p | Paramètre spécifique au polymère |
| A_p' | Paramètre spécifique au polymère |
| AMSOL | Industrie des semences de plantes oléoprotéagineuses |
| AFSSA | Agence française de sécurité sanitaire des aliments |
| AT | Acide téréphtalique |
| BHET | Bis (2- hydroxyéthyl) téréphtalate |
| Ca | Calcium |
| C_A^F | Concentration de l'espèce migrante dans l'aliment |
| C_A^P | Concentrations de l'espèce migrante dans le polymère |
| CEE | Communauté Economique Européenne |
| CE | Commission Européenne |
| C_{p,0} | Concentration initiale du migrant dans le polymère |
| CPG | Chromatographie en phase gazeuse |
| CPG-SM | Chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse |
| CTAC | Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation |
| FAO | Food and Agriculture Organization of the United Nations |
| D | Coefficient de diffusion |
| D₀ | Facteur de fréquence |
| DMT | Téréphtalate de diméthyle |
| d_p | Epaisseur du film plastique alimentaire |
| E_a | Energie d'activation du phénomène |
| EFSA | Autorité européenne de sécurité des aliments |
| EG | Ethylène glycol |
| FTIR | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| GP | Groupement carbonyle |
| I_A | Indice d'acide |
| I_p | Indice de peroxyde |
| H₂O | Eau |
| HO | Huile d'olive |
| HT | Huile de tournesol |
| J | Flux |
| K_{P,F} | Coefficient de partage entre polymère et l'aliment |
| L | Epaisseur du film plastique |
| LMG | Limite de migration globale |
| LMS | Limite de migration spécifique |
| M_r | Masse molaire |
| m_∞ | Quantité de l'espèce migrante à l'équilibre |
| m_t | Quantité de l'espèce migrante au temps t |
| m_{F,t} | Quantité de l'espèce migrante du polymère vers l'aliment après un temps t |
| MPa | Méga pascal |
| O₂ | Oxygène |
| OMS | Organisme mondial de la santé |

| | |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| PEBD | Polyéthylène basse densité |
| PEHD | Polyéthylène haute densité |
| PET | Polyéthylène téréphtalate |
| PP | Polypropylène |
| ppm | Partie par million |
| PS | Polystyrène |
| PVC | Polychlorure de vinyle |
| QM | Concentration maximale dans le matériau d'emballage |
| QMA | Concentration maximale par unité d'emballage |
| q_n | Racines positives non nulles de l'équation (I-11) |
| R | Constante des gaz parfaits = 8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹ |
| SAA | Spectrométrie d'absorption atomique |
| Sb₂O₃ | Trioxyde d'antimoine |
| SML | Specific Migration Limit |
| T | Température absolue de diffusion |
| T | Température en K |
| t | Temps de migration |
| T_g | Température de transition vitreuse |
| UV | Ultraviolet |
| V_F | Volume de l'aliment |
| V_p | Volume du polymère |
| VOH | Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle |
| Zn | Zinc |
| ρ_P | Densité du polymère |
| τ | Facteur lié à l'énergie d'activation E _a de l'espèce migrante |

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières années, les emballages en matière plastique ont pris un essor considérable. Actuellement, l'industrie de l'emballage plastique opère de manière importante dans les secteurs de la cosmétique, de la pharmacie et de l'agroalimentaire. En effet, plus de 70% des aliments sont conditionnés aujourd'hui dans des contenants en plastique (Pennarrun P.Y, 2001).

Ces matériaux présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), légers, résistants à la chaleur et aux chocs, et d'être faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Ils sont également recyclables ou incinérables, ce qui permettra, après développement des filières de recyclage, d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques (Pennarrun P.Y, 2001).

De ce fait, cet aspect pratique de l'emballage alimentaire plastique en fait le matériau « vedette » de ce 20^{ème} siècle, et il est fréquemment utilisé pour les produits de grande consommation.

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

Parmi les polymères utilisés dans les emballages plastiques, figurent le Polytéraphthalate d'éthylène (PET) et le Polypropylène (PP).

Le PET, a progressivement remplacé le PVC pour le conditionnement des eaux minérales et des sodas, source importante de chlorure d'acide lors de son incinération. Il est utilisé également pour le conditionnement des huiles végétales. Ses propriétés physiques remarquables font de lui une très bonne alternative au verre, qui même considéré comme le type d'emballage idéal, reste très coûteux. L'utilisation du PET a été privilégiée compte tenu de sa transparence, sa légèreté, sa résistance thermique, son étanchéité aux gaz et sa faculté de recyclage (Feiggenbaum A., 1998).

Le PP quant à lui, est une polyoléfine très employée dans les gourdes, les biberons, les barquettes micro-ondables, les pots de yaourt et les barquettes de beurre et de margarine. Il présente une bonne résistance à la chaleur et sa densité fait de lui le polymère le plus léger (Siret C., 2002).

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

C'est tout l'objet de ce présent travail, à travers lequel une étude comparative sera faite concernant deux types emballages fabriqués par le groupe algérien CEVITAL, et qui sont destinés respectivement au conditionnement de l'huile de tournesol et de la margarine.

Cette étude débute par une introduction bibliographique s'articulant autour de trois grands points :

- Les interactions contenants-contenus dans l'emballage alimentaire en définissant les migrants potentiels et les facteurs susceptibles de jouer sur les cinétiques de migration.
- La réglementation concernant les emballages alimentaires plastiques.
- Le PET, le PP et les corps gras qui sont au cœur de cette étude.

Dans la seconde partie, des résultats d'expériences antérieures seront exploités. Les essais de migration réalisés avec un simulant de corps gras consistaient à identifier les phénomènes d'interaction ayant lieu entre les deux emballages et leurs contenus. Pour ce faire, une étude préliminaire sur la variation de masse des deux polymères, sur la variation des propriétés physico-chimiques du simulant alimentaire et sur les résultats obtenus par deux techniques d'analyse, a été faite.

Enfin, une approche numérique de la migration sur logiciel informatique sera traitée en dernière partie. La démarche consistera à vérifier la conformité des deux emballages à la limite de la date de péremption des corps gras qui y sont contenus et permettra par la même occasion de conclure sur la qualité de chaque emballage.

Chapitre I :

Les interactions contenants-contenus

dans les emballages alimentaires

I.1 Les emballages alimentaires :

Eau, jus, huile, fromage, pâtes, bonbons, sucre, café, produits en conserve, etc. Tous ces aliments ne peuvent être élaborés ou commercialisés que s'ils sont contenus dans un matériau appelé emballage qui a pour principal objectif la conservation et la protection de l'aliment sans risque pour les consommateurs dans un délai acceptable.

L'emballage alimentaire est conçu pour garantir certaines fonctions : (Roberston G.L., 2005), Beauchesne Z. et al., 2008)

- **Protection et conservation:** Préserver le produit contre les agressivités extrinsèques (choc, poussières, corrosion, moisissures) et prolonger sa durée de vie.
- **Manutention, distribution:** Faciliter le transport, l'agencement et le stockage.
- **Information:** Renseigner les consommateurs sur l'aliment (donnée nutritionnelle, date de péremption).
- **Marketing:** Inciter l'acheteur à acheter le produit. (le design joue un rôle attractif)
- **Recyclage :** Valoriser les déchets provenant des emballages pour réduire son impact sur l'environnement.

I.2 Les différents types d'emballages alimentaires:

Une classification des emballages a été adoptée suivant leur finalité. Les emballages sont classés en trois catégories: (Gontard N., 1999), (Reyne M., 2002)

- Emballage de vente ou emballage **primaire** : Il contient le produit et est en contact direct avec ce dernier. Il constitue un article de vente destiné au consommateur, on citera en exemple: boîte métallique, canette de limonade, bouteille en plastique, pochon de lait.
- Emballage groupé ou emballage **secondaire** : Il contient un produit emballé donc il n'est pas en contact direct avec lui, ce second emballage lui offre une protection afin de ne pas détériorer le produit, cependant il peut contenir un article ou regrouper plusieurs, par exemple: des céréales emballées dans un sachet plastique puis dans un carton.
- Emballage de transport ou emballage **tertiaire**, Il est dédié au déplacement, le stockage et la distribution du produit par lot, par exemple: les casiers à bouteilles, des caisses en carton épais, des palettes en bois, etc.

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages sont (par ordre décroissant selon l'utilisation): (Roberston G.L., 2005), (Dimitrion R., 1996)

- Le papier, et le carton (boîtes de céréales, fromage, levure).
- Le plastique (jus, eau minérale, beurre).
- Le verre (boissons gazeuses, huile d'olive)
- Le métal (boîtes de conserves, canettes métalliques).

I.2.1 Caractéristiques des différents types d'emballages alimentaires :

Chaque type de matériau présente des caractéristiques qui lui sont propres et qui justifient son utilisation pour une ou plusieurs catégories d'aliments. Ainsi, le tableau ci-dessous donne une idée sur les avantages et inconvénients de chaque emballage.

Tableau I.2.1 : Principaux avantages et inconvénients des différents types d'emballage
(Gontard N., 1999)

| Matériau d'emballage | Avantages | Inconvénients |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Papier – carton | <ul style="list-style-type: none">-Légers, souples et biodégradables-A caractère recyclable- Faible coût | <ul style="list-style-type: none">- Sensibilité à l'humidité (donc utilisables pour produits peu humides ou à durée de vie courte)- Résistance mécanique limitée- Opacité |
| Tous plastiques | <ul style="list-style-type: none">- Large gamme de formes et de propriétés possibles-Soudure facile-Légers et imprimables-Faible coût-Stockables dans un volume réduit-A caractère recyclable | <ul style="list-style-type: none">- Inertie limitée: migration possible d'éléments nocifs- Résistance à la chaleur limitée- Non biodégradables et perméables à l'eau et aux gaz parfois |
| Verre | <ul style="list-style-type: none">- Inertie élevée: sécurité du consommateur-Très bonnes propriétés barrières-Bonne résistance thermique-Impression possible-Réutilisation et recyclage possible | <ul style="list-style-type: none">- Poids très supérieur aux autres matériaux- Fragile, cassable- Encombrant au stockage et au transport- Coût parfois élevé |
| Métal | <ul style="list-style-type: none">- Bonnes propriétés barrières- Très bonne résistance mécanique et à la chaleur- Recyclable | <ul style="list-style-type: none">- Corrosion possible- Sensible aux chocs au niveau des fermetures- Réutilisation limitée- Opacité |

Par conséquent, le choix d'un emballage se fera sur la base de ses caractéristiques qui ont été pour la grande majorité d'entre elles évaluées précisément et à de nombreuses reprises par divers experts.

I.3 Les emballages alimentaires plastiques:

Le plastique est devenu un élément incontournable des emballages alimentaires, ces derniers sont les premiers débouchés de la matière plastique. Il est très répandu et s'impose sur le marché et dans tous les domaines grâce à ses propriétés avantageuses telles que sa légèreté, solidité et peut parfois passer au four à micro-ondes (Doc. Cap Science, 2006).

I.3.1 Nomenclature et champs d'applications :

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

Actuellement, tous les plastiques inventés au XX^{ème} siècle ont remplacé petit à petit les matériaux traditionnels comme le bois ou le métal. Les matières thermoplastiques sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne et ce, grâce à toutes leurs qualités (Roberston G.L, 2005), (Dossier CTAC, 2009).

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

Tableau I.3.1 : Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages (Dossier CTAC, 2009), (Roberston G.L., 2005).

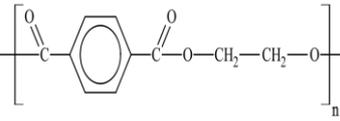
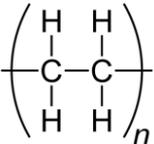
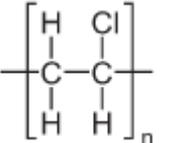
| Nomenclature | Formule | Champs d'applications |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>PETE Polyéthylène téréphtalate</p> |  <p>$(C_{10}H_8O_4)_n$</p> | <p>Plastique très employé notamment dans les bouteilles d'eau, boissons gazeuses, l'huile de cuisine, etc. On le retrouve également dans certaines barquettes alimentaires voire dans certains sacs en plastique de cuisson car il résiste à des températures plus élevées. En film, il est surtout utilisé pour ses propriétés de scellage à n'importe quel autre matériau d'emballage, et comme film moulant. C'est actuellement le plastique le plus recyclé.</p> |
|  <p>HDPE Polyéthylène haute densité</p> |  <p>$(C_2H_4)_n$</p> | <p>Souvent utilisé pour les bouteilles de lait, détergents, jus de fruits, contenants pour congélation, chaudières, barils et bouchons. Il représente 50 % du marché des bouteilles en plastique. En film, il est souvent utilisé pour des doubles pour baril et boîtes en industrie alimentaire. Coût bas et bonne barrière à l'oxygène.</p> |
|  <p>V Polychlorure de vinyle</p> |  <p>$(C_2H_3Cl)_n$</p> | <p>C'est le 2^{ème} plastique le plus utilisé dans le monde (20 % de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32 %), mais il est très peu utilisé comme emballage alimentaire. Cependant, il est utilisé pour des bouteilles et pots de miel, de confiture et de mayonnaise avec une excellente transparence. En film, il est utilisé aussi pour les manchons thermorétractables et sceaux de sécurité. N. B. : Peut susciter la controverse à cause de sa teneur en chlore.</p> |

Tableau I.3.1 : Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages
(Dossier CTAC, 2009), (Roberston G.L., 2005) (suite)

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  Polyéthylène basse densité | $\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$ $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ | Généralement utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques (bouteilles comprimables, bouchons ou capsules, les aliments congelés mais également dans les tasses qui sont destinées à accueillir des aliments chauds. En film, il est utilisé pour stabiliser les caisses ou palettes (étirables, ou thermorétractables). Coût bas et barrière moyenne à l'oxygène. |
|  Polypropylène | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ | Utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, récipients alimentaires réutilisables, pots de yaourt, de lait et de margarine. Il est surtout le plus utilisé pour le remplissage à chaud et les couvercles. Coût bas et barrière à l'humidité. |
|  Polystyrène | $\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ | Utilisé principalement pour les gobelets et contenants thermoformés ou par injection. En alimentaire, surtout présent dans les barquettes et contenants en styromousse pour les produits frais et emballage de protection. Le PS expansé est surtout utilisé comme support pour rouleau d'étiquettes. Ne jamais chauffer les aliments dans des récipients en polystyrène (peut représenter des risques pour la santé). |
|  Polycarbonate (par exemple) | $\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$ $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3)_n$ | Le symbole 7 regroupe l'ensemble des plastiques qui n'entrent pas dans les catégories précédentes et notamment le polycarbonate. Il est utilisé pour les biberons et certaines tasses pour bébé en polycarbonate translucide et rigide, tout comme les bonbonnes d'eau de 20 litres et certaines de 3,5 litres. |

I.3.2 Avantages et inconvénients des principales matières plastiques:

Le plastique reste une alternative très intéressante aux problèmes d'emballages actuels. Il existe une multitude de matières plastiques utilisées dans l'industrie alimentaire, car cette matière présente de grands avantages mais certains inconvénients. (Gontard N., 1999) et (Beauchesne Z. et al., 2008)

Le tableau suivant résume l'ensemble des avantages et inconvénients des plus importantes matières plastiques utilisées dans les emballages.

Chapitre I : Les interactions contenants-contenus dans les emballages alimentaires

Tableau I.3.2 : Avantages et inconvénients des matières plastiques utilisées dans les emballages (Gontard N., 1999) et (Beauchesne Z. et al., 2008).

| Principales résines plastiques | Avantages | Inconvénients |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PET | <ul style="list-style-type: none">- Très transparent- Bonne résistance mécanique- Peu perméable aux gaz (bouteille) | <ul style="list-style-type: none">- Prix élevé |
| PEHD | <ul style="list-style-type: none">- Le moins cher et le plus produit- Léger- Résiste aux températures de congélation | <ul style="list-style-type: none">- Forte perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau |
| PVC | <ul style="list-style-type: none">- Transparent- Bonne résistance à l'humidité- Peu perméable aux gaz | <ul style="list-style-type: none">- Polluant (de plus en plus remplacé par le PET pour le conditionnement des eaux minérales) |
| PEBD | <ul style="list-style-type: none">- Bon marché- Souple- Imperméable à l'humidité- Excellent résistant chimique | <ul style="list-style-type: none">- Faible résistance aux UV- Haute perméabilité aux gaz (notamment CO₂)- Basse température maximale d'exploitation- Inflammable |
| PP | <ul style="list-style-type: none">- Le plus léger des matières plastiques- Transparent | <ul style="list-style-type: none">- Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau |
| PS | <ul style="list-style-type: none">- Economique- Transparent mais peut être coloré- Large gamme d'utilisation | <ul style="list-style-type: none">- Facilement dégradable- Non renouvelable- Impact sur la santé en cas de chauffage surtout. |
| VOH <i>(copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle hydrolysé)</i> | <ul style="list-style-type: none">- Bonnes propriétés barrières à l'oxygène | <ul style="list-style-type: none">- Prix élevé |

I.4 Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques:

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

On essaie de pallier les défauts inhérents aux matières plastiques par l'incorporation d'**adjuvants** (faibles doses n'influençant pas les propriétés finales) et d'**additifs** (doses plus fortes pouvant changer les caractéristiques). (Atek D., 2010)

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

Tableau I.4 : Différents types d'additifs ajoutés aux matières plastiques (Reyne M., 2002) et (Dimitrion R., 1996).

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

I.5 Les interactions contenants-contenus :

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage et l'aliment qu'il contient. L'inertie d'un emballage est rarement totale et l'interaction entre ce dernier et le contenu peut aboutir à des transferts de matière (Bach Campa C., 2001). Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques. (Bach Campa C., 2001) et (Pennarun P.Y., 2001)

Trois principaux types d'interaction sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la sorption, la perméation et la migration

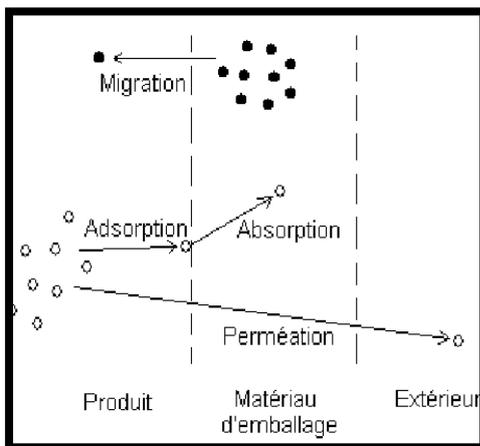


Figure I.5 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur (Gillet S., 2008).

I.5.1 La sorption :

La sorption est un processus qui s'effectue en deux étapes. Les constituants de l'aliment sont adsorbés sur la paroi de l'emballage plastique, puis absorbés au sein du polymère (Bach Campa C., 2001), (Chomon P., 1992), (Siddaramaiah-Mallu P., 1998).

La sorption peut induire à une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère (Bach Campa C., 2001) et (Pennarun P.Y., 2001).

Aussi, le phénomène de sorption est plus observé pour des emballages peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP), ce qui est dû à la grande affinité de leurs composés lipophiles pour des aliments gras selon (Bach Campa C., 2001) et (Pennarun P.Y., 2001).

I.5.2 La perméation :

La perméation est caractérisée par le transfert de gaz à travers l'emballage, en particulier l'O₂ vers l'aliment, le CO₂ vers l'extérieur de l'emballage, et par le passage de composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène influe sur les propriétés organoleptiques des aliments conditionnés et peut avoir pour conséquences la prolifération de bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses ainsi que celles des arômes dans le produit fini. (Bach Campa C., 2001) et (Gillet S., 2008).

I.5.3 La migration :

La migration des constituants de l'emballage vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire (Pennarun P.Y., 2001).

La migration dépend de plusieurs facteurs liés tantôt à l'aliment et à l'emballage, puisqu'elle est fonction des affinités entre ces deux derniers.

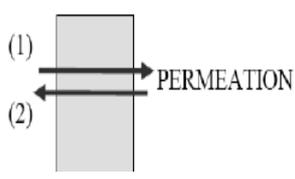
De ce fait, on distingue : (Bach Campa C., 2001) et (Chomon P., 1992)

- ***La migration spécifique*** : Elle se réfère à la masse ou quantité d'un constituant connu et bien identifié, qui migre d'un milieu à un autre avec lequel il est en contact.
- ***La migration globale*** : Elle se réfère à la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migré.

Elles se mesurent en mg kg⁻¹ de denrée alimentaire ou mg dm⁻² de matériau.

Dans cette étude bibliographique, ce phénomène de migration sera détaillé de façon plus importante que les autres interactions car c'est ce mécanisme qui constitue actuellement un important sujet de réglementation, mais également un frein au développement des emballages destinés au contact alimentaire.

Tableau I.5.3 : Transferts de matière emballage/aliment (Bach Campa C., 2001)

| Type d'interaction | Substances migrantes | Conséquences de la migration |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Perméation</p>  | Oxygène, vapeur d'eau, dioxyde de carbone, autres gaz | <p>(1) Oxydation, prolifération de bactéries, moisissure, pertes de flaveur</p> <p>(2) Déshydratation, Décarbonatation</p> |
| <p>Migration</p>  | Monomères, additifs | Pertes de flaveur, risques toxicologiques aigus |
| <p>Sorption</p>  | Composés d'arômes, composés gras/acides/organiques, pigments | Pertes d'arômes, détérioration de l'emballage |

De façon générale, le phénomène de migration peut se produire à différents instants depuis le conditionnement de l'aliment ; à savoir : pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson et même parfois la consommation de l'aliment (Bach Campa C., 2001).

I.6 Les migrants potentiels :

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment.

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

- **Les réactifs et produits de polymérisation** tels que les monomères et catalyseurs présents à l'état de traces dans la matrice du polymère, ou encore des sous-produits issus des réactions secondaires (Pennarun P.Y., 2001) et (Feigenbaum A., 1998)
- **Les additifs des polymères** qui sont une source majoritaire des migrants potentiels (Baner L. et al. 1994).
- **Les migrants à caractère non prévisible** qui ne sont pas introduits de façon délibérée et proviennent généralement de plusieurs origines (Pennarun P.Y., 2001), (Alfrey T. Jr et al. 1996), (Piringer O.G., 1994).

Exemple : dégradation du polymère sous l'action de la lumière, perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage..), ou encore pollution accidentelle avant recyclage.

I.7 Facteurs régissant les interactions contenants-contenus :

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

Ainsi, on distingue plusieurs facteurs internes (structure du polymère, nature chimique du migrant) et d'autres externes (conditions de contact) qui agissent directement sur la diffusivité

du matériau présent dans l'emballage vers l'aliment (Bach Campa C., 2001), et (Pennarun P.Y., 2001).

Par ailleurs, différents paramètres cinétiques et thermodynamiques à l'instar du coefficient de diffusion D , du coefficient de partage entre phases K et la solubilité S , sont couramment utilisés pour modéliser le phénomène de migration.

I.7.1 Le coefficient de diffusion :

Le coefficient de diffusion D est une propriété physico-chimique d'une substance indiquant sa facilité de déplacement au sein d'une autre phase par le phénomène de diffusion. Il représente donc, la vitesse de migration d'une substance à travers chaque phase (Pennarun P.Y., 2001).

I.7.1.1 Le phénomène de diffusion :

La diffusion est un phénomène de transfert de matière irréversible qui tend à rendre homogènes les concentrations des espèces chimiques au sein d'un système. Il se traduit par la migration d'espèces chimiques d'un milieu vers un autre, résultant d'un gradient de concentrations (Philibert J. et al, 2002). D'un point de vue phénoménologique, ce phénomène est régi par une loi de Fick.

I.7.1.2 Diffusion moléculaire, turbulence et migration :

Le terme « migration » de façon générale, est employé pour désigner un déplacement d'atomes, d'ions ou de molécules dans un milieu, que celui-ci soit solide (amorphe ou cristallin), liquide ou gazeux (Philibert J. et al., 2002).

Au sens large, la diffusion désigne des transferts obéissants aux lois de Fick. Ces transferts de matière peuvent avoir lieu sous différents effets, et par la même occasion engendrer une diffusion moléculaire ou turbulente (Zeddami C., 2012) et (Philibert J. et al., 2002) :

- *Diffusion moléculaire* : La diffusion moléculaire est une migration sous l'effet de l'agitation thermique, à l'exception des autres phénomènes. Ce mode de diffusion est observé quand le transfert s'effectue au sein d'une phase animée d'un mouvement laminaire. Cette diffusion est donc due à la possibilité qu'ont les molécules de se déplacer les unes par rapport aux autres.
- *Diffusion turbulente* : La diffusion turbulente est observée lorsque le transfert de matière s'effectue au sein d'une phase animée d'un mouvement turbulent.
La « turbulence » entraîne généralement une forte diffusion dans les fluides.

Ainsi, plusieurs auteurs dans la littérature décrivent le phénomène de diffusion et affirment qu'il s'effectue en trois étapes étroitement liées entre elles (Bach Campa C., 2001).

1. La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion D .
2. La traversée de l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage K .
3. La dispersion au hasard de la molécule diffusante dans l'aliment et qui dépend de la solubilité S et du coefficient de diffusion D .

Le coefficient de diffusion D ainsi que le coefficient de partage K sont des paramètres très importants qui jouent un rôle crucial dans la détermination du taux de migration, dans les applications réelles des emballages plastiques alimentaires. (Reynier et al., 2001) et (Alfrey T. Jr et al., 1996).

I.7.1.3 Equations de Fick :

Les premières hypothèses émises par Fick sur la diffusion des substances entre deux milieux concernent les liquides, mais se généralisent aux solides et aux gaz. Ainsi, l'hypothèse fondamentale de Fick énonce que la diffusion d'un corps pur obéit au même principe de transferts de chaleur, suivant les lois de Fourier.

a) Première loi de Fick :

La première loi de Fick énonce que « *la vitesse de transfert d'une substance diffusante au travers d'un plan perpendiculaire au flux de diffusion, est proportionnelle au gradient de concentration normal à ce plan* » (Philibert J. et al., 2002).

Considérons un flux J d'atomes passant à travers une surface unité, dans une direction x perpendiculaire à cette surface. Si l'on désigne par $\delta C/\delta x$ la variation du nombre d'atomes (ou de la concentration) correspondant à ce flux par unité de temps, à travers la surface considérée, on obtient (Guiranldeq P., 2010), (Zeddami C., 2012), (Philibert J. et al., 2002):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I-1})$$

Avec

D : constante appelée coefficient de diffusion et exprimé en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

Le signe moins indique que, physiquement, le flux d'atomes va en sens inverse du gradient $\delta C/\delta x$.

b) Deuxième loi de Fick :

Elle exprime non plus un régime permanent de diffusion, mais un régime transitoire ou l'on suppose $\delta C/\delta x \neq 0$.

La deuxième loi de Fick est exprimée donc comme suit sous sa forme générale (Zeddami C., 2012):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (\text{I-2})$$

Dans le cas où la diffusion se fait suivant une seule direction et si le coefficient de diffusion D est constant, l'équation précédente peut se réduire à (Zeddami C., 2012):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{I-3})$$

Ainsi, le coefficient D que Fick définit dans ses équations, intègre de nombreux paramètres liés au polymère, au diffusant, ou à l'environnement du système polymère/diffusant.

I.7.2 Le coefficient de partage :

La traversée de l'interface est gouvernée par le coefficient de partage K . Ce dernier représente l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment/polymère (Bach Campa C., 2001). Le coefficient de partage K de chaque migrant est défini par le rapport entre les concentrations à l'équilibre dans le polymère $C_{p,\infty}$ et dans l'aliment $C_{F,\infty}$ représenté par l'équation (I-5)

$$K = \frac{C_{p,\infty}}{C_{F,\infty}} \quad (\text{I-4})$$

Le coefficient de partage est un facteur très important dans l'étude de la migration des additifs vers des milieux simulateurs ou vers des aliments.

Lors de la modélisation de la migration, on se retrouve souvent avec peu de données expérimentales. Et pour cause : le phénomène de migration est un processus lent, et l'équilibre n'est pas atteint immédiatement. De ce fait, pour calculer la migration, le scénario le plus défavorable est supposé, à savoir $K=1$. Si le coefficient de partage est égal à l'unité, cela suggère que la substance migrante est très soluble dans le milieu de contact (Simoneau C., 2010).

Ce cas de figure conduit à des taux de migration très élevés ; c'est-à-dire le transfert complet de l'espèce migrante, de l'emballage vers l'aliment (Maria Poc F. et al., 2009).

Dans d'autres cas, le migrant est très peu soluble dans l'aliment, et le coefficient de partage devrait être fixé à $K=1000$. C'est le cas des substances migrantes lipophiles lorsque l'emballage plastique est en contact avec l'aliment (Simoneau C., 2010).

I.7.3 Concentration initiale :

La concentration initiale des substances susceptibles de migrer, influe sur le phénomène de migration entre l'emballage et son contenu. En effet, cette dernière favoriserait la solubilité des migrants dans le milieu en contact avec le polymère (Bach Campa C., 2001) et (Ailam C., 2011).

I.7.4 Nature des constituants du polymère :

De façon générale, toutes les substances qui entrent dans la composition des emballages plastiques sont susceptibles de migrer.

Les additifs utilisés pour améliorer les propriétés des emballages, ont un potentiel migratoire assez élevé ; ceci est dû au fait que ces derniers soient liés faiblement à la chaîne polymérique, et qu'ils peuvent avoir une affinité avec le milieu de contact (Bach Campa C., 2001) et (Ailam C., 2011).

Par ailleurs, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques (impuretés, produits de dégradation) peuvent être aussi présentes dans le polymère.

Aussi, il a été rapporté que le poids moléculaire des migrants a une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse moléculaire augmente (Bach Campa C., 2001) et (Pennarun P.Y., 2001).

En ce qui concerne la structure du diffusant, les molécules linéaires diffusent 1000 fois plus vite que les molécules de forme sphérique avec la même masse moléculaire (Bach Campa C., 2001).

I.7.5 Le milieu de contact :

Il existe des phénomènes d'affinité entre les espèces susceptibles de migrer et le produit conditionné. En effet, le caractère lipophile ou hydrophile du migrant va déterminer sa capacité à diffuser vers l'aliment.

Les monomères, stabilisants et adjuvants technologiques sont habituellement des molécules lipophiles, et migrent davantage dans les aliments gras (Bach Campa C., 2001) et (Ailam C., 2011).

Cependant, il existe une possibilité de pénétration du milieu de contact dans l'emballage alimentaire ; exemple des matières grasses dans les polyoléfines ou bien l'eau dans le PET (Gillet S., 2008) et (LNE, 2012).

Ce phénomène de pénétration dans les chaînes macromoléculaires entraîne une baisse de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, mais provoque également un gonflement de ce dernier. Le gonflement a pour conséquence d'endommager la structure interne du polymère, et donc la sorption des autres constituants de l'aliment est facilitée (Bach Campa C., 2001).

I.7.6 Les conditions de contact :

Il est évident que la migration augmente avec la température, l'agitation mais aussi le temps de contact (Bach Campa C., 2001) et (Zeddami C., 2012). Lorsque la température augmente, les molécules au sein des chaînes du polymère s'agitent rapidement, agissant ainsi sur leur mobilité et vitesse de migration.

D'ailleurs, le coefficient de diffusion D est caractéristique d'une mobilité à une température définie. Il obéit par conséquent, comme tous les phénomènes activés thermiquement, à une relation exponentielle appelée relation d'Arrhénius, et s'écrit sous la forme (Bach Campa C., 2001) et (Zeddami C., 2012) :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (I-5)$$

Avec :

E_a : 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 = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

I.8 Modélisation mathématique du phénomène de migration :

Pour démontrer la conformité d'un matériau ou d'un objet destiné au contact avec des aliments, la démarche classique consiste à analyser la migration des constituants dans

les simulants alimentaires. Cette façon de faire se heurte parfois à des difficultés pratiques comme l'absence de méthodes analytiques ou le temps nécessaire pour obtenir les résultats.

Depuis quelques années, plusieurs approches basées sur des représentations mathématiques des phénomènes de migration, ont été développées.

De cette façon, la modélisation mathématique permet de **prédire la conformité des produits** avant leur mise en œuvre et **la conformité de leur formulation** en connaissant la nature chimique des constituants, les conditions d'utilisation et les propriétés de transport des substances. Elle permet, de ce fait de réduire le temps des essais, et d'envisager une approche plus économique du contrôle de la conformité réglementaire des matériaux destinés à entrer en contact avec les aliments (Zeddoum C., 2012) et (LNE, 2012).

I.8.1 Diffusion d'un constituant de l'emballage vers un milieu de contact :

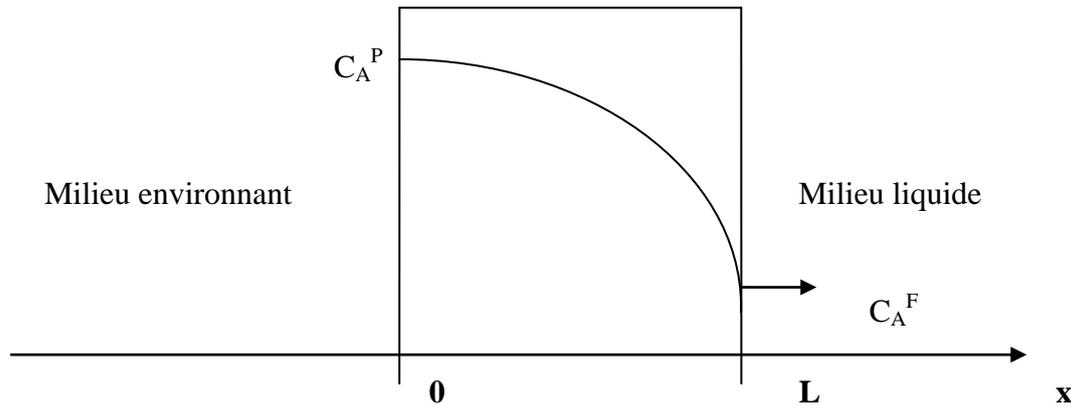
I.8.1.1 Hypothèses simplificatrices :

Dans cette étude, on se proposera d'étudier le phénomène de migration de constituants de deux types d'emballages plastiques (PET, PP) utilisés dans l'industrie alimentaire vers un simulant alimentaire de corps gras.

Pour pouvoir résoudre l'équation (I-3), il faut poser les hypothèses suivantes (Zeddoum C., 2012) et (Maria Poc F. et al., 2009) :

- Un emballage plastique alimentaire monocouche, est assimilé à un film d'épaisseur finie L , en contact avec un aliment de volume V_F et de surface de contact A .
- Le film est suffisamment mince pour considérer que les molécules diffusent à travers deux plans parallèles de ce film ($x=0$, $x=L$) et que toutes les autres quantités diffusées par les autres cotés sont négligeables.
- Le format des emballages actuels conforte l'hypothèse précédente ; que la diffusion est unidirectionnelle.
- Le constituant de l'emballage est réparti de façon homogène dans la matrice du polymère à $t=0$.
- La résistance de transfert coté aliment est négligeable, et le migrant est réparti uniformément dans l'aliment $\forall t > 0$.
- Le simulant alimentaire est parfaitement agité.
- Il est supposé qu'aucune réaction chimique n'a lieu entre le polymère et l'aliment.
- Aucune pénétration dans le polymère n'a lieu durant le phénomène de migration.
- Aucun autre phénomène d'interaction n'a lieu au même moment que la migration.
- De ce fait, le coefficient de diffusion D peut être supposé constant.

Pour mieux illustrer ceci, la figure ci-dessous schématise un système de diffusion dans le cas d'un film en matière plastique, au contact d'un milieu liquide (Maria Poc F. et al., 2009).



Où C_A^P et C_A^F représentent les concentrations de l'espèce migrante dans le polymère et le milieu liquide respectivement.

Conditions initiales :

$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad 0 < x < L \quad C_A^P(x, 0) &= C_0 \text{ (concentration au sein du film plastique uniforme)} \\
 &C_A^F(x, 0) = 0 \\
 \forall t \geq 0 \quad x = L \quad C_A^P(x, L) &= C_1
 \end{aligned}$$

Conditions aux limites :

$$\begin{aligned}
 x=0 \quad \frac{\partial C_A^P}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0 \\
 x=L \quad -D \frac{\partial C_A^P}{\partial x} \Big|_{x=L} &= \frac{V^F}{A} \frac{\partial C_A^F}{\partial t} \Big|_{x=L}
 \end{aligned}$$

I.8.1.2 Solutions analytiques de l'équation de Fick :

Ainsi, toutes les hypothèses précédentes permettent la résolution de l'équation (I-3) par séparation de variables ou transformée de Laplace. La solution exacte du problème de la diffusion sous les conditions initiales et les conditions aux limites retenues peut être obtenue. La concentration moyenne du migrant dans le film est donnée sous la forme suivante (Crank J., 1975) et (Durier A.L., 2008):

$$\frac{\overline{C(t)} - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \quad (I-6)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du migrant dans le film

D : Coefficient de diffusion

Par ailleurs, la relation entre la quantité de l'espèce migrante vers le liquide au temps (t) et à l'infini (∞) s'exprime par l'équation (I-7) (Zeddami C., 2012) :

$$\frac{m_{\infty} - m_t}{m_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{L^2}\right] \quad (I-7)$$

Avec

m_{∞} : Quantité de l'espèce migrante à l'équilibre (mg)

m_t : Quantité de l'espèce migrante au temps t (mg)

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

L : Epaisseur du film plastique (cm)

Pour des temps longs, seul le premier terme de l'équation précédente est significatif et l'équation (I-7) devient (Belhaneche N. et al., 2010):

$$\frac{m_{\infty} - m_t}{m_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}\right] \quad (I-8)$$

Le coefficient de diffusion D sera évalué graphiquement en reportant sur un graphe

$\ln\left(\frac{m_{\infty} - m_t}{m_{\infty}}\right) - \ln\frac{8}{\pi^2}$ en fonction de t (Zeddami C., 2012) et (Belhaneche N. et al., 2010).

Ainsi, pour des temps longs quand $\frac{m_t}{m_{\infty}} > 0,6$: (Zeddami C., 2012) et (Belhaneche N. et al., 2010):

$$f(t) = \ln\left(\frac{m_{\infty} - m_t}{m_{\infty}}\right) - \ln\frac{8}{\pi^2} = -\frac{D\pi^2}{L^2} t$$

En l'absence d'évaporation ou de réaction chimique, le **principe de conservation de masse** énonce que la quantité initiale de la substance migrante présente dans l'emballage est égale à la somme de la quantité de substance ayant migré vers le contenu au temps t , et de la quantité de substance restant dans l'emballage. Ceci est valide à tout instant et par conséquent à l'équilibre également.

$$m_{migrant}^{polymère}(0) = m_{migrant}^{polymère}(t) + m_{migrant}^{aliment}(t) = m_{migrant}^{polymère}(\infty) + m_{aliment}^{migrant}(\infty) \quad (I-9)$$

I.8.2 Approches statistiques du phénomène de migration :

Il existe bien évidemment des modèles mathématiques qui ont été développés pour l'estimation théorique du coefficient de diffusion dans les polymères et les denrées alimentaires (Zeddami C., 2012) et (Durier A.L., 2008).

Des auteurs ont proposé en s'appuyant sur la résolution des équations mathématiques de Fick résolues par **Crank**, de surestimer la migration d'additifs des polyoléfinés en surestimant

Chapitre I : Les interactions contenants-contenus dans les emballages alimentaires

le coefficient de diffusion, par des corrélations statistiques. Aussi, la quantité totale d'une espèce qui migre de l'emballage vers l'aliment a été résumée par l'équation suivante (Zeddam C., 2012), (Crank J, 1975), (Durier A.L., 2008) :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{p,0} \rho_p d_p \left(\frac{\alpha}{\alpha + 1} \right) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-D_p t \frac{q_n^2}{d_p^2} \right) \right] \quad (\text{I-10})$$

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (\text{I-11})$$

$$\alpha = \frac{\frac{V_F}{V_P}}{K_{P,F}} \quad (\text{I-12})$$

Avec

$m_{F,t}$: quantité de l'espèce migrante du polymère vers l'aliment après un temps t , (mg)

A : surface de contact du polymère en contact avec l'aliment, (dm²)

$C_{p,0}$: concentration initiale du migrant dans le polymère, (mg kg⁻¹)

ρ_p : densité du polymère, (cm³ g⁻¹)

D : coefficient de diffusion du migrant dans le polymère, (cm² s⁻¹)

t : temps de migration, (s)

d_p : épaisseur du film plastique alimentaire, (cm)

V_p : volume du polymère, (cm³)

V_F : volume de l'aliment, (cm³)

$K_{P,F}$: coefficient de partage entre polymère et l'aliment,

q_n : racines positives non nulles de l'équation (I-11)

Pour $K_{P,F} \ll 1$ et $V_F \gg V_P$ alors $\alpha \gg 1$ (partage en faveur du liquide simulateur), et pour des

temps courts $\frac{m_t}{m_\infty} < 0,6$, le polymère peut être considéré comme d'épaisseur infinie pour obtenir (Bach Campa C., 2001) et (Simoneau C., 2010):

$$m_t = 2AC_{p,0} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{I-13})$$

Avec

m_t : Quantité de l'espèce migrante dans le milieu en contact avec l'emballage, (mg)

$C_{p,0}$: Concentration initiale de l'espèce migrante dans le film plastique alimentaire, (mg kg⁻¹)

A : surface de contact, (cm²)

D : Coefficient de diffusion de la substance migrante, (cm² s⁻¹)

Chapitre I : Les interactions contenants-contenus dans les emballages alimentaires

Ce coefficient de diffusion D est estimé en fonction de la masse moléculaire Mr de la substance migrante, des paramètres Ap et Ap' spécifiques au polymère, et de la température absolue de diffusion T (Simoneau C., 2010).

Par conséquent, le coefficient de diffusion D peut être calculé à partir du modèle de **Piringer and Baner** exprimé par l'équation (I-13) (Simoneau C., 2010) :

$$D^* = 10^4 \exp \left(Ap - 0,135Mr^{\frac{2}{3}} + 0,003Mr - \frac{10454}{T} \right) \quad (\text{I-14})$$

$$Ap = Ap' - \frac{\tau}{T} \quad (\text{I-15})$$

Avec

Mr : exprimé en g mol^{-1}

T : exprimée en K

τ : Facteur lié à l'énergie d'activation Ea de l'espèce migrante de telle sorte que :

$$Ea = 10454 + \tau \quad (\text{I-16})$$

Cependant, l'équation (I-13) livre des coefficients de diffusion élevés $D \leq D^*$. Ainsi, l'utilisation de ces derniers pour estimer la migration dans des cas de figure réels, conduit à des valeurs surestimées du phénomène de migration. Ce scénario est qualifié de « **worst case** » (scénario le plus défavorable) par l'ensemble des auteurs (Simoneau C., 2010) et (Hamdani M. et al., 2009).

Les valeurs de Ap' et τ sont données dans les tableaux ci-dessous.

Tableau I.8.2 : valeurs de Ap' et τ pour quelques polymères (Simoneau C., 2010).

| Polymères | | Ap' | τ |
|---------------------------------|----------------|-------|--------|
| Polyoléfines | PEBD | 11,5 | 0 |
| | PEHD | 14,5 | 1577 |
| | PP | 13,1 | 1577 |
| Polystyrène | PS | -1 | 0 |
| Poly(styrène-butadiène-styrène) | SBS | 10,5 | 0 |
| Polyesters | PET >Tg (70°C) | 3,1 | 1577 |
| | PET <Tg (70°C) | 6,4 | 1577 |
| | PEN | 5,0 | 1577 |
| Polychlorure de vinyle | PVC (rigide) | -1,0 | 0 |

I.9 Techniques d'analyse :

Même si les conditionnements en matériaux plastiques sont de plus en plus utilisés, des phénomènes d'interaction opèrent entre l'emballage et son contenu, notamment le relargage des additifs des matériaux plastiques dans l'aliment, et dont les teneurs sont limitées à cause de leur caractère potentiellement toxique (Riquet A. M., 2008) et (Claudine D., 2006).

Pour mieux évaluer ce risque toxicologique ainsi que la nature des substances ayant migré, l'analyse des additifs présents dans le milieu de contact peut être réalisée par plusieurs

Chapitre I : Les interactions contenants-contenus dans les emballages alimentaires

techniques connues, et qui, de plus en plus précises, permettent aujourd'hui d'examiner des mélanges complexes et variés.

Nous citerons les plus connues : la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (CPG-SM), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-visible, la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), la microscopie électronique à balayage (MEB)....

Dans le cadre de cette étude, et en raison de la fréquence de leur utilisation dans le domaine de l'emballage alimentaire, nous nous intéresserons de plus près à trois d'entre elles. Il s'agit de:

1. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)
2. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
3. La spectroscopie UV-visible

Les principes de fonctionnement et appareillages des techniques citées ci-dessus sont donnés de manière plus détaillée en annexe. (Voir annexe A)

Chapitre II :

Réglementation et sécurité alimentaire liées

aux emballages alimentaires

II.1 La maîtrise de l'emballage alimentaire :

Les emballages alimentaires plastiques véhiculent des éléments réglementaires et d'information concernant la sécurité sanitaire des matériaux et substances au contact des denrées alimentaires. Par conséquent, la responsabilité en matière d'alimentarité des emballages est un des enjeux majeurs pour les fabricants d'emballages, qui doivent s'assurer de la conformité des matériaux au contact alimentaire (Mellouet A-G. et al., 2009) et (Sauvegrain P., 2010).

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

La réglementation européenne qui concerne la sécurité sanitaire des substances destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires est établie au sein de la **Commission européenne**, et ce par la **Direction générale de la santé et de la protection des consommateurs** (DG-Sanco) (LNE, 2012).

L'aptitude des matériaux au contact avec les aliments est régie par le Règlement CEn°1935/2004. Sont concernés en particulier les emballages et conditionnements, et les denrées alimentaires destinées à l'alimentation humaine (Mellouet A-G. et al., 2009).

Puisque les contenants plastiques sont très variés et utilisés dans le domaine alimentaire, plusieurs directives ont été adoptées par la CEE puis complétées ces dix dernières années. Les directives actuelles 2002/72/CEE, 82/711/CEE, 85/772/CEE établissent en fonction du matériau utilisé (Bach Campa C., 2001) et (Doc. INRA, 1998):

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

L'intérêt que présentent toutes ces directives, est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et de s'assurer qu'il ne puisse pas céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine, ou encore entraîner une altération des propriétés organoleptiques des denrées alimentaires, et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité (Mellouet A-G. et al., 2009).

II.2.1 Limites de migration :

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

- Limite de migration globale (LMG) :

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

Elle est fixée à 60mg kg⁻¹ de denrée alimentaire ou 10 mg dm⁻² de matériau pour des contenants de taille moyenne (Bach Campa C., 2001) et (Sauvegrain P., 2010).

Chapitre II : Réglementation et sécurité alimentaire liées aux emballages alimentaires

- 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 dm^2 de surface, la LMS se calcule de deux façons comme suit (Bach Campa C., 2001) et (Sauvegrain P., 2010) :

$$LMS = \frac{DJT * 60}{6} = DJT * 10 \text{mg dm}^{-2}$$

$$LMS = DJT * 60 \text{mg kg}^{-1}$$

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

- La concentration 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 (Bach Campa C., 2001).

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

Elle fait référence à la quantité maximale exprimée par unité de surface de l'emballage. Elle est fixée pour des substances dont la migration est très faible (<50 ppb dans l'aliment) (Bach Campa C., 2001).

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

Tableau II.2.1 : Limites de migration de quelques substances migrantes (LNE, 2012).

| Espèce migrante | N°CAS | Fonction | LMS (mg/kg) | Caractère toxique |
|----------------------|------------|------------------------|-------------|-------------------------------------------|
| Ethylène glycol | 107-21-1 | Monomère | 30 | Atteinte cutanée et sur la moelle osseuse |
| Acide téréphtalique | 100-21-0 | Monomère | 7,5 | Convulsion et narcose |
| Irganox 1010 | 6683-19-8 | Antioxydant | 60 | Agent cancérogène |
| Zinc | 74440-66-6 | Catalyseur/stabilisant | 10 | Irritations et fortes douleurs |
| Plomb | 7439-92-1 | Stabilisant | 4 | Atteintes neurologiques |
| Irganox 1790 | 40601-76-1 | Stabilisant UV | 6 | Agent cancérogène |
| Phtalate de dibutyle | 84-74-2 | Plastifiant | 0,3 | Agent cancérogène |

II.2.2 Essais toxicologiques :

La directive 2002/72/CE citée précédemment établit la liste positive, soit la liste des substances autorisées au contact alimentaire, et ce pour les différents types d'emballages plastiques alimentaires. L'élaboration de cette liste est essentiellement basée sur les résultats d'essais toxicologiques. Donc, les substances qui ne figurent pas sur cette liste sont interdites, ou n'ont pas été évaluées à cause de l'absence de données toxicologiques (Bach Campa C., 2001) et (Mellouet A-G. et al., 2009).

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

Tableau II.2.2 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire (Mellouet A-G. et al., 2009).

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

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

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

II.2.3 Evaluation de la migration :

Le contrôle de la migration dans les denrées alimentaires doit être fait dans des conditions précisées par les directives, qui peuvent être périodiquement mises à jour avec les nouvelles conséquences. D'ailleurs, la réglementation européenne notifie également les modalités pour conduire des tests de migration des composés présents dans les matériaux vers l'aliment (Mellouet A-G. et al., 2009) et (Doc. CTAC, 2010).

II.2.3.1 Choix des milieux simulateurs :

Pour les essais de migration, il est impossible de vérifier la migration avec l'ensemble des denrées alimentaires. Aussi, dans le cadre de la mesure de la conformité, la directive européenne 97/48/CE stipule que les essais de migration soient conduits dans des milieux qualifiés de « milieux simulateurs d'aliments ». Ces simulateurs d'aliments représentent quatre familles alimentaires dont les comportements d'adsorption, solubilisation et absorption diffèrent (Mellouet A-G. et al., 2009). Ils sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Chapitre II : Réglementation et sécurité alimentaire liées aux emballages alimentaires

Tableau II.2.3.1 : Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE)
(Mellouet A-G. et al., 2009)

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

Des précisions supplémentaires sont apportées pour certains aliments :

- Les matériaux entrant en contact avec des aliments pouvant correspondre à plusieurs simulateurs doivent être testés avec tous les simulateurs correspondants (Mellouet A-G. et al., 2009).
- Les résultats des migrations obtenus avec le simulateur D pour certains aliments sont modifiés par un coefficient correctif (ou facteur de réduction) pour tenir compte de son pouvoir d'extraction plus important que celui de l'aliment réel (ex : le chocolat est simulé par l'huile d'olive et la migration est divisée par 5) (Mellouet A-G. et al., 2009).

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

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

Les conditions de tests présentées ci après sont issues de la directive 97/48/EC.

Tableau II.2.3.2 : Correspondances temps/températures d'emplois et conditions de tests
(Mellouet A-G. et al., 2009).

| Conditions de contact réelles (temps) | Conditions d'essais |
|---------------------------------------|---------------------|
| <5 min | 5 min |
| 5 min < t ≤ 0,5 h | 0,5 h |
| 0,5 h < t ≤ 1 h | 1 h |
| 1 h < t ≤ 2 h | 2 h |
| 2 h < t ≤ 4 h | 4 h |
| 4 h < t ≤ 24 h | 24 h |
| 24 h < t | 10 j |

Tableau II.2.3.2 : Correspondances temps/températures d'emplois et conditions de tests
(Mellouet A-G. et al., 2009). (suite)

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

Aussi, le domaine des temps courts est défini pour des temps inférieurs à 24h.

Les conditions les plus utilisées sont celles d'un emballage utilisé à température ambiante pendant plusieurs jours, semaines ou mois.

II.2.4 Etiquetage des denrées alimentaires :

Toutes les denrées alimentaires présentées à la vente doivent comporter un étiquetage pour bien informer le consommateur. En effet, les obligations d'étiquetage sont différentes selon le mode de conditionnement des denrées alimentaires (Doc. DGCCRF, 2012).

De plus, le règlement actuel européen fusionne les directives 2000/13/CEE relative à l'étiquetage des denrées alimentaires, et 90/496/CEE relative à l'étiquetage nutritionnel afin d'améliorer les niveaux d'information et de protection des consommateurs (Doc. CEE, 2008).

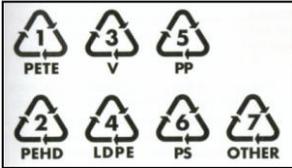
Les *mentions générales obligatoires* devant figurer sur les aliments sont (Doc. DGCCRF, 2012):

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

Le tableau ci-dessous illustre les différents pictogrammes rencontrés dans les emballages plastiques.

Chapitre II : Réglementation et sécurité alimentaire liées aux emballages alimentaires

Tableau II.2.4.I : Différents pictogrammes rencontrés dans les emballages plastiques
(Doc. DGCCRF, 2012) et (Doc. CEE, 2008).

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

II.3 Reflexes à adopter :

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

Ainsi, il est conseillé de choisir avec discernement ses emballages alimentaires, mais aussi d'adopter quelques bons réflexes (Sauvegrain P., 2010) et (R. Mazon, 2012):

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

Chapitre III :

***Généralités sur les polymères étudiés et
sur les huiles végétales***

III.1 Introduction :

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

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

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

III.2 Polymérisation :

La polymérisation désigne la réaction chimique par laquelle des petites molécules réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées (pouvant atteindre un million) et ce, à partir de molécules initiales pouvant être des monomères ou des pré-polymères, en présence de catalyseurs et sous des conditions de température et pression (Roberston G.L., 2005) et (Arnaud P., 2009).

Les produits de la réaction sont dits «*polymères*» ou «*hauts polymères*», l'adjectif « haut » se référant par ailleurs à leur masse moléculaire très élevée (Arnaud P., 2009).

Certains des produits obtenus sont liquides, mais la plupart sont solides. Ils sont «*thermoplastiques*» s'ils peuvent être ramollis par la chaleur et reprendre leur dureté normale au refroidissement; ils sont «*thermodurcissables*» si la réaction qui les produit conduit à une masse solide qui ne peut plus être ramollie par la chaleur. Enfin, certains polymères ont les propriétés élastiques du caoutchouc ; ce sont des «*élastomères*» (Arnaud P., 2009).

Ces molécules peuvent s'obtenir par polyaddition ou par polycondensation.

III.2.1 Polyaddition :

La polyaddition proprement dite, ou polymérisation en chaîne consiste en la réunion les unes aux autres des molécules d'un monomère pour donner, sans aucune élimination, un composé de masse moléculaire plus élevée, multiple entier de celle du monomère (Roberston G.L., 2005) et (Arnaud P., 2009).

Ces réactions en chaîne comportent trois étapes successives (Ailam C., 2011) :

- *Amorçage*, qui permet de créer des centres actifs, de nature radicalaire, ionique ou organométallique ;
- *Propagation*, durant laquelle les espèces actives permettent la création de chaînes qui croissent par fixation de monomères sur les centres actifs. La vitesse de cette étape est très rapide ;
- *Terminaison*, le centre actif finit à un moment par être détruit, entraînant l'arrêt de la croissance de la chaîne.

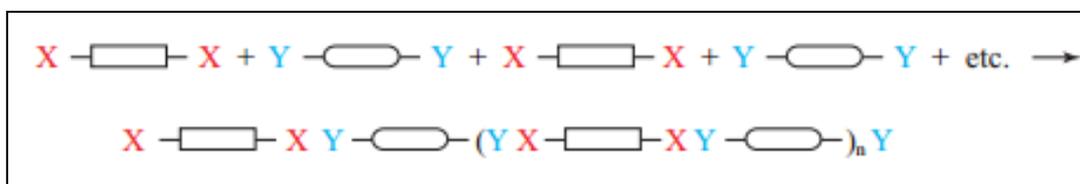
Le cas le plus important de ces réactions en chaîne, concerne la polymérisation des monomères vinyliques ($\text{CH}_2=\text{CHR}$).

III.2.2 Polycondensation :

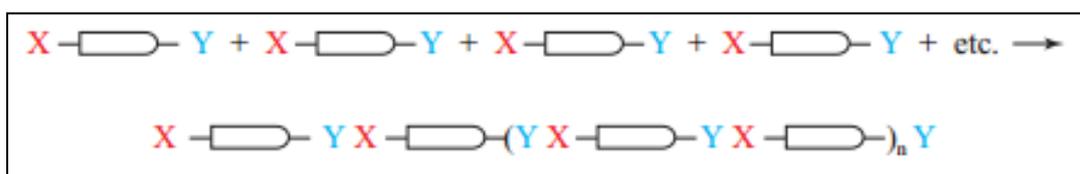
Il s'agit d'une véritable réaction chimique entre molécules portant des groupements fonctionnels différents. Si la molécule comporte deux fonctions susceptibles de réagir, il se forme une macromolécule linéaire thermoplastique (Roberston G.L., 2005) et (Arnaud P., 2009).

Les groupements fonctionnels (représentés ci-dessous par X et Y) peuvent

a) Etre portés par des molécules différentes :



b) Etre présents aux deux extrémités d'une même molécule :



En revanche, si l'un des réactifs possède trois groupements fonctionnels, il peut s'établir des chaînes transversales formant des « ponts » entre les chaînes linéaires et il s'édifie alors un réseau tridimensionnel correspondant à un produit thermodurcissable, comme l'illustre la figure suivante (Arnaud P., 2009) :

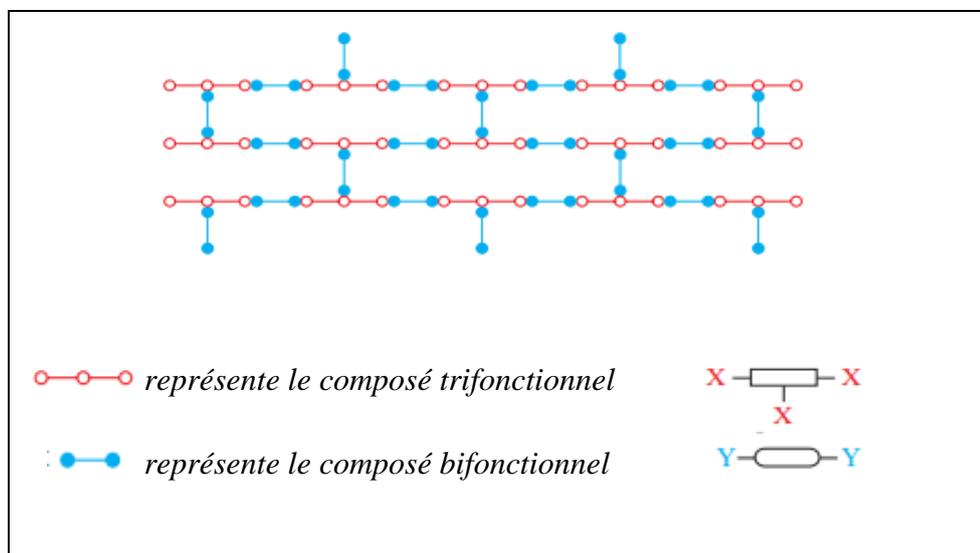


Figure III.2.2 : Structure d'une résine tridimensionnelle

Les réactions de polycondensation sont à l'origine de la synthèse des polyesters, polyamides, phénoplastes et aminoplastes, mais également des polyuréthanes (Arnaud P., 2009).

III.3 Le polypropylène :

Le **polypropylène** (ou **polypropène**) de sigle PP et de formule chimique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ est un polymère thermoplastique semi-cristallin, incolore et inodore faisant partie de la famille des polyoléfines (Ailam C., 2011) et (Roberston G.L., 2005).

De grande consommation, le PP est la matière plastique thermoformable par excellence pour l'alimentaire. Il est notamment utilisé pour réaliser des gourdes, des barquettes alimentaires micro-ondables à emporter ou des récipients de stockage alimentaire.

Cependant, une mauvaise utilisation du PP peut laisser migrer des contaminants dans une proportion importante. Ces contaminants entre autres, sont souvent des molécules de dégradation du PP (Howdeshell K.L., 2003). En effet, le vieillissement naturel de ce dernier fait qu'il se dégrade au fil des ans.

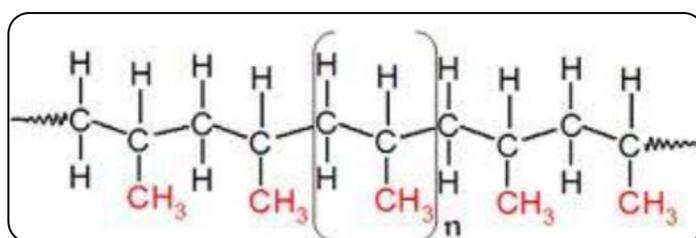


Figure III.3 : Structure chimique du polypropylène (Ailam C., 2011)

III.3.1 Polymérisation du propylène :

Le polypropylène est une polyoléfine résultant de la polymérisation en chaîne des monomères **propylène** $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3)]$ en présence de catalyseurs, le plus souvent de type Ziegler-Natta. D'ailleurs, le propylène peut former des homopolymères (polypropylène), des copolymères statiques ou des copolymères « bloc ». Pour les deux derniers cas de figure, le comonomère le plus utilisé est l'éthylène (Roberston G.L., 2005).

Pour le polypropylène, trois types de morphologies sont possibles, et cela suivant l'arrangement des groupements méthyles $(-\text{CH}_3)$ de part et d'autre de la chaîne principale (Arnaud P., 2009) et (Roberston G.L., 2005) :

- *Atactique ou hémiisotactique* : se dit d'un polymère dont les groupements sont répartis de manière aléatoire le long de la chaîne ;
- *Isotactique* : se dit d'un polymère dont les groupements sont toujours du même côté du plan de la chaîne ;
- *Syndiotactique* : se dit d'un polymère dont les groupements sont répartis alternativement de part et d'autre de la chaîne.

Le polypropylène isotactique reste le plus utilisé car, très cristallin, il présente de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, et répond parfaitement aux besoins sur un large domaine d'utilisation.

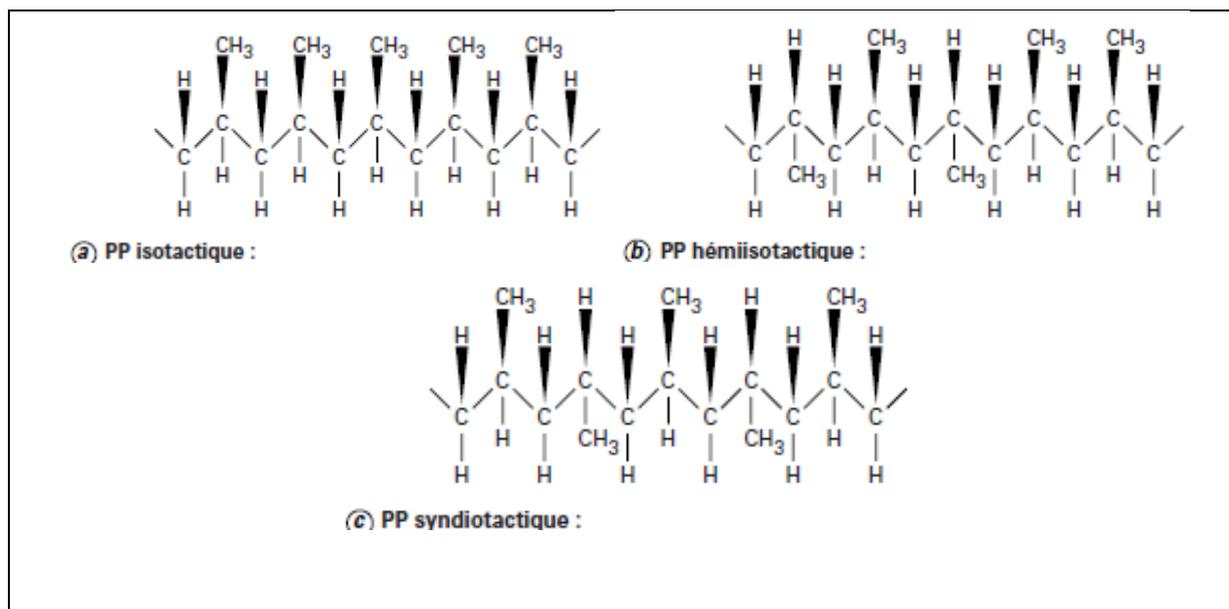


Figure III.3.1 : Tacticité du polypropylène (Duval C., 2004).

➤ **Catalyseurs Ziegler-Natta :**

Les catalyseurs de Ziegler-Natta sont des complexes métalliques, obtenus par réduction de liaisons incluant des métaux de transition (Ti, Zr, V, Co et Ni) par des liaisons organométalliques, dans des systèmes dits cocatalyseurs (Ailam C., 2011).

Par ailleurs, les catalyseurs Ziegler-Natta permettent des polymérisations stéréospécifiques des oléfines ; en effet le polypropylène isotactique est principalement produit en leurs présences.

Le tableau II.3.1.1 résume les systèmes catalytiques majoritairement utilisés lors de la polymérisation du polypropylène.

Tableau III.3.1 : Principaux systèmes catalytiques dans le cas du propylène (Ailam C., 2011).

| Monomère | Catalyseur | Cocatalyseur | Polymère |
|-----------|-------------------|----------------------|-----------------|
| Propylène | TiCl ₃ | AlEt ₂ Cl | Iso-propylène |
| | VCl ₄ | AlEt ₂ Cl | Syndi-propylène |
| | TiCl ₃ | GaEt ₃ | Iso-propylène |
| | TiCl ₃ | BeEt ₂ | Iso-propylène |

➤ **Métallocènes :**

On compte également d'autres types de catalyseurs tels les métallocènes, qui permettent de fabriquer par polymérisation en chaîne du polypropylène en grandes quantités, et possédant de très fortes tacticités (isotactique et syndiotactique, selon les besoins) (Ailam C., 2011) et (Duval C., 2004).

Leur rendement est cent fois supérieur aux catalyseurs Ziegler-Natta (Doc. TUOSM, 2003).

Chapitre III : Généralités sur les polymères étudiés et sur les huiles végétales

De cette façon, le polypropylène isotactique est produit en très grande majorité, en présence des métallocènes et des catalyseurs Ziegler-Natta, car ces derniers ont la faculté d'imposer leur propre morphologie aux particules du polymère fini.

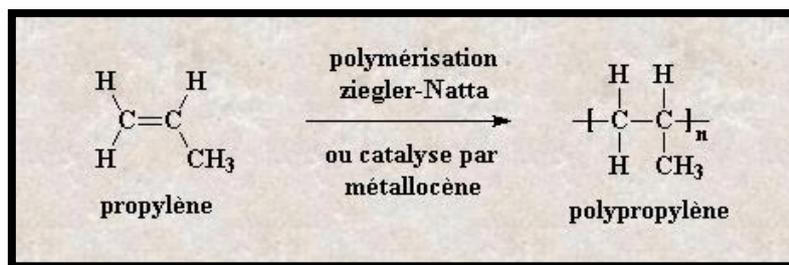


Figure III.3.1' : Réaction de polymérisation du propylène (Doc. THOSM, 2003).

III.3.1.2 Le propylène :

Le propène, anciennement appelé propylène, est un alcène de formule chimique CH₂=CH-CH₃ et constitue dans l'industrie chimique, l'une des plus importantes matières premières issues du craquage des produits pétroliers, ou de la production d'éthylène, comme sous-produit. A l'état naturel, le propylène se présente sous la forme d'un gaz à température ambiante soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique et très peu soluble dans l'eau (Ailam C., 2011), (Roberston G.L., 2005), (Duval C., 2004).

Avant la synthèse du polypropylène, le monomère doit être très pur et toutes les impuretés présentes dans ce dernier comme les diènes, composés conjugués et chlorures doivent être éliminés (Ailam C., 2011).

III.3.2 Propriétés du polypropylène :

Le polypropylène est un thermoplastique léger et polyvalent, qui possède des propriétés idéales pour bon nombre d'applications.

III.3.2.1 Propriétés physiques: (Ailam C., 2011), (Duval C., 2004)

- La masse volumique du polypropylène $\rho = 940 \text{ kg.m}^{-3}$ en fait le polymère industriel le moins dense. Elle peut varier légèrement avec le taux de cristallinité.
- La transparence et brillance du polymère sont assurées par la présence d'éthylène dans la maille des copolymères statistiques.
- Le polypropylène offre une bonne propriété barrière à l'eau. Il est également perméable aux gaz à différents niveaux, par rapport à l'orientation des molécules.
- Le polypropylène a une température de fusion d'environ 165°C, ce qui permet le remplissage à chaud des corps creux. En revanche, la température de transition vitreuse Tg agit sur certaines zones amorphes du polymère. Elle est de 5°C pour les homopolymères et de -5°C et -30°C pour les copolymères statiques et blocs respectivement, ce qui interdit parfois certaines applications.

III.3.2.2 Propriétés mécaniques : (Ailam C., 2011) (Duval C., 2004)

- Le polypropylène est dur et semi-rigide. Sa dureté est supérieure à celle du polyéthylène.
- La résistance aux chocs quant à elle est excellente. Elle a tendance à croître lorsqu'on passe des homopolymères aux copolymères statistiques, puis aux copolymères à blocs. Elle dépend donc de la masse molaire et de l'orientation des molécules.

III.3.2.3 Propriétés chimiques : (Ailam C., 2011) (Duval C., 2004)

- Le polypropylène est un matériau hydrophobe.
- Au dessus de 60°C, le polypropylène n'est plus inattaquable. Les bases et acides minéraux, ainsi que les composés organiques à des concentrations diluées peuvent attaquer le polypropylène et modifier de ce fait sa morphologie.
- Le polypropylène non traité est très sensible à l'oxydation. D'où la nécessité, de lui adjoindre des antioxydants et d'éviter d'utiliser tout catalyseur d'oxydation.
- Le polypropylène est aussi sensible aux radiations UV qui peuvent accélérer sa dégradation. Celle-ci se manifeste par une altération de ses propriétés mécaniques.

A toutes ces propriétés, s'ajoute le caractère isolant électrique du polypropylène du à la non polarité de ce dernier, ce qui élargit un peu plus son domaine d'applications (Roberston G.L., 2005).

III.3.3 Migrants potentiels :

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 (Ailam C., 2011), (Duval C., 2004) (Fayolle B., 2005) :

- 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.
- 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.
- 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 III.3.3 sont donnés quelques exemples de migrants potentiels.

Tableau III.3.3 : Migrants potentiels des emballages alimentaires en PP

(Ailam C., 2011) et (Fayolle B., 2005).

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

III.3.4 Le polypropylène et l'environnement :

Chaque année, la quantité de déchets produite dans le monde est en majorité non recyclable. Pour la plupart d'entre eux, les emballages alimentaires plastiques qui sont difficilement recyclables, représentent à eux seuls 11% de ces déchets, et contiennent bien souvent des additifs toxiques (Pierre J.T. Morris, 2005). Leur impact sur l'environnement est non des moindres, il est alors indispensable de trouver des alternatives afin de réduire notre empreinte écologique (Howdeshell K.L., 2003).

C'est dans cette optique, que l'on préfère utiliser des matières plastiques recyclables. A l'instar du polypropylène, ce dernier est très facilement recyclable, sa combustion ne dégage que de l'eau et du dioxyde de carbone. Enfin, il ne nécessite pas dans sa fabrication l'emploi de phtalates (produits cancérigènes) (Pierre J.T. Morris, 2005).

III.4 Le polyéthylène téréphtalate:

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est une résine de polymère thermoplastique linéaire de la famille des polyesters saturés de formule $(C_{10}H_8O_6)_n$, il a été découvert et breveté en Angleterre en 1941. Il peut être fabriqué à partir du pétrole brut ou encore synthétisé par différentes réactions (Bouabdallah Y., 2010) et (Aizenshtein E., 2010).

III.4.1 Synthèse du PET:

Le PET peut être synthétisé par différentes manières (Aizenshtein E., 2010):

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

Lors de la synthèse du PET, on emploie le plus souvent des catalyseurs à base d'antimoine (Sb) afin d'accélérer la réaction de polycondensation du PET (Bouabdallah Y., 2010).

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

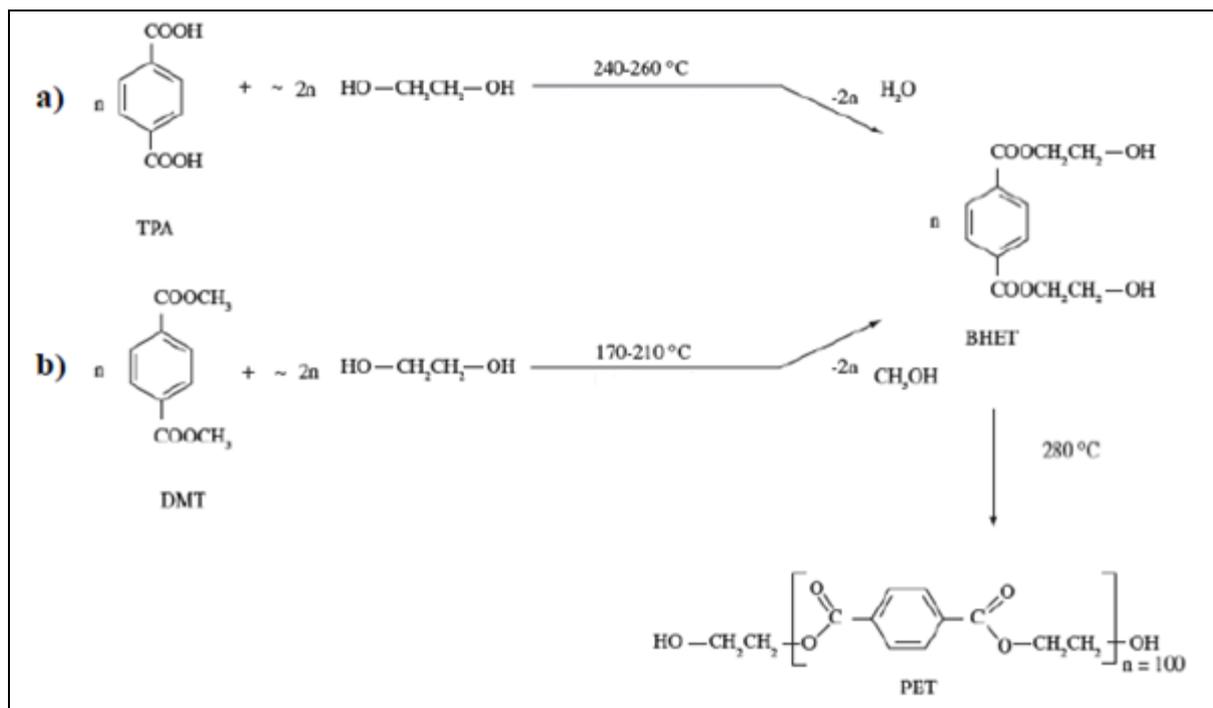


Figure III.4.1 : Méthode de synthèse du PET (Bach Campa C., 2001).

Ces deux réactions se résument en formant le même monomère: bis (2- hydroxyéthyl) téréphthalate (BHET) qui sert d'intermédiaire pour la fabrication du PET. Ce qui constitue une première étape. Cela dit, la différence entre ces deux réactions réside dans la distinction des produits que donne chacune d'elles mais aussi des conditions de travail (Bach Campa C., 2001) et (Pennarun P.Y., 2001).

-Outre le BHET, la première réaction (polyestérification) donne de l'eau (H₂O), celle-ci ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur car les groupements acide carboxylique de l'acide téréphthalique sont réactifs et catalytiques, elle est réalisée à haute température (240 – 260°C) et sous vide (0.3 – 0.5 MPa) jusqu'à ce que le rapport [EG]/ [AT] soit compris entre 1.3 et 1.5 (Bach Campa C., 2001) et (Pennarun P.Y., 2001).

- La seconde réaction (polytransestérification) donne du méthanol (CH₃OH) qui est éliminé par distillation. Elle a lieu entre 160 et 180°C, sous vide et nécessite l'addition d'un catalyseur de type métallique, seulement ce dernier est désactivé lorsque le rapport [EG]/ [DMT] est compris entre 1.7 et 2 pour éviter l'augmentation de la vitesse de la dégradation thermique du polymère. C'est pourquoi la polyestérification est préférée à la polytransestérification notamment pour des raisons de coût (Bach Campa C., 2001) et (Pennarun P.Y., 2001).

Par ailleurs, la seconde étape du mécanisme de production du PET est commune aux deux voies de synthèse mettant en jeu les réactions de polymérisation. Effectivement, elle consiste à la polycondensation du produit intermédiaire BHET produisant un excès d'éthylène glycol qui est éliminé sous vide. Cette réaction est catalysée par des sels métalliques, essentiellement par Sb₂O₃ et GeO₂; elle est réalisée à haute température variant de 280 à 300°C, sous vide (10 – 50 Pa) et par élimination progressive de l'excès en EG. La viscosité du mélange augmente fortement au cours de la polymérisation, ce qui nécessite l'augmentation de la tempéra-

ture en cours de réaction. Cela génère des réactions secondaires qui peuvent modifier fortement les propriétés du polymère obtenu (Bach Campa C., 2001), (Pennarun P.Y., 2001), (Bouabdallah Y., 2010).

III.4.2 Morphologie et structure du PET:

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

Le polyéthylène téréphtalate est un polymère thermoplastique *stéréorégulier* de structure amorphe ou partiellement cristalline. La cristallisation de ce matériau peut être obtenue par refroidissement à partir de l'état fondu jusqu'à son état vitreux ou bien par recuit à une température légèrement supérieure à sa température de transition vitreuse (T_g) (Bach Campa C., 2001) et (Nait Ali-Kako L., 2008). Celle-ci suppose un réarrangement des chaînes macromoléculaires participant aux développements des cristaux. Ce processus peut être décrit par trois étapes (Nait Ali-Kako L., 2008):

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

Cependant, la phase amorphe présente une structure partiellement ordonnée, et la phase mésomorphe est une phase intermédiaire représentée par un étirage des chaînes dont l'enchaînement de monomères est aléatoire. La phase cristalline quant à elle, est caractérisée par une structure ordonnée multi-échelle (Aizenshtein E., 2010).

Concernant la structure cristalline, celle-ci présente une conformation plane, c'est-à-dire que le cycle aromatique lui-même se situe dans le plan du zigzag planaire. Cette architecture peut être spécifiée par un arrangement triclinique de dimensions $a=4.50 \text{ \AA}$, $b=5.90 \text{ \AA}$, $c=10.76 \text{ \AA}$ et dont les angles sont $\alpha=100.3^\circ$, $\beta=118.6^\circ$, $\gamma=110.7^\circ$, comme le montre la figure suivante: (Pennarun P.Y., 2001)

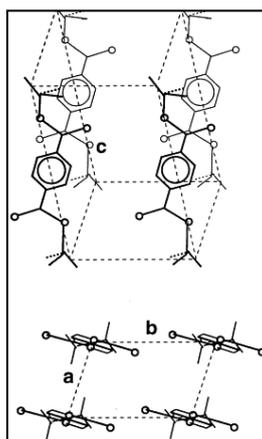


Figure III.4.2 : Arrangement triclinique du PET. (Nait Ali-Kako L., 2008)

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

Chapitre III : Généralités sur les polymères étudiés et sur les huiles végétales

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

- La conformation gauche qui est une forme relaxée.

La phase cristalline n'est constituée que de glycol à conformation *trans*, tandis que la phase amorphe est constituée d'un mélange statistique de conformation *trans* et gauche (Nait Ali-Kako L., 2008).

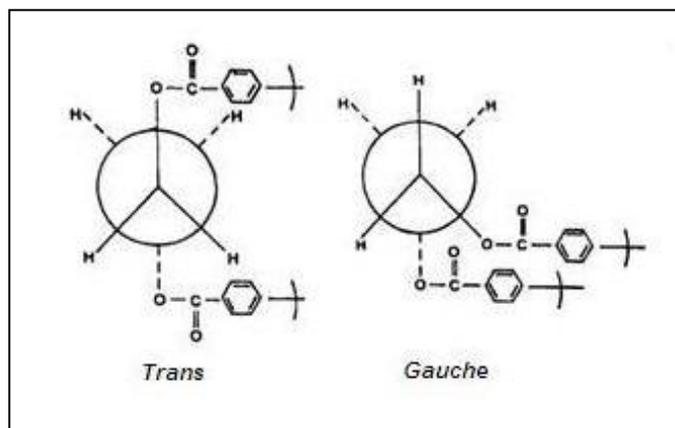


Figure III.4.2.1 : Conformation gauche et trans du PET (Bach Campa C., 2001).

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

III.4.3 Propriétés du PET:

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

III.4.3.1 Propriétés physiques et thermiques:

Le polyéthylène téréphtalate est un solide blanc inodore ayant (Aizenshtein E., 2010) :

- Un poids moléculaire $M = 20.000 - 40.000$ g/mol
- Une densité variant de 1,38 à 1,40 g/cm³ (20 °C);
- Un point de fusion 255°C - 265 °C, et un point de ramollissement 245 °C - 248 °C.

III.4.3.2 Propriétés chimiques:

Le polyéthylène téréphtalate est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques et est relativement résistant à des solutions diluées d'acide (70% H₂SO₄, 5% HCl, 30% CH₃COOH), aux solutions froides alcalines et aux agents de blanchiment (le sodium, l'hypochlorite ou le peroxyde d'hydrogène). Par ailleurs, il s'hydrolyse sous l'action des solutions alcalines à des températures supérieures à 100 °C et à 200 °C, même sous l'action de l'eau (Bouabdallah Y., 2010) et (Aizenshtein E., 2010).

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

Tableau III.4.3.2 : Principales caractéristiques des polyéthylènes téréphtalates
(Vouyobitch Van Schors L., 2007).

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

*(++ très bonnes, - passables, -- mauvaises)

Ce tableau montre que le PET semi-cristallin est plus résistant mais aussi plus fragile contrairement au PET amorphe compte tenu de leurs propriétés thermiques et mécaniques (Nait Ali-Kako L., 2008). Ce matériau est plus rigide à basse température et devient de plus en plus caoutchouteux à des températures supérieures à la température vitreuse T_g qui représente la variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. Il présente une température de cristallisation $T_c = 145^\circ\text{C}$ permettant un réarrangement de la structure la conduisant vers un état d'équilibre.

III.4.4 Dégradation et vieillissement du PET:

Le PET est soumis à divers types de dégradation au cours du traitement. Les principales dégradations qui peuvent survenir sont la décomposition thermique, l'hydrolyse et l'oxydation (Fayolle B., 2005) et (Aizenshtein E., 2010). Cette dégradation engendre une décoloration, une rupture des chaînes, ainsi qu'une formation d'acétaldéhyde et des liaisons transversales (Aizenshtein E., 2010).

➤ Dégradation thermique:

A température avoisinant la température de fusion, une dégradation du polymère est provoquée par scission de la chaîne macromoléculaire (Nait Ali-Kako L., 2008) et qui augmente crescendo formant des groupements d'ester de vinyle et carboxylique suivant le mécanisme suivant :

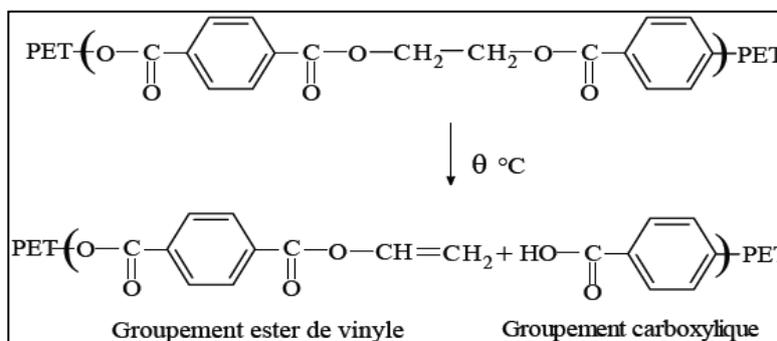


Figure III.4.4 : Mécanisme de dégradation du PET par scission (Pennarun P.Y., 2001).

Cette dégradation se traduit aussi par des réactions intramoléculaires responsables à la formation des oligomères cycliques (Fayolle B., 2005).

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

De plus la coupure de la liaison entre le groupe ester et le cycle aromatique mène à des fonctions de bouts de chaînes aldéhyde et benzène (Pennarun P.Y., 2001) et (Fayolle B., 2005).

➤ Dégradation par hydrolyse:

Les réactions d'hydrolyse ont lieu en présence d'eau ; ce qui conduit à des ruptures de chaînes menant à des chaînes plus courtes formant des groupes acides ou hydroxyles à l'extrémité, et des alcools (Aizenshtein E., 2010) et (Nait Ali-Kako L., 2008).

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

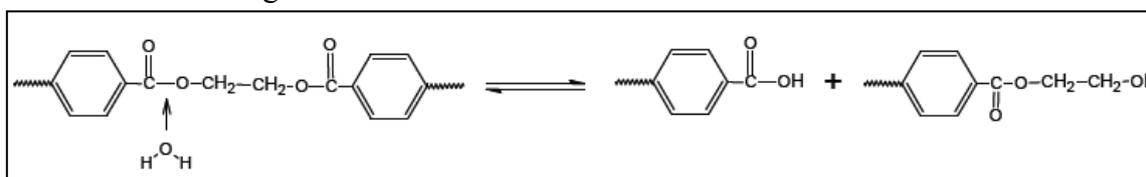


Figure III.4.4.1 : Dégradation du PET par hydrolyse (Nait Ali-Kako L., 2008).

➤ Dégradation thermo-oxydative:

Ces réactions commencent par la formation d'hydroperoxydes au niveau des groupements méthylènes et conduisent, après scission homolytique, à la formation de radicaux libres, de fins de chaînes ester-vinyls et principalement carboxyliques qui favorisent l'hydrolyse (Aizenshtein E., 2010) et (Nait Ali-Kako L., 2008).

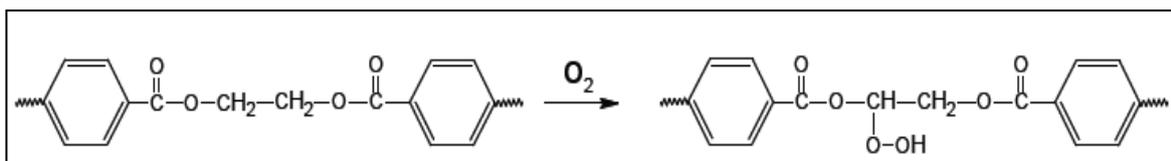


Figure III.4.4.2 : Dégradation thermo-oxydative du PET (Nait Ali-Kako L., 2008).

III.4.5 Mise en œuvre des bouteilles en PET:

Un mélangeur combine des pastilles de PET et des flocons de PET recyclé. Cependant, comme le plastique ré-usiné perd de ses propriétés physiques, le produit final ne doit pas contenir plus de 10% de matière recyclée (Doc. AFSSA, 2006).

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

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

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

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

Après le moulage, la machine refroidit le plastique en quelques secondes et fixe ainsi sa forme. Puis, un échantillon est choisi pour le soumettre à des épreuves de contrôle qualité (Bouabdallah Y., 2010), (Aizenshtein E., 2010) et (Doc. AFSSA, 2006).

III.4.6 Recyclage du PET:

Le recyclage des bouteilles plastiques est une nouvelle tendance à laquelle ont recours de plus en plus d'industriels. En effet, produire du PET coûte cher, au détriment des ressources fossiles, qui s'épuisent au fil du temps (Nait Ali-Kako L., 2008) et (Doc. SUEZ Environnement, 2012]. Ainsi, on recycle les bouteilles pour pouvoir réutiliser la matière première dont est fait l'emballage en PET, et pour réduire d'une autre part la quantité de déchets plastiques.

➤ Réutilisation directe:

Cette pratique est identique à celle des bouteilles en verre. Elle consiste à laver à chaud des bouteilles en PET avec des détergents appropriés pour éliminer les impuretés. Elle est répandue dans certains pays européens comme l'Autriche, l'Allemagne et les Pays-Bas.

Cependant, la température modifie le polymère ce qui limite la température des lavages, de plus, la purification de ces bouteilles n'est pas en intégral, ce qui présente un inconvénient pour cette technique (Doc. AFSSA, 2006), (Fraisie F., 2005) , (Doc. SUEZ Environnement, 2012).

➤ Recyclage chimique:

Ce procédé repose sur la dépolymérisation du PET par des réactions de méthanolyse, glycolyse ou hydrolyse en monomères et oligomères ($n \leq 8$). Les produits résultant de ces réactions sont d'une grande pureté et sont polymérisés pour fabriquer à nouveau du PET. Seulement, cette technique de recyclage reste coûteuse en énergie et donc elle est peu utilisée (Pennarun P.Y., 2001) et (Doc. SUEZ Environnement, 2012).

➤ Recyclage mécanique:

C'est le procédé le plus courant. En effet, les bouteilles en PET sont broyées en paillettes puis lavées à chaud avec de la soude diluée ou des tensioactifs pour éliminer les polluants. On obtient à la fin des pastilles ou granulés mais pas totalement purs, c'est pourquoi ils sont mélangés à du PET vierge qui a pour rôle d'empêcher la migration des impuretés (Doc. AFSSA, 2006) et (Doc. SUEZ Environnement, 2012).

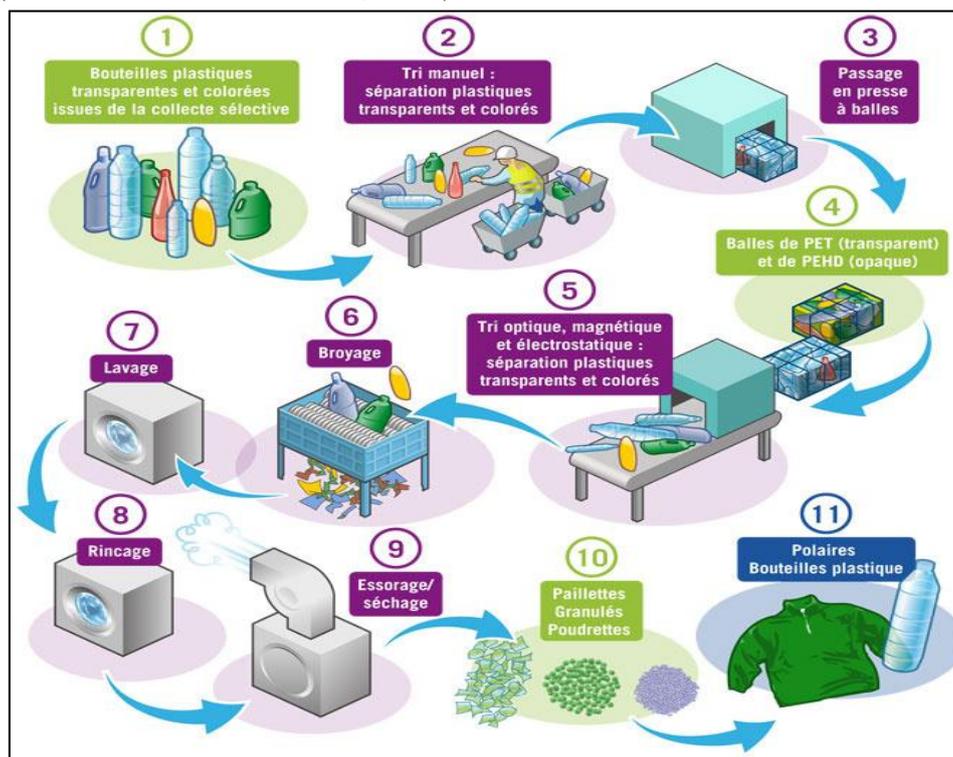


Figure III.4.6.1 : Recyclage de PET par voie mécanique (Doc. SUEZ Environnement, 2012).

➤ Recyclage mécanique avec décontamination du PET:

Elle ne diffère pas du procédé de recyclage mécanique. Cependant, comme les granulés obtenus ne sont pas purs, une autre étape s'ajoute permettant la décontamination totale de la matière et donc son aptitude au contact alimentaire.

Cette seconde étape est la polycondensation en phase solide des granulés de PET.

Cette technologie permet d'abord d'augmenter l'indice de viscosité de la matière, essentiel dans la performance mécanique finale de l'emballage (*il doit par exemple être plus élevé pour les bouteilles destinées aux jus gazéifiées ou aux sodas, et moindre pour l'eau plate*). Mais elle permet aussi et surtout de purifier les granulés des éventuelles substances polluantes qu'ils contiennent, en complétant le recyclage mécanique par cette étape chimique. Les granulés sont placés pendant plusieurs heures dans un réacteur. Dans des conditions de température et de pression bien particulières, cette étape redonne de la mobilité aux chaînes de PET et permet la diffusion des monomères indésirables encore présents. Les polluants peuvent alors être évacués du réacteur. Il existe une autre façon de faire ne comportant pas l'étape de la polycondensation et où les bouteilles sont transformées en paillettes. Elles sont nettoyées et grattées avec différents additifs pour enlever les substances polluantes (DEYE M., 2010).

III.4.7 Les migrants potentiels des bouteilles en PET:

Plusieurs composés organiques et inorganiques entrent dans la composition des bouteilles en PET à différentes phases de sa production et de son traitement. Ces composés sont susceptibles de migrer vers la denrée alimentaire. Il s'agit essentiellement (Bach Campa C., 2001), (Pennarun P.Y., 2001), (Bouabdallah Y., 2010), (Aizenshtein E., 2010):

- Des monomères et comonomères; principaux réactifs pour la polymérisation du PET et qui peuvent se trouver en quantités significatives dans la matrice PET, après polymérisation.
- Des catalyseurs à base d'antimoine Sb, présents à l'état de traces dans la matrice PET.
- Des sous-produits issus des réactions secondaires lors de la fabrication des bouteilles.
- Des additifs incorporés dans le polymère pour ajuster ses caractéristiques. Ces derniers ont un potentiel migratoire très grand, car non liés chimiquement à la chaîne polymérique, ils génèrent des composés néoformés qui seront relargués dans l'aliment.
- Des produits indésirables issus de la dégradation du PET pouvant avoir lieu dans diverses conditions (forte exposition aux rayonnements UV, traitement thermique prolongé lors du recyclage, etc.). Ces derniers peuvent être des sous-produits de la polymérisation, des produits de réaction des monomères résiduels, produits de réaction des additifs ou encore des polymères entre eux.
- Des impuretés présentes dans les additifs, et d'autres après recyclage (encres indélébiles, étiquettes, bouchons...) (Bach Campa C., 2001).
- Des pollutions avant le recyclage de l'emballage suite à un usage non adéquat de celui-ci (produits domestiques, essence, huiles, diluants, solvants, pesticides et autres) (Bach Campa C., 2001).
- Des substances étrangères, ne faisant pas partie des listes positives, qui sont introduites involontairement durant la fabrication des matières plastiques (Bach Campa C., 2001).

Chapitre III : Généralités sur les polymères étudiés et sur les huiles végétales

Tableau III.4.7 : Migrants potentiels des bouteilles en PET (Bach Campa C., 2001) et (LNE, 2012)

| Monomères / comonomères | Additifs | Catalyseurs | Produits de dégradation |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Acide téréphtalique- Ethylène glycol Téréphtalate de diméthyle- Ethylène glycol | Iragnox 1010 Irganox 1790 | Trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 | Diéthylène glycol Acétaldéhyde Formaldéhyde Oligomères cycliques |

III.5 Huile de tournesol et composition:

C'est une huile végétale obtenue à partir des graines de tournesol. Elle est connue pour ses vertus tant culinaires que médicales.

Le terme tournesol dérive de l'italien '*girasole*' qui signifie, "qui tourne avec le soleil". Originnaire du Mexique, les amérindiens ont été les premiers à cultiver cette plante puis elle s'est étendue vers l'Europe au XVI^e siècle grâce aux colons. Cette plante de soleil peut atteindre deux mètres de haut et jusqu'à 35cm de diamètre, elle possède une fleur unique magnifique et gigantesque (Doc. AMSOL, 2002).

Elle est reconnue pour ses multiples usages, aussi bien en cuisine, en huile de friture, mais également comme une huile de carburant pour moteur de voiture.

Comme aliment, elle est plus souvent utilisée comme (Doc. AMSOL, 2002):

- **huile pour la cuisson de tous les jours**, achetée pure ou en mélange avec de l'huile de tournesol oléique et de l'huile de colza ;
- **dans les margarines et autres produits agroalimentaires.** (mayonnaises, sauces...)

➤ Composition de l'huile de tournesol:

Cette huile se compose principalement de triglycérides (99%) et de composés mineurs inférieurs à 1% de l'huile raffinée.

L'huile de tournesol est classée dans les huiles hautement polyinsaturées. Elle comprend (Doc. AMSOL, 2002):

- 12 % d'acides gras saturés
- 21 % d'acides gras mono-insaturés, dont 19,7 % d'acide oléique
- 67 % d'acides gras polyinsaturés comprenant essentiellement l'acide linoléique, précurseur de la famille des acides gras oméga 6.
- Elle comprend aussi des vitamines (essentiellement la vitamine E) des minéraux (Mg, Ca, K, Zn, Fe, Cu), ainsi que des phytostérols et des cires.

Chapitre III : Généralités sur les polymères étudiés et sur les huiles végétales

➤ Propriétés de l'huile de tournesol:

C'est une huile légère et très fluide; sa couleur jaune aux reflets dorés n'est pas sans rappeler celle de la fleur de tournesol (Ailam C, 2011) et (Doc. OMS/FAO, 2012). Elle a, en bouche, un subtil goût et une odeur de noisette.

Le tableau ci-contre rassemble quelques valeurs présentant les facteurs essentiels de composition et de qualité.

Tableau III.5 : Propriétés physiques de l'huile de tournesol (Doc. OMS/FAO, 2012).

| | |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Densité relative (20°C /eau a 20°C) | 0.918 – 0.923 |
| Indice de réfraction (n_D^{20}) | 1.467 – 1.469 |
| Indice de saponification (mg KOH/g d'huile) | 188 – 194 |
| Indice d'iode | 110 – 143 |
| Indice de peroxyde | Au maximum 10 milliéquivalents d'oxygène peroxydique /kg d'huile |
| Indice d'acide : huile vierge | Au minimum 4 mg de KOH / g d'huile |
| Indice d'acide : huile non vierge | Au minimum 4 mg de KOH / g d'huile |

➤ Simulateur d'aliment:

L'huile de tournesol est aussi utilisée comme simulateurs d'aliment pour les corps gras. Celui-ci figure dans le 4^{ème} rang (simulant D). Il est à noter que, pour ce simulant, lorsqu'il n'est pas possible de réaliser la mesure pour des raisons techniques liées à la méthode d'analyse, des milieux de "substitution" peuvent alors être employés. Les milieux de substitution réglementaires sont l'isooctane et l'éthanol 95% (Mellouet A-G., et al, 2009) et (Aizenshtein, 2010).

III.6 Margarine et composition :

La margarine est un corps gras obtenu par l'émulsion d'une phase aqueuse dans une autre phase grasse. Elle est composée à raison de 80% de matières grasses dont 3% maximum d'origine laitière, et 16% d'eau ou de lait (Ailam C., 2011) et (Roberston G.L., 2005).

La margarine est le principal substitut du beurre. En effet, la nature des matières grasses qui la composent est la plus souvent végétale, ce qui lui confère une grande diversité de propriétés physiques et par la même occasion une multitude d'applications.

➤ Phase grasse :

La phase grasse se présente sous la forme de graisses ou huiles comestibles végétales ou animales. Les graisses animales peuvent provenir soit des huiles de poissons, soit des graisses de mammifères marins (Roberston G.L., 2005).

Par ailleurs, les huiles végétales sont issues de la trituration de graines ou fruits végétaux (Roberston G.L., 2005).

Chapitre III : Généralités sur les polymères étudiés et sur les huiles végétales

➤ Phase aqueuse :

Cette phase dispersée est constituée soit d'eau, soit de lait écrémé.

L'eau, si elle est utilisée, doit avoir un pH aux alentours de 6 et ne doit contenir aucun agent favorisant l'oxydation tels les sels de fer ou de manganèse (Doc. OMS/FAO, 2012) et (Roberston G.L., 2005).

Le lait par contre, n'est utilisé que dans les margarines de qualités supérieures à forte valeur ajoutée (Doc. OMS/FAO, 2012).

➤ Additifs :

Une margarine est dite fonctionnelle, si elle contient des ingrédients ou additifs qui sont ajoutés à raison de 2%. Ces derniers, facilitent le processus de fabrication (agents émulsifiants), améliorent les propriétés organoleptiques de la margarine (arômes, sels, conservateurs) et ont des propriétés bénéfiques sur notre organisme (vitamines) (Doc. OMS/FAO, 2012).

Au cours de son processus de fabrication, la margarine passe par plusieurs étapes jusqu'à son conditionnement dans des emballages qui doivent respecter la réglementation relative aux matériaux au contact alimentaire (Roberston G.L., 2005). Le processus de fabrication est donné ci-dessous.

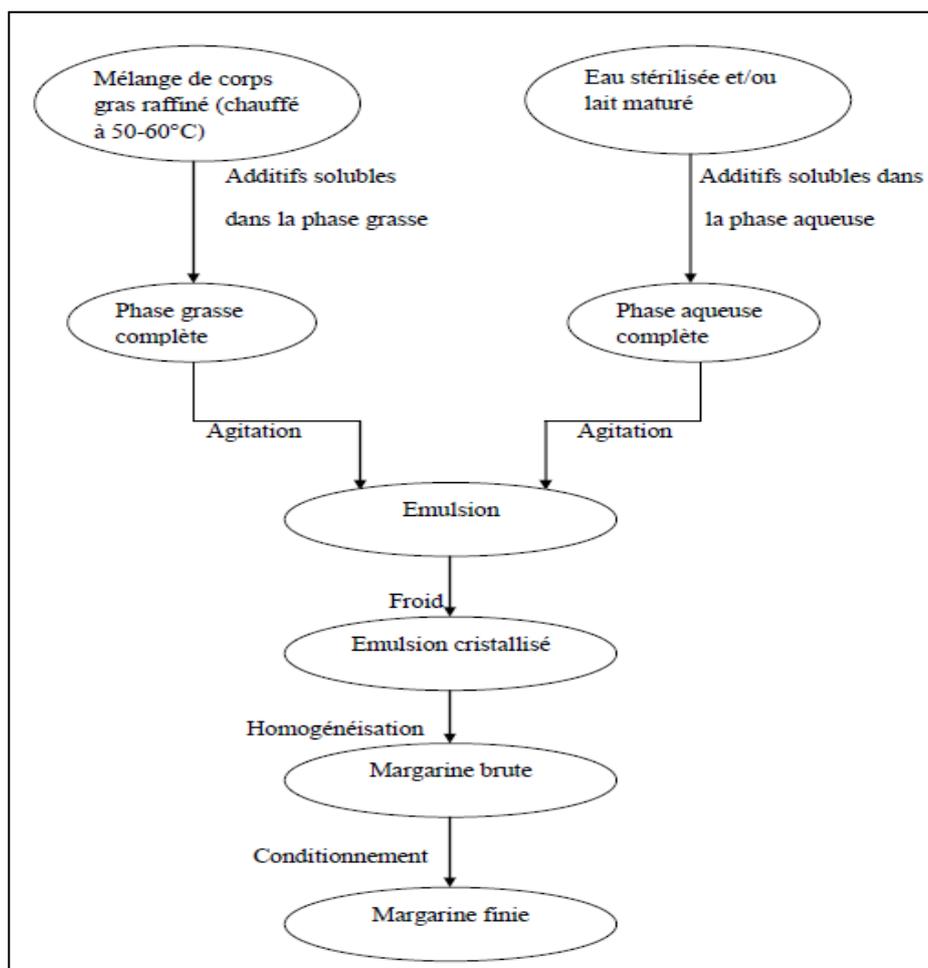


Figure III.6 : Principe de fabrication de la margarine (Ailam C., 2011).

Chapitre IV :

Méthodologie expérimentale

Chapitre IV : Méthodologie expérimentale

IV.1 Introduction :

Dans cette partie, nous avons repris les valeurs obtenues à partir d'expériences antérieures (Ailam C., 2011) et (Bouabdallah Y., 2010)

A partir de ces travaux, nous nous sommes proposés de faire une étude comparative des résultats obtenus sur les emballages en PET et PP, et par conséquent de conclure sur la qualité de ces deux types d'emballages destinés aux corps gras.

Dans ce qui suit, tous les modes opératoires suivis ainsi que les appareillages utilisés sont ceux des mêmes expériences antérieures dont il est question d'exploiter les résultats (Ailam C., 2011) et (Bouabdallah Y., 2010).

IV.2 Produits utilisés :

➤ Contenants destinés aux corps gras :

Les emballages alimentaires utilisés pour ces expériences proviennent du complexe industriel agroalimentaire de CEVITAL à Béjaia. Il s'agit (Doc. CEVITAL, 2008) :

- Des barquettes de margarine fabriquées en polypropylène PPC 11712
- Des bouteilles d'huile fabriquées en polyéthylène téréphtalate PET

Le tableau suivant résume les différentes caractéristiques des emballages alimentaires fabriqués à CEVITAL, Béjaia.

Tableau IV.2 : Caractéristiques des contenants fabriqués à CEVITAL (Doc. CEVITAL, 2008)

| Caractéristiques | PP | PET |
|-------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| ▪ Aspect | Granulés | Granulés |
| ▪ Densité (g cm ⁻³) | 0,905 | 1,40 |
| ▪ Point de fusion (°C) | 165 | 247 |
| ▪ Point de cristallisation (°C) | - | 250 |
| ▪ Indice de fluidité (g 10 ⁻¹ mn ⁻¹) | 55 | - |
| ▪ Indice de viscosité (dl gr ⁻¹) | - | 0,8 |
| ▪ Teneur en eau (%) | - | 0,2 |
| ▪ Résistance à la traction (MPa) | 25 | - |
| ▪ Module de flexion (MPa) | 1300 | - |

➤ L'huile de tournesol :

L'huile de tournesol est également produite au niveau du complexe industriel CEVITAL à Béjaia. Pour les essais de migration, elle est utilisée comme simulant alimentaire de corps gras.

Le tableau suivant donne les différentes caractéristiques physico-chimiques des deux huiles de tournesol utilisées pour les expériences en 2010 et 2011.

Tableau IV.2' : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol (Doc. CEVITAL, 2008)

| Caractéristiques | Huile de tournesol¹ (2010) | Huile de tournesol² (2011) |
|---------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| ▪ Indice de peroxyde | 1,4 | 1,5 |
| ▪ Indice d'acide | 0,112 | 0,112 |
| ▪ Densité (g cm ⁻³) | 0,919 | 0,92 |

Chapitre IV : Méthodologie expérimentale

Sur la base de ce tableau et de la similarité des caractéristiques principales des ces deux huiles, on pourra admettre que les expériences ont été réalisées sur une seule et même huile de tournesol. Les caractéristiques de l'huile de tournesol² seront retenues pour le calcul de la migration (partie modélisation).

IV.3 Mode opératoire des essais de migration :

Le mode opératoire est simple et consiste à l'aide d'un moule en acier, à découper de très fines éprouvettes en PET et en PP, et dont les dimensions sont données dans le tableau ci-contre.

Tableau IV.3 : Dimensions des éprouvettes en PET et en PP
(Ailam C., 2011) et (Bouabdallah Y., 2010)

| Eprouvette en PP | Eprouvette en PET |
|------------------------------------------|----------------------------------------|
| - Diamètre : $2,2 \pm 0,1$ cm | - Coté : $2 \pm 0,1$ cm |
| - Epaisseur : $0,05 \pm 0,0001$ cm | - Epaisseur : $0,036 \pm 0,0001$ cm |
| - Masse initiale : $0,1376 \pm 0,0001$ g | - Masse initiale : $0,15 \pm 0,0001$ g |

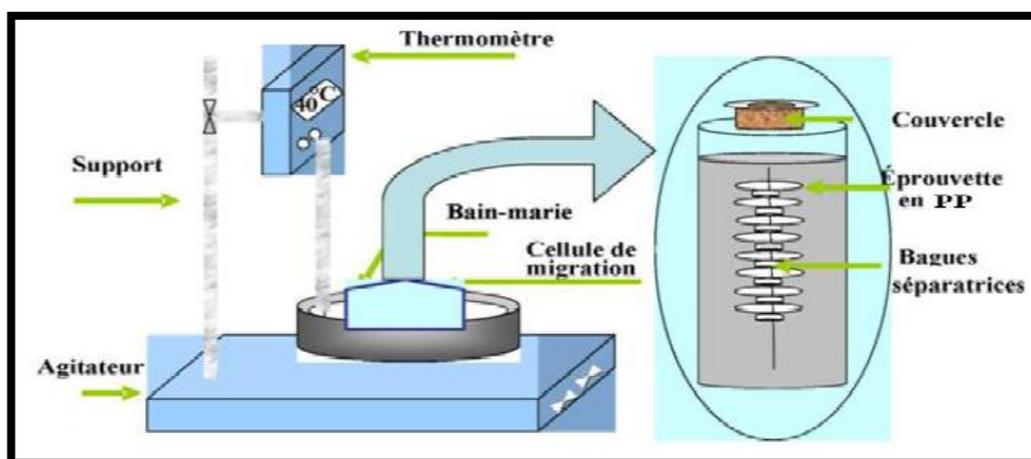
Pour chaque polymère, les essais de migration se sont étalés sur 12 jours, avec agitation continue et à deux températures (20 et 40°C) et à l'abri de la lumière, afin de montrer l'effet des conditions de contact sur les phénomènes d'interactions entre les éprouvettes et l'huile de tournesol.

La cellule de migration est en verre et contient douze éprouvettes immergées dans un volume d'huile de 120 cm³. Un prélèvement de 10 cm³ d'huile de tournesol et d'une éprouvette est effectué chaque jour.

Après chaque prélèvement, les échantillons d'huile et d'éprouvette sont examinés par les méthodes d'analyse qui ont été citées dans le chapitre I. Par ailleurs, les éprouvettes sont également séchées puis pesées pour suivre l'évolution de la variation de masse en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur.

Les essais de migration ont été réalisés séparément pour chaque polymère (PET et PP)

Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration est donné dans la figure IV.3



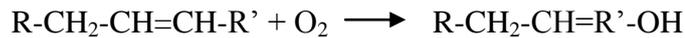
Chapitre IV : Méthodologie expérimentale

Figure IV.3 : Installation expérimentale des essais de migration (Ailam C., 2011)

IV.4 Détermination des caractéristiques de l'huile de tournesol :

Après chaque prélèvement, les échantillons d'huile de tournesol sont soumis aux techniques d'analyse et à d'autres tests, dans le but de déterminer sa composition chimique et ses caractéristiques et ce, en fonction du temps de contact avec les éprouvettes.

- *Indice de peroxyde* : C'est une propriété importante qui traduit la teneur en peroxyde présents en solution. Ces peroxydes sont à l'origine de l'oxydation des acides gras insaturés de l'huile par l'oxygène selon la réaction :



L'indice de peroxyde est un très bon paramètre pouvant nous renseigner sur le phénomène de migration

La détermination de l'indice de peroxyde selon la norme ISO 3960 est décrite dans l'annexe. (Voir Annexe B).

- *Indice d'acide* : Il représente la quantité de potasse en (mg) nécessaire pour neutraliser l'acidité libre d'un corps gras. Il n'est pas sans savoir que la teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps, c'est là que l'indice d'acide trouve toute son importance puisqu'il permet de juger de leur état de détérioration

La méthode expérimentale pour déterminer l'indice d'acide selon la norme ISO 660 est décrite dans l'annexe. (Voir Annexe B).

De plus, La réglementation européenne des huiles végétales (CODEX STAN 210-1999) a fixé les indices de peroxyde et d'acidité servant à évaluer l'état de peroxydation. L'indice de peroxyde est fixé à 10 meq d'O₂/kg de corps gras.

L'indice d'acide quant à lui, est fixé à 6 mg de KOH/kg d'huile.

IV. 5 Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration:

Ici, seront détaillés les appareils utilisés, ainsi que les protocoles expérimentaux pour analyser les échantillons prélevés.

VI.5.1 Spectrométrie d'absorption atomique :

La SAA a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier la teneur en métaux présents dans les échantillons de PET et PP témoins, et ceux prélevés lors des essais de migration.

Mode opératoire :

La minéralisation des échantillons a été réalisée comme suit :

- Peser une prise d'essai de 0,03 g de PET et 0,08 g de PP dans un creuset en porcelaine.
- Introduire ce dernier dans un four à moufle pendant 2 h à 900°C jusqu'à obtention de cendres blanches, qui seront mélangées par la suite à 1 ml d'acide nitrique pur.
- Enfin, le résidu est dissous avec de l'eau distillée et compléter à 5 mL avec le même solvant.

Chapitre IV : Méthodologie expérimentale

Puis, un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions diluées à partir d'une solution mère de 1 g/L.

Deux types d'appareils ont été utilisés (UNICAM en 2010, et PERKIN ELMER en 2011) et les sels utilisés sont les chlorures CaCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_2 , PbCl_2 et MgCl_2

IV.5.2 La spectroscopie UV-visible :

Cette technique a été utilisée afin de caractériser l'ensemble des additifs des polymères et de l'huile susceptibles de migrer dans les deux sens (vers les polymères et/ou vers l'huile). L'appareil utilisé pour ce faire est de marque SHIMADZU –UV mini 1240.

Mode opératoire :

L'huile est d'abord mise en solution dans un solvant qui lui offre une grande solubilité.

Puis, un balayage de la zone UV a permis de déterminer les longueurs d'onde du maximum d'absorption des groupements carbonyles, ce qui a par la suite, permis de situer la maximum d'absorption pour l'huile de tournesol (234 nm).

Après fixation de la longueur d'onde de l'huile, les différents échantillons de PET, de PP et d'huile sont analysés respectivement afin de déterminer la migration et/ou la pénétration des additifs dans l'huile de tournesol et/ou les polymères.

Les films solides sont placés dans des portes échantillons, qui ont la même dimension que la cellule de l'appareil, puis analysés.

Les échantillons de l'huile sont placés dans des cuves en verre puis analysés

Chapitre V :

***Etude préliminaire des interactions
emballage/milieu simulateur***

V.I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons exploiter les résultats d'expériences antérieures (Ailam C., 2011) et (Bouabdallah Y., 2010) dans le but d'identifier la nature des phénomènes qui se produisent au contact des emballages (PET et PP) avec l'huile de tournesol.

Les résultats que nous allons donner sont ceux de l'évolution de masse des éprouvettes, des propriétés physico-chimiques de l'HT, et ceux obtenus par les techniques d'analyse citées dans le chapitre I (paragraphe I.9).

V.2. Evolution de la masse des éprouvettes :

Lors des essais de migration, une éprouvette est prélevée chaque jour (durant douze jours), séchée puis pesée.

Les études préliminaires ont permis d'identifier deux types de phénomènes d'interactions :

- Le phénomène de sorption
- Le phénomène de migration

En effet, lorsqu'un gain de masse des éprouvettes est observé, ceci est justifié par une pénétration de l'HT dans les éprouvettes. Inversement, lorsqu'une perte de masse des éprouvettes est constatée, ceci est justifié par un passage de substances migrantes des éprouvettes vers l'HT.

V.2.1. Effet de la température :

Les figures V.2.1 et V.2.1' illustrent respectivement, l'évolution de la masse des éprouvettes en PET et en PP, qui ont été mises en contact avec l'HT pendant douze jours, à deux températures différentes (20°C et 40°C).

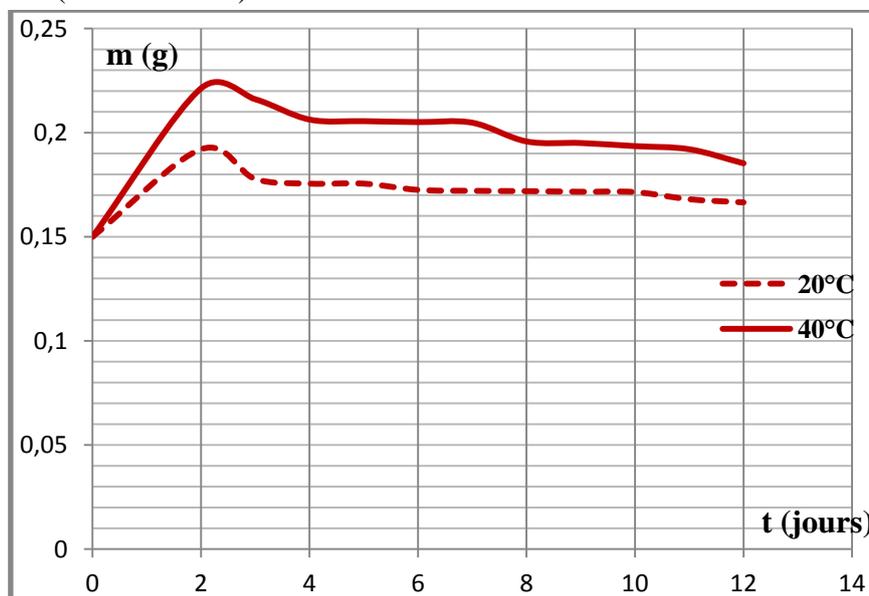


Figure V.2.1 : Evolution de la masse des éprouvettes en PET en contact avec l'HT sous l'influence de la température.

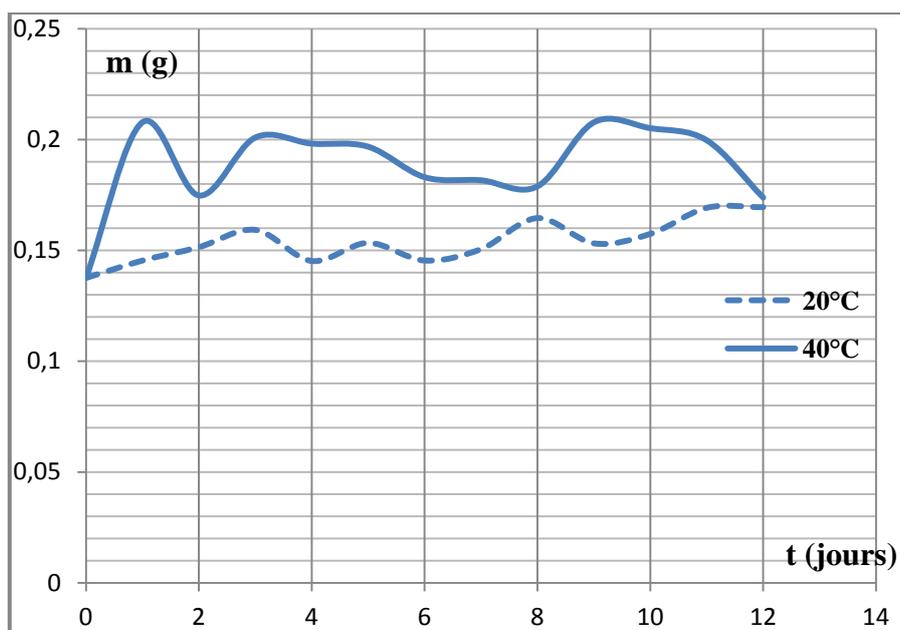


Figure V.2.1' : Evolution de la masse des éprouvettes en PP en contact avec l'HT sous l'influence de la température.

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

Dans le cas des **éprouvettes en PET**, une augmentation bien prononcée de la masse est observée les deux premiers jours. Une pénétration de certains composés de l'HT a eu lieu ; c'est le phénomène de sorption qui s'est produit et les éprouvettes sont dites « gonflées ». Ensuite, une diminution de la masse des éprouvettes qui, plus importante en fonction du temps de contact, est relevée. Dans ces conditions, c'est le phénomène de migration qui est survenu et qui s'est manifesté par le passage de substances de l'emballage vers l'HT.

A 40°C, la variation de masse des éprouvettes en PET est plus marquée. De cette façon, l'influence de la température sur la perte de masse des éprouvettes est mise en évidence, car une augmentation de la température croît la mobilité de substances à faible poids moléculaire, et favorise donc leur passage dans l'HT.

Dans le cas des **éprouvettes en PP**, la masse augmente et diminue simultanément au cours des douze jours d'essais. Toutes ces fluctuations sont à l'origine des phénomènes de sorption et de migration qui sont en compétition et qui ont lieu simultanément.

Naturellement, ces phénomènes sont plus accentués à 40°C (avec prédominance du phénomène de sorption).

V.2.2. Effet de la nature du polymère :

Ci-dessous sont données les figures V.2.2 et V.2.2' et qui respectivement, illustrent l'effet de la nature du polymère sur l'évolution de la masse des éprouvettes en PET et en PP, en contact avec l'HT à 20°C et à 40°C.

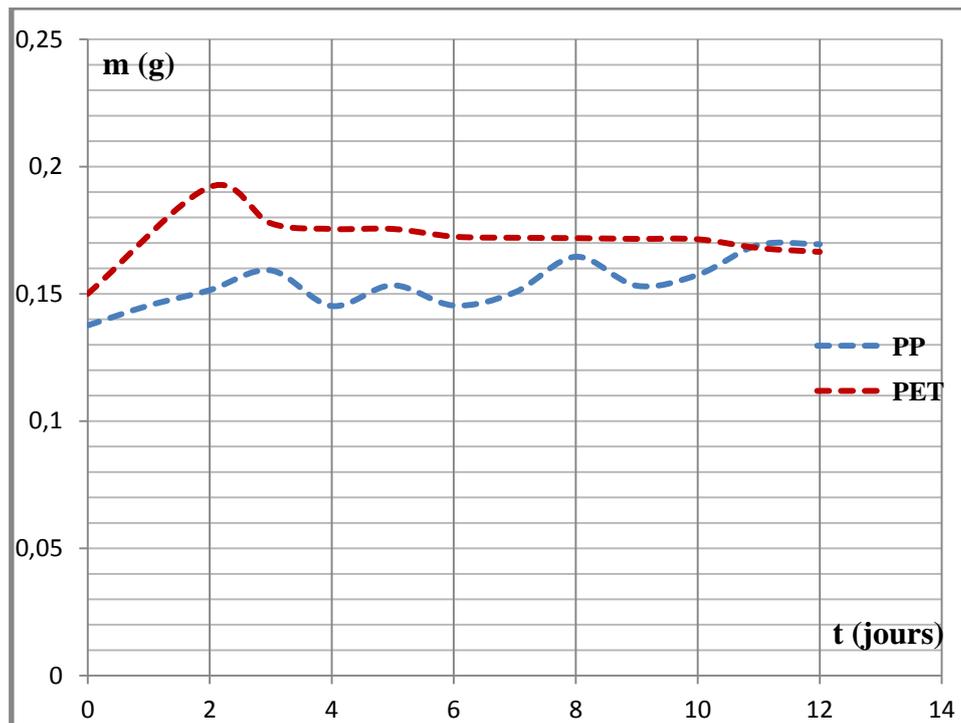


Figure V.2.2 : Evolution de la masse des éprouvettes à 20°C sous l'effet de la nature du polymère

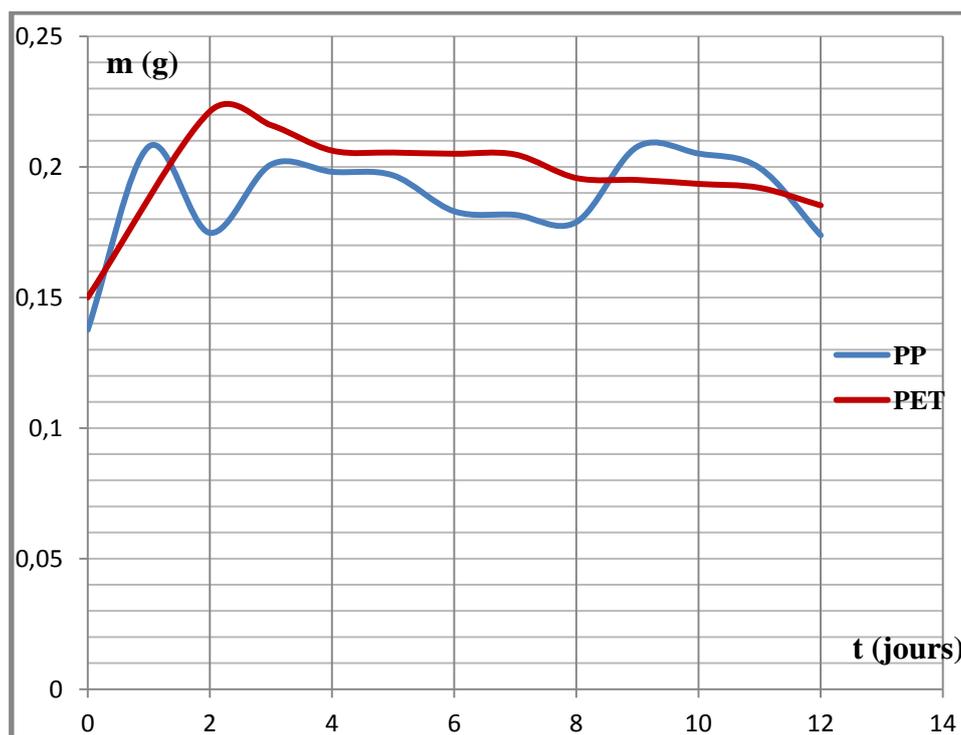


Figure V.2.2' : Evolution de la masse des éprouvettes à 40°C sous l'effet de la nature du polymère

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

- A 20°C, le phénomène de sorption est plus prononcé dans les éprouvettes en PET que celles en PP et ce durant les deux premiers jours. Ceci a pour conséquence d'amorcer

le phénomène de migration et donc, d'influer sur la perte de masse des éprouvettes en PET.

Par ailleurs, le phénomène de sorption s'opère dans les éprouvettes en PP de façon plus importante que le phénomène de migration. En effet, l'HT présente une affinité pour le PP, ce qui favorise par conséquent, la pénétration de ses composés au sein des éprouvettes. Cette affinité se traduit par le fait que le PP soit un polymère apolaire.

- A 40°C, la pénétration des composés de l'HT durant les deux premiers jours, est plus considérable pour les éprouvettes en PET que celles en PP, ce qui a pour effet d'activer le phénomène de migration. Effectivement, la perte de masse des éprouvettes en PET est multipliée par 1,16 fois quand la température passe de 20°C à 40°C et sous agitation parfaite. Cette augmentation de température de l'HT a une influence sur les éprouvettes en PET, qui pour le rappeler est un polymère apolaire présentant une affinité pour l'HT.

En ce qui concerne les éprouvettes en PP, le phénomène de migration est contrôlé par le phénomène de sorption. Aussi, du fait de l'affinité de l'HT pour le PP et de l'augmentation de la température, le phénomène de sorption est beaucoup plus important à 40°C.

V.3. Evolution des paramètres physico-chimiques de l'HT:

V.3.1. Evolution de l'indice de peroxyde :

L'HT se dégrade essentiellement par oxydation sous différentes formes. En effet, ce mécanisme est influencé par plusieurs facteurs, entre autres la température. Les produits engendrés lors de cette réaction d'oxydation sont des peroxydes, qui peuvent générer après dégradation des composés néoformés à faible poids moléculaire tels les acides, alcools, et composés carbonyles olfactifs. De ce fait, tous ces peroxydes sont à l'origine du rancissement et de la dégradation de l'HT, limitant sa durée de conservation et la rendant inconsommable.

Dans ce contexte, l'indice de peroxyde nous renseigne sur l'état d'oxydation de l'HT pendant les essais de migration qui ont été réalisés. Le tableau V.3.1 donne les valeurs de l'indice de peroxyde calculé pour différents temps de contact, et aux températures 20°C et 40°C.

Tableau V.3.1 : Variation de l'indice de peroxyde en fonction du temps et de la température

| Temps (jours) | Ip (meq d'O ₂ /kg de corps gras) | | | |
|---------------|---------------------------------------------|------|------------------------------------------|------|
| | HT en contact avec les éprouvettes en PET | | HT en contact avec les éprouvettes en PP | |
| | 20°C | 40°C | 20°C | 40°C |
| 0 | 1,5 | 1,5 | 1,4 | 1,4 |
| 2 | 4,5 | 6,6 | 3,6 | 4,2 |
| 7 | 6,1 | 8,3 | 5,6 | 6,2 |
| 11 | 7,6 | 9,2 | 6,5 | 9,1 |

De ce tableau ci-dessus, il est constaté une augmentation de Ip en fonction du temps de contact. En effet, cette augmentation se manifeste par une grande quantité de peroxydes formés

Chapitre V : Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

dans l'HT et dont l'origine serait la migration de composés à base d'oxygène des deux polymères, vers l'HT. Ces composés peuvent être présents initialement dans l'emballage ou issus de la dégradation de ce dernier, tels l'acétaldéhyde ou l'acide carboxylique.

D'autre part, les valeurs obtenues à 40°C sont plus élevées que celles obtenues à 20°C, ce qui montre que la température accélère l'oxydation des corps gras insaturés présents dans l'huile. Enfin, les éprouvettes en PET ont montré des valeurs de I_p supérieures à celles en PP. Ainsi, le PET présente une plus grande affinité pour l'HT comparé au PP, et ce, grâce à la non polarité des matériaux qui le composent.

V.3.2. Evolution de l'indice d'acide :

L'indice d'acide a été calculé à la fin des essais de migration, et à deux températures 20°C et 40°C. Le tableau V.3.2 l'illustre ci-dessous

Tableau V.3.2 : Evolution de l'indice d'acide

| Ia (mg de KOH/g d'HT) | | | | |
|-----------------------|-------------------------------------------|-------|------------------------------------------|-------|
| Temps (jours) | HT en contact avec les éprouvettes en PET | | HT en contact avec les éprouvettes en PP | |
| | 20°C | 40°C | 20°C | 40°C |
| 0 | 0,112 | | 0,112 | |
| 12 | 0,112 | 0,141 | 0,112 | 0,116 |

De ces données ci-dessus, il est noté que l'acidité de l'HT est fonction de la température et de la nature de l'emballage. En effet, la température exerce une influence sur la variation de l'acidité qui est plus importante dans l'HT mise en contact avec les éprouvettes en PET.

Ainsi, la fraction d'acides libres présents dans l'HT en contact avec les éprouvettes en PET témoigne de la présence de groupements carboxyles.

Encore une fois, l'affinité du PET pour l'HT est clairement soulignée, ce qui a pour effet de favoriser le phénomène de migration.

Par ailleurs, nous remarquons que les valeurs maximales de I_p et I_a atteintes au bout de douze jours d'essais restent inférieures aux limites fixées par la réglementation européenne, même si l'HT a quand même subi une altération de ses propriétés.

V.4. Etude des interactions basées sur les résultats des techniques d'analyse :

Après avoir identifié la nature des phénomènes d'interactions entre les deux types d'emballages et l'HT, la présente partie va s'intéresser à la nature des substances qui ont migré vers l'HT et/ou ont été sorbées dans les deux emballages.

Pour ce faire, les techniques d'analyse qui ont livré des résultats communs aux essais de migration pour les deux emballages sont la SAA et la spectroscopie UV. Les résultats des analyses sont donnés, puis interprétés.

V.4.1. Analyse par spectroscopie d'absorption atomique :

La SAA a déterminé la teneur des métaux présents dans les éprouvettes en PET et en PP, ainsi que dans l'HT. Les métaux détectés et communs aux deux types d'éprouvettes, ainsi qu'au milieu simulateur sont le Zinc et le Calcium.

Par ailleurs, le Fer et le Magnésium ont tout deux été détectés respectivement dans le PET et le PP. La teneur du Plomb quant à elle, était inférieure à la limite de détection <0,01 ppm.

Dans le but de compléter cette étude comparative des deux emballages en PET et en PP, seules les teneurs du Zinc et du Calcium seront exploitées dans ce qui suit.

Les teneurs de Zn et Ca dans les polymères et l'HT sont regroupés dans le tableau V.4.1

Tableau V.4.1 : Teneurs résiduelles des métaux dans l'HT et dans les éprouvettes

| Teneur en ppm (mg kg ⁻¹) | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temps (jours) | HT | | | | PET | | | | PP | | | |
| | [Ca] | | [Zn] | | [Ca] | | [Zn] | | [Ca] | | [Zn] | |
| | 20°C | 40°C |
| 0 | 3,39 | | 1,38 | | 0,74 | | 2,20 | | 0,86 | | 2,50 | |
| 2 | - | - | - | - | 9,41 | 3,75 | 1,82 | 1,95 | - | - | - | - |
| 5 | - | - | - | - | 4,98 | 7,14 | 1,71 | 1,93 | 0,5 | 3,24 | 1,16 | 1,28 |
| 11 | - | - | - | - | 4,79 | 17,0 | 1,72 | 2,20 | 1,05 | 1,63 | 0,25 | 1,07 |

- N.D

Du tableau ci-dessous, il ressort en premier lieu que l'HT contient initialement du Calcium et du Zinc en faible proportion, pouvant être d'origine naturelle ou être liés à son processus d'extraction.

Puis, il est constaté que la teneur de ces métaux dans les deux emballages varie en fonction du temps de contact et de la température du milieu. En effet, une augmentation de la teneur du métal au cours du temps est expliquée par un phénomène de sorption qui a eu lieu.

De manière réciproque, le phénomène de migration est justifié par une diminution de la teneur du métal au cours du temps, lorsque celui-ci s'est produit.

D'autre part, le Calcium présent dans le PET est plus sensible aux phénomènes de sorption et/ou de migration. Il en est également de même, pour le Zinc présent dans le PP.

Par conséquent, la présence des phénomènes de migration et de sorption dans les éprouvettes en PET et en PP, est une fois de plus justifiée, suite aux résultats obtenus par SAA.

V.4.2 Analyse par spectroscopie UV-visible :

La figure V.4.2 représente le spectre UV-visible de l'HT. Cette courbe a été obtenue par balayage sur toute la bande de l'UV [200-400 nm].

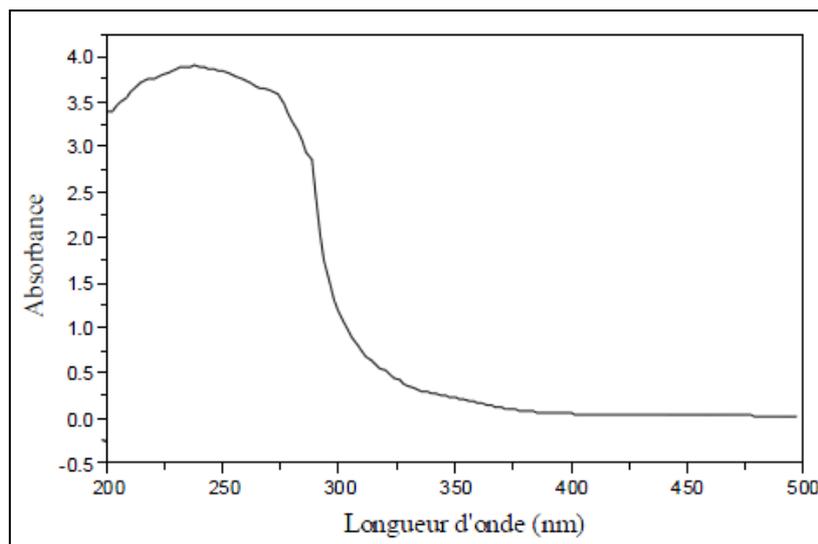


Figure V.4.2 : Spectre UV de l'HT (Bouabdallah Y., 2010)

De cette figure, il est observé que l'absorbance maximale de l'HT correspond à une longueur d'onde d'environ 235 nm. Cette longueur d'onde correspond à des groupements ou composés carbonylés. Cette identification a pu se faire grâce à des tables et correspondances que l'on trouve dans la littérature.

Puis, plusieurs mesures ont été effectuées sur l'HT en contact avec les éprouvettes, en fixant la longueur d'onde cette fois à 235 nm.

Les différents dosages de l'HT à différents temps de contact, ont aboutit au tableau V.4.2.

Tableau V.4.2 : Variation de la concentration dans l'HT

| Tps de contact (j) | 0 | | 2 | | 7 | | 10 | |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 20°C | 40°C | 20°C | 40°C | 20°C | 40°C | 20°C | 40°C |
| [GC] dans l'HT (mg L ⁻¹) | 1,0 | 1,0 | 0,15 | 0,47 | 0,44 | 0,66 | 0,5 | 0,69 |

Il est à rappeler que les concentrations ont été calculées par la loi de *Beer Lambert* (voir Annexe A).

Toute cette variation de concentration trouve son explication dans les deux phénomènes d'interaction qui ont lieu simultanément ente l'emballage et l'HT. La variation de concentration du « groupement carbonyle » dans l'HT, renseigne sur la nature des substances qui ont été sorbées ou cédées à l'HT. En effet, ce « groupement carbonyle » justifie bien que les triesters de l'HT sont concernés par tout ces phénomènes d'interactions.

Par ailleurs, l'effet de la température a de nouveau mis été en évidence.

V.5. Conclusion :

Dans cette première approche de comparaison entre les deux types d'emballages, les résultats exploités ont servi à mettre en évidence les phénomènes d'interactions qui interviennent entre l'emballage (PET ou PP) mis en contact avec l'HT, et à les identifier.

Chapitre V : Etude préliminaire des interactions emballage/milieu simulateur

Ainsi, les phénomènes de migration et de sorption sont gouvernés par la température, le temps de contact et la nature du polymère.

D'autre part, le milieu simulateur (HT) subit également une forte influence sur sa composition. Ses propriétés physico-chimiques se dégradent sous l'effet de la température et du temps de contact, et de manière considérable lorsque le polymère présente une forte affinité pour ce dernier, à l'exemple du PET

Chapitre VI :

Modélisation de la migration

Chapitre VI : Modélisation de la migration

VI.1 Introduction :

Dans cette partie, une approche numérique des phénomènes d'interactions sera abordée, et sera principalement portée sur le phénomène de migration.

La modélisation du phénomène de migration à partir des deux emballages (PET, PP) vers un milieu simulateur (HT) se fera sur logiciel informatique. La démarche consistera à :

- a) Appliquer les modèles mathématiques qui dérivent des équations de Fick.
- b) Effectuer un test de validation sur logiciel, à partir de données préalablement calculées.
- c) Modéliser le phénomène de migration des emballages en PET et en PP, dans le cas réel.
- d) Vérifier la conformité des matériaux entrant dans la composition des deux emballages.

Dans ce contexte, la modélisation du phénomène de migration viendra parfaire l'étude comparative faite depuis le début.

VI. 2 Méthode de calcul :

Les analyses par SAA ont révélé l'existence de métaux dans les éprouvettes ayant subi les essais de migration. Pour des calculs ultérieurs, deux métaux sont retenus. Il s'agit du Ca et du Zn, car ils sont tous deux présents dans le PET et PP.

- Remarque:

Les calculs sont faits dans les conditions des essais de migration de temps de contact (douze jours) et de température (20°C et 40°C°). Cependant, le volume de l'huile est fixé à 120 ml et le nombre d'éprouvette à 12.

Par le **principe de conservation de masse**, la teneur des métaux présents dans l'HT à 20°C et à 40°C est calculée comme suit :

$$m_{\text{métal}}^{\text{HT}}(t_i) = m_{\text{métal}}^{\text{HT}}(t_{i-1}) + 12 * [m_{\text{métal}}(t_i)]$$

Avec :

$m_{\text{métal}}^{\text{HT}}(t_i)$: quantité de métal présent dans l'HT au temps t_i , (mg)

$m_{\text{métal}}^{\text{HT}}(t_{i-1})$: quantité de métal présent dans l'HT au temps t_{i-1} , (mg)

$m_{\text{métal}}(t_i)$: quantité de métal sorbée dans une éprouvette ou ayant migré à partir d'une éprouvette, exprimée en (mg) et qui se calcule comme suit :

$$m_{\text{métal}}(t_i) = [\text{Métal}]^{\text{polymère}}(t_{i-1}) * m_{\text{épreuve}}(t_{i-1}) - [\text{Métal}]^{\text{polymère}}(t_i) * m_{\text{épreuve}}(t_i)$$

Avec :

$[\text{Métal}]^{\text{polymère}}(t_{i-1})$: concentration du métal présent dans une éprouvette au temps t_{i-1} , (mg/kg d'éprouvette)

$m_{\text{épreuve}}(t_{i-1})$: masse d'une éprouvette au temps t_{i-1} , (kg)

$[\text{Métal}]^{\text{polymère}}(t_i)$: concentration du métal présent dans une éprouvette au temps t_i , (mg/kg d'éprouvette)

$m_{\text{épreuve}}(t_i)$: masse d'une éprouvette au temps t_i , (kg)

Chapitre VI : Modélisation de la migration

Si $m_{\text{métal}}(t_i) < 0$ cela suggère qu'il y a eu sorption, et si $m_{\text{métal}}(t_i) > 0$ cela signifie qu'il y a eu migration.

Par ailleurs, la teneur initiale des métaux présents dans l'HT est connue. Elle est exprimée comme suit :

$$m_{\text{métal}}^{\text{HT}}(t_0) = [\text{Métal}]_0^{\text{HT}} * \rho_{\text{HT}} * V_{\text{HT}}$$

Avec :

$m_{\text{métal}}^{\text{HT}}(t_0)$: quantité initiale de métal présent dans l'HT, (mg)

$[\text{Métal}]_0^{\text{HT}}$: concentration initiale du métal présent dans l'HT, (mg/kg d'HT)

ρ_{HT} : masse volumique de l'HT, (g cm^{-3})

V_{HT} : volume d'essai de l'HT, (cm^3)

Tous les résultats obtenus suite à ces calculs aux températures 20°C et 40°C, et pour chaque métal (Ca et Zn) sont donnés en annexe. (Voir Annexe C)

Les résultats dont on dispose permettront d'appliquer les modèles (I-13) et (I-8).

Les figures VI.2¹, VI.2², VI.2³, et VI.2⁴ illustrent l'évolution de la quantité des deux métaux (Ca et Zn) dans l'HT pour le PET et le PP en fonction du temps de contact.

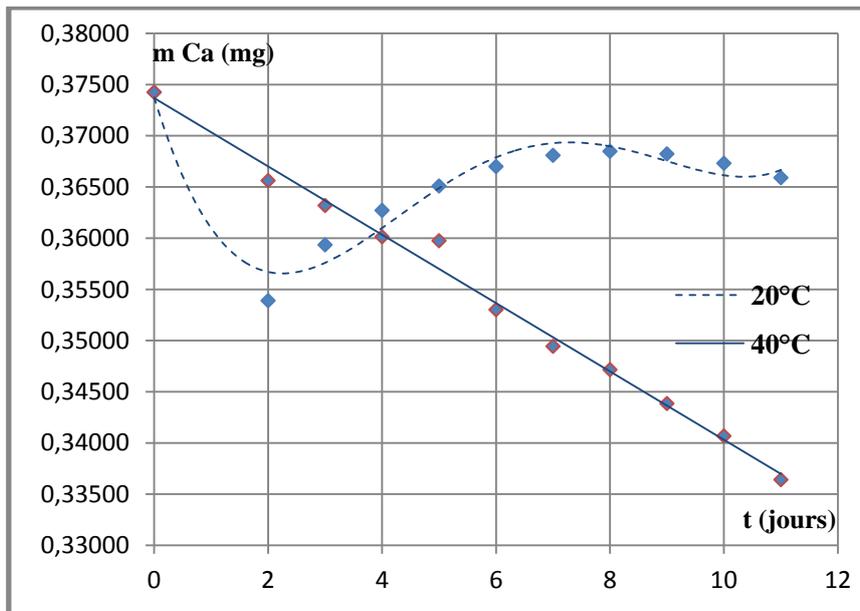


Figure VI.2¹ : Evolution de la quantité de Ca dans l'HT à 20°C et à 40°C, dans le cas du PET.

Chapitre VI : Modélisation de la migration

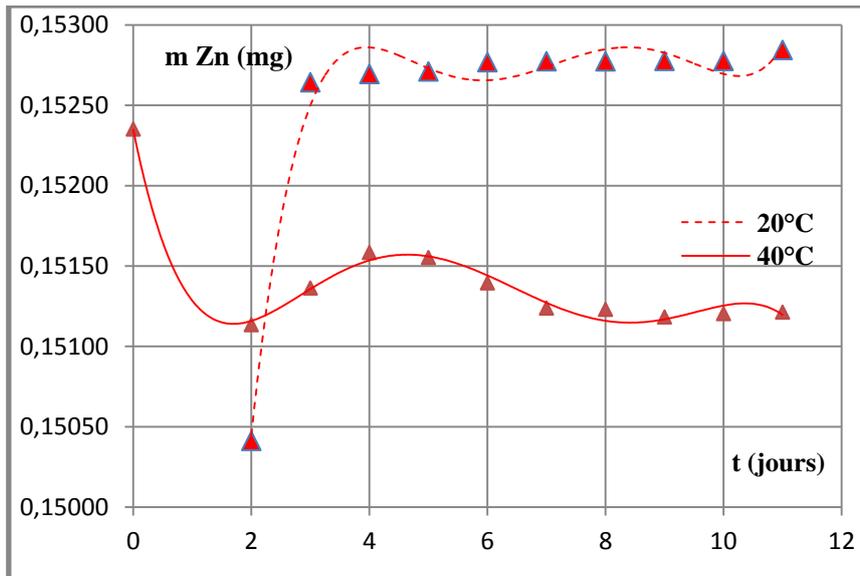


Figure VI.2² : Evolution de la quantité de Zn dans l'HT à 20°C et à 40°C, dans le cas du PET.

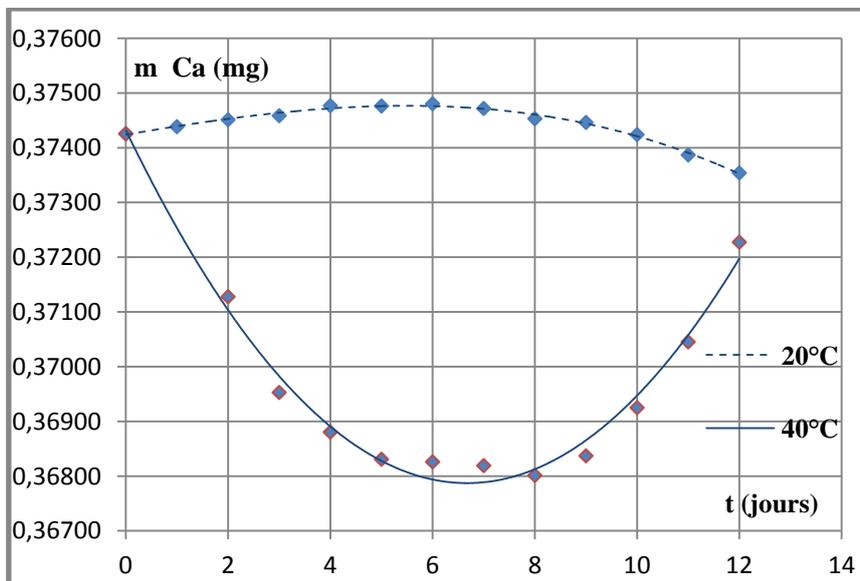


Figure VI.2³ : Evolution de la quantité de Ca dans l'HT à 20°C et à 40°C, dans le cas du PP.

Chapitre VI : Modélisation de la migration

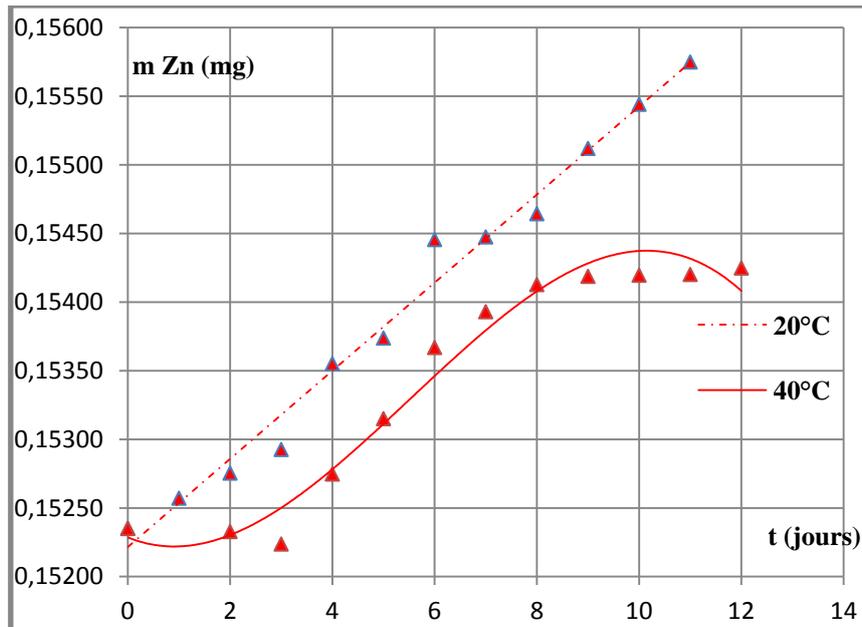


Figure VI.2⁴ : Evolution de la quantité de Zn dans l'HT à 20°C et à 40°C, dans le cas du PP.

VI.3 Calcul des coefficients de diffusions :

La migration est repérée par une augmentation de la masse en fonction du temps. Ces intervalles de temps sont pris en compte pour le calcul du coefficient de diffusion des métaux dans l'HT, à 20°C et 40°C.

Les modèles mathématiques (I-8) et (I-13) ont été utilisés à ces fins.

Les tableaux ci-contre regroupent les coefficients de diffusion des métaux calculés pour chaque polymère.

Tableau VI.3 : Coefficients de diffusion des métaux dans l'HT mise en contact avec les éprouvettes en PET

| Métaux | 20°C | | | 40°C | | |
|--------|--------------------------------------|------------------------|------------|--------------------------------------|------------------------|------------|
| | D (cm ² s ⁻¹) | | intervalle | D (cm ² s ⁻¹) | | intervalle |
| | Modèle I-12 | Modèle I-8 | | Modèle I-12 | Modèle I-8 | |
| Ca | 6,65 10 ⁻¹¹ | 2,63 10 ⁻¹⁰ | [2 ; 8] | - | - | - |
| Zn | 7,53 10 ⁻¹² | 6,56 10 ⁻¹¹ | [2 ; 4] | 8,37 10 ⁻¹² | 7,67 10 ⁻¹¹ | [2 ; 4] |

Tableau VI.3' : Coefficients de diffusion des métaux dans l'HT mise en contact avec les éprouvette en PP

| Métaux | 20°C | | | 40°C | | |
|--------|--------------------------------------|------------------------|------------|--------------------------------------|-----------------------|------------|
| | D (cm ² s ⁻¹) | | Intervalle | D (cm ² s ⁻¹) | | intervalle |
| | Modèle I-12 | Modèle I-8 | | Modèle I-12 | Modèle I-8 | |
| Ca | 9,12 10 ⁻¹¹ | 3,53 10 ⁻¹⁰ | [2 ; 6] | 5,70 10 ⁻¹⁰ | 1,63 10 ⁻⁸ | [8 ; 10] |
| Zn | 4,22 10 ⁻¹¹ | 2,06 10 ⁻¹⁰ | [2 ; 12] | 6,07 10 ⁻¹⁰ | 1,27 10 ⁻⁹ | [3 ; 8] |

VI. 4 Interprétation des résultats :

Allure des courbes :

Il est d'abord observé que la plupart des courbes ne sont linéaires que sur des intervalles de temps bien précis. En effet, les équations de Fick qui sont des approximations linéaires, supposent qu'aucun autre phénomène d'interaction ne s'opère au même moment que la migration. Ainsi, l'allure des courbes obtenues met en évidence et confirme bien qu'un autre phénomène d'interaction se produit simultanément que la migration ; il s'agit du phénomène de sorption. Ce dernier est identifié par une décroissance des courbes, à l'opposé du phénomène de migration.

Dans le cas des éprouvettes en PET,

- A 20°C ; le phénomène de sorption se produit au cours des deux premiers jours à cause de l'existence d'un gradient de concentration en Ca (élevé) et en Zn (faible), entre l'HT et le PET. De ce fait, la variation de masse du Ca au cours de ces deux premiers jours est plus importante, en comparaison avec celle du Zn. Puis, le phénomène de migration prend le dessus, il est « accéléré » jusqu'à stabilisation. C'est l'une des conséquences du phénomène de sorption lorsque la matière grasse pénètre dans le réseau polymérique, et que l'emballage présente une affinité pour la matière grasse, comme le PET.
- A 40°C, le phénomène de sorption est bien accentué pour les deux métaux, avec de légères fluctuations pour le Zn. L'augmentation de la température a affecté le taux de cristallinité du PET (usuellement de 30%), ce qui a eu pour effet d'augmenter le volume libre au sein du polymère et de faciliter le phénomène de sorption. Ainsi, le PET est devenu plus sensible au phénomène de sorption.

Cette pénétration de la matière grasse peut également être due en partie à une affinité que présenterait l'HT pour le Ca et/ou le Zn, si l'on suppose que ces deux derniers ne se trouvent pas à l'état libre.

Le phénomène de migration quant à lui ne se produit qu'avec le Zn mais de manière très irrégulière, ce qui met en évidence l'effet de la température sur la sorption

Dans le cas des éprouvettes en PP,

- A 20°C, les phénomènes de sorption et de migration se produisent de manière suivie pour le Ca. Le Zn n'a par ailleurs été sensible qu'au phénomène de migration. Ces allures de courbes trouvent leurs explications dans l'affinité que présenterait le PP pour l'HT du fait de son « apolarité » et réciproquement.

L'origine de ce cas de figure fait intervenir un nouveau paramètre autre que les conditions de contact : la température de transition vitreuse. En effet, si le PP est supposé de conformation isotactique, sa T_g avoisine les 5°C. Ainsi, dans les conditions opératoires des essais de migration, la température de contact est bien au dessus de 5°C et le polymère se trouve dans un état caoutchouteux. Par conséquent, sa structure se voyant modifiée, va laisser passer des substances dans l'HT. L'agitation parfaite et en continu du milieu simulateur va également accélérer les phénomènes de sorption et de migration.

Chapitre VI : Modélisation de la migration

- A 40°C, le phénomène de sorption a pris l'avantage sur le phénomène de migration les six premiers jours pour le Ca et les trois premiers jours pour le Zn. Ensuite, c'est le phénomène de migration qui s'est produit pour les deux métaux.

L'augmentation de la température est à l'origine de ces phénomènes. En effet, très largement au dessus de T_g , elle affecte la structure du PP par l'apparition de plus de zones amorphes. Ceci a pour conséquence de provoquer un « gonflement » du polymère et une augmentation du volume libre ; ainsi la sorption est facilitée. Cette pénétration de la matière grasse prolongée a pour effet de diminuer T_g et par la même occasion d'accélérer le phénomène de migration vers l'HT. Evidemment, la migration est plus prononcée à 40°C qu'à 20°C.

Analyse des coefficients de diffusion:

Les coefficients de diffusion obtenus à partir des modèles (I-8) et (I-13) dépendent de la température et du temps de contact. En effet, par suite de la « non-linéarité » des courbes obtenues sur quelques intervalles de temps, les coefficients de diffusion ne sont alors pas constants au cours du temps des essais de migration réalisés.

Une première analyse des résultats relève que tous les coefficients de diffusion calculés via le modèle (I-13) sont inférieurs à ceux calculés par le modèle (I-8). Plus de 80% des coefficients de diffusion calculés sont inférieurs d'une décade, en faisant une comparaison entre les deux modèles. Cette **sous-estimation du coefficient de diffusion** est clairement justifiée par le fait que le modèle (I-13) suppose une épaisseur d'emballage infinie et une concentration de la substance migrante constante dans le polymère, au cours du temps, ce qui n'est pas en accord avec les conditions opératoires des essais de migration.

Par ailleurs, les essais de migration ont révélé un autre phénomène d'interaction ayant lieu simultanément que le phénomène de migration. Il est admis que le phénomène de sorption accélère le phénomène de migration (résultats précédents), et ce qui a eu pour conséquence probable de surévaluer la migration. Ainsi, 70% des coefficients de diffusion calculés sont dits « **surestimés** ». En effet, d'après **Reynier et Riquet**, la plastification du PP et du PET par l'HT, n'est généralement pas prise en compte par les auteurs, alors qu'en réalité, elle exerce une très forte influence sur les coefficients de diffusion des migrants. **Reynier** montre que le coefficient de diffusion d'un additif de masse molaire $M=700\text{g mol}^{-1}$ est multiplié par 600 dans un matériau gonflé par du tripélarionate de glycéryle. Ainsi, en tenant compte de ce phénomène de sorption, cet écart ou taux de surestimation devrait être déterminé par calcul des coefficients de diffusion lorsque le polymère est « gonflé » et lorsqu'il ne l'est pas.

En outre, les coefficients de diffusion du Ca sont supérieurs à ceux du Zn, dans le PET et le PP, respectivement. Cette affirmation conforte l'hypothèse concernant l'influence directe du poids moléculaire de la substance migrante sur le phénomène de migration, si ces derniers se trouvent à l'état libre.

Par conséquent, les coefficients de diffusion calculés via le modèle (I-8) seront retenus pour le test de validation sur logiciel informatique. Cependant, le calcul de la quantité du métal à l'infini a été calculée sous l'hypothèse **d'une parfaite solubilité** des constituants des deux

Chapitre VI : Modélisation de la migration

emballages dans l'HT, du fait de leur « apolarité ». De cette manière, le coefficient de partage a été supposé égal à l'unité ($K=1$) et des équations (I-4, I-9 et I-12) il a été admis que :

$$m_{\text{Métal}}^{\text{HT}}(\infty) = \frac{\alpha}{\alpha + 1} m_{\text{Métal}}^{\text{Polymère}}(t_0) + m_{\text{Métal}}^{\text{HT}}(t_0) \dots \text{(I-17)}$$

VI.5. Modélisation de la migration :

VI.5.1 Introduction au logiciel SML Version 4.54 :

Le logiciel SML (*Specific Migration Limit* v.4.54) est un programme de simulation permettant de prédire la quantité d'une substance déterminée (additif, contaminant, monomère résiduel) migrant, dans un temps donné, d'un emballage plastique dans la denrée alimentaire contenue.

Ce programme issu d'un développement commun entre l'**Office Fédéral Suisse de la Santé Publique** (OFSP – BAG) et la compagnie **Advanced Kinetics and Technology Solutions** (AKTS-Switzerland), est conçu comme un outil scientifique pour les fabricants d'emballages, et ce dans le but de contrôler la conformité de leurs produits simplement et rapidement, par rapport à des valeurs limites de migration indiquées dans la législation européenne (2002/72/CE).

Par ailleurs, ce logiciel intègre plusieurs géométries d'emballages différentes et tient compte des variations thermiques que peut subir un emballage depuis sa fabrication jusqu'à son utilisation finale. Une liste non-exhaustive de substances migrantes utilisées dans la fabrication des emballages y est également disponible.

Le calcul du procédé de diffusion est basé sur la loi de Fick (I-3). Il utilise également l'équation d'Arrhenius (I-5) et les dernières versions des modèles de Piringer (I-10 et I-14).

Ainsi donc, ce logiciel unique en son genre dont la fiabilité a été vérifiée par une longue série d'essais pratiques, est aujourd'hui le seul programme spécifique permettant de simuler la migration dans les emballages monocouches et multicouches (dans d'autres versions plus développées). La figure VI.5.1 illustre l'interface graphique du logiciel SML v.4.54.

Chapitre VI : Modélisation de la migration

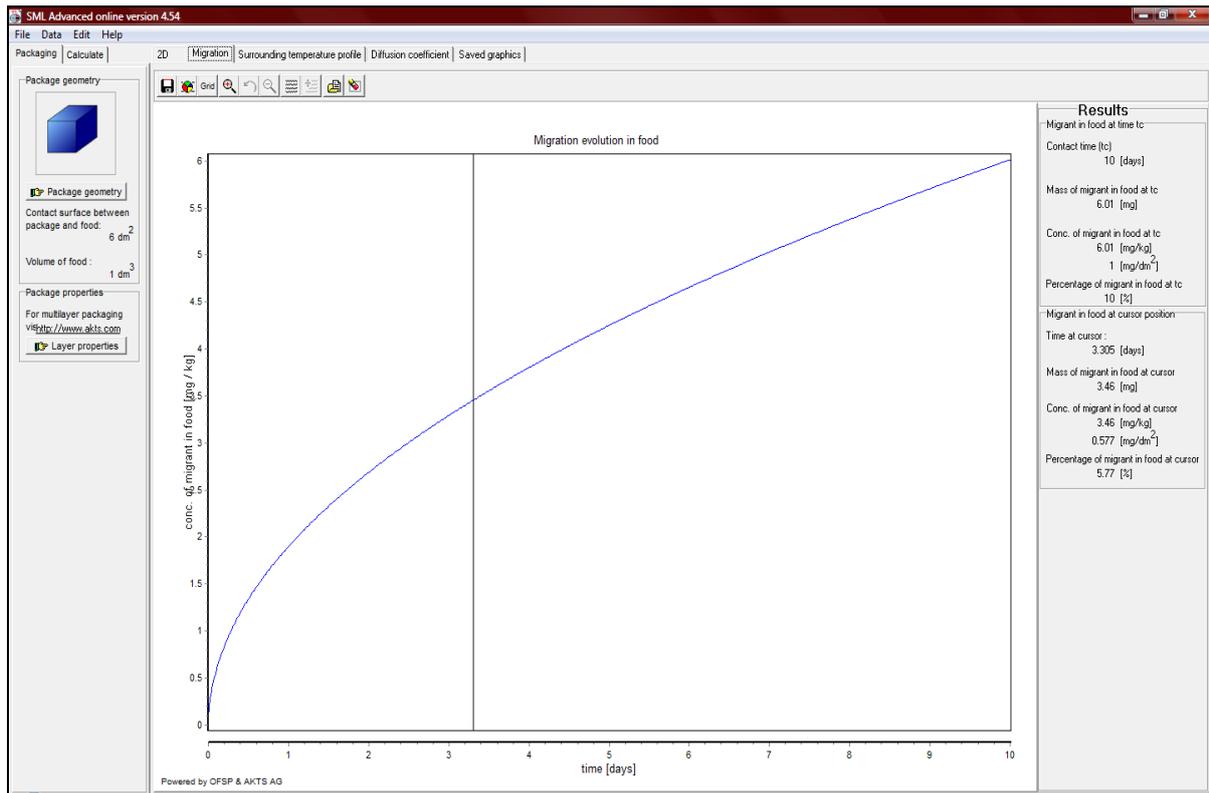


Figure VI.5.1 : Interface graphique du logiciel SML

VI.5.2 Test de validation sur SML v.4.54 :

Ici, il sera question de faire une simulation sur le logiciel SML, en utilisant comme Inputs (données d'entrées) les conditions opératoires des essais de migration, ainsi que les coefficients de diffusion des métaux (Ca et Zn) calculés préalablement. En s'appuyant sur le modèle de Piringer (I-10), le logiciel va calculer la quantité des métaux (Output) ayant migré dans les mêmes conditions des essais de migration.

Deux cas seront successivement traités.

VI.5.2.1 Le coefficient de diffusion de la substance migrante est connu :

Pour chaque polymère (PET,PP), les coefficients de diffusion des métaux (Ca et Zn) ont été déterminés expérimentalement à partir du modèle (I-8).

Le tableau ci-dessous regroupe les entrées (Inputs) communiquées au logiciel

Tableau VI.5.2.1 : Conditions d'entrée communiquées au logiciel SML.

| Entrées | PET mis en contact avec l'HT | PP mis en contact avec l'HT |
|---------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Surface de contact (cm ²) | 99,456 | 95,376 |
| Volume du simulant (cm ³) | 120 | 120 |
| Masse volumique du simulant (g cm ⁻³) | 0,92 | 0,92 |
| Epaisseur de la paroi de contact (µm) | 360 | 500 |
| Densité du polymère (g cm ⁻³) | 1,40 | 0,94 |

Chapitre VI : Modélisation de la migration

Tableau VI.5.2.1 : Conditions d'entrée communiquées au logiciel SML (suite)

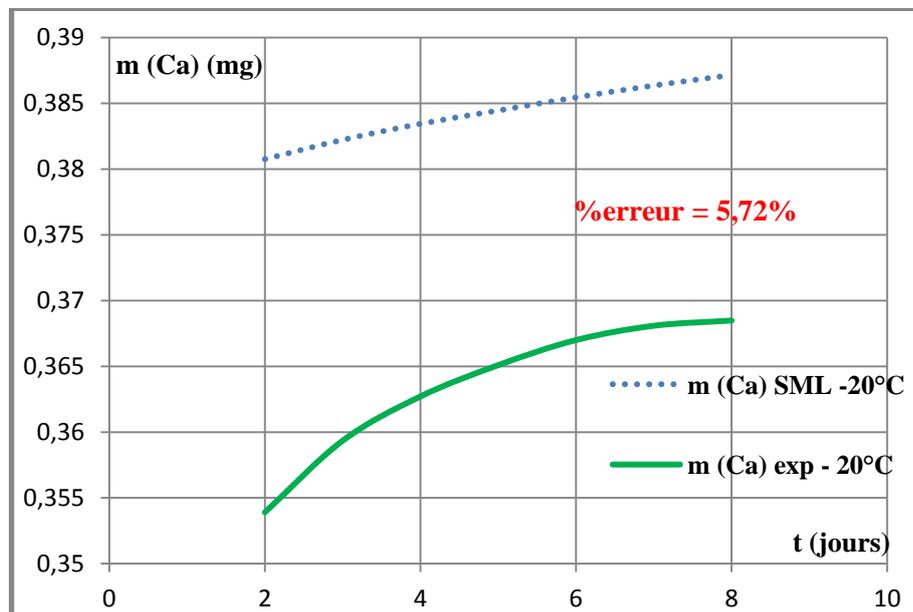
| Entrées | PET mis en contact avec l'HT | PP mis en contact avec l'HT |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Concentration initiale des migrants dans le polymère (ppm) | [Ca] : 0,74 | [Ca] : 0,86 |
| | [Zn] : 2,2 | [Zn] : 2,5 |
| Coefficient de diffusion des migrants ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) | Tab. VI.3 [modèle (I-8)] | Tab. VI.3' [modèle (I-8)] |
| Temps de contact (jours) | 12 | 12 |
| Température de contact ($^{\circ}\text{C}$) | 20 $^{\circ}\text{C}$, puis 40 $^{\circ}\text{C}$ | 20 $^{\circ}\text{C}$, puis 40 $^{\circ}\text{C}$ |
| Coefficient de partage | K=1 | K=1 |

Ainsi, les quantités de métaux (Ca et Zn) calculées par le logiciel via l'équation (I-10) seront comparées aux quantités expérimentales du Ca et du Zn dans l'HT, d'après la méthode de calcul que nous avons développée et qui est basée sur **le principe de conservation de masse**.

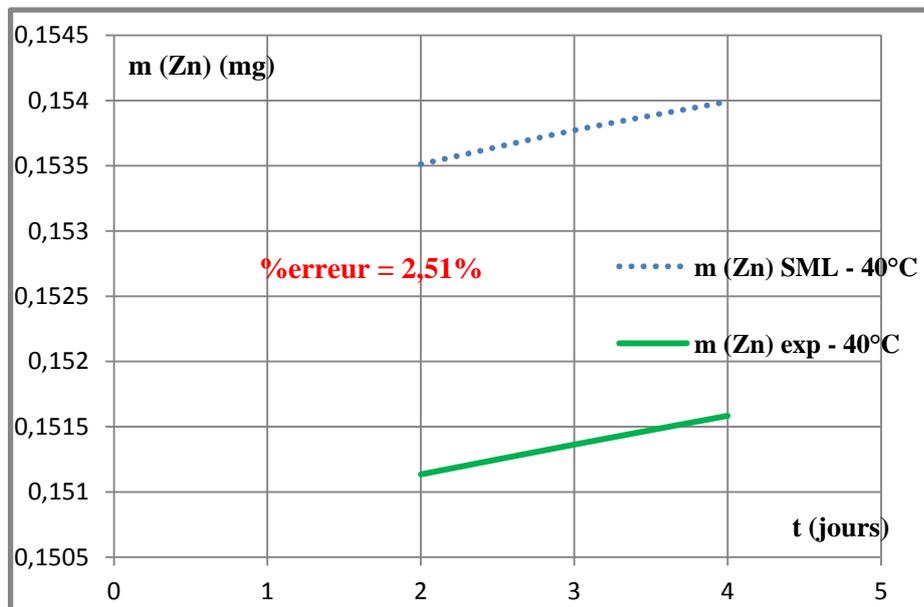
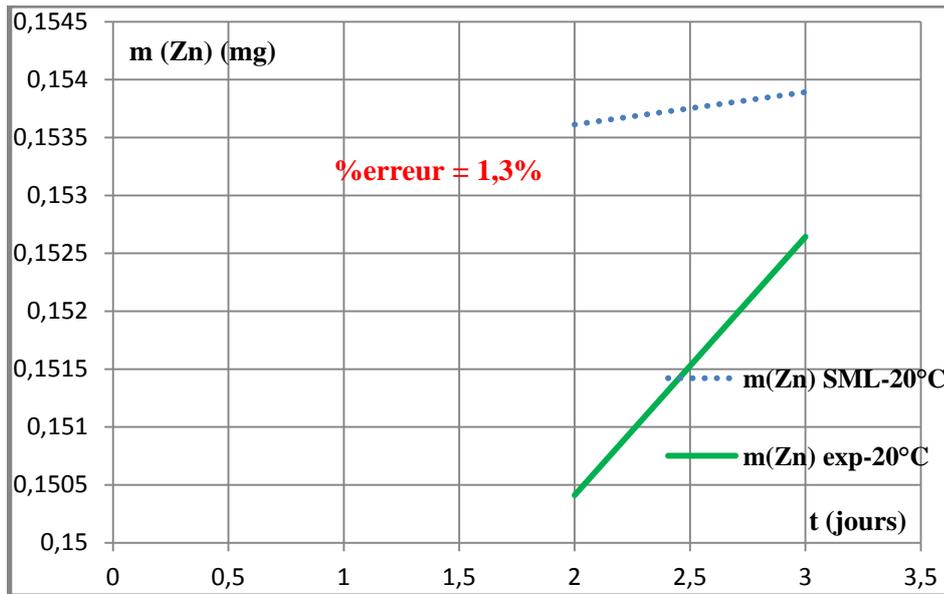
Il est important de préciser que tous les calculs sont livrés d'une version d'évaluation du logiciel, qui ne prend en compte que le phénomène de migration et qui suppose que la teneur initiale des substances migrantes dans la denrée alimentaire est nulle.

La comparaison s'effectuera uniquement sur les intervalles de temps où la migration s'est produite durant les essais de migration.

Dans ce qui suit, les courbes comparatives des résultats calculés et expérimentaux, pour les métaux (Ca et Zn) et dans chaque polymère (PET, PP) sont données.

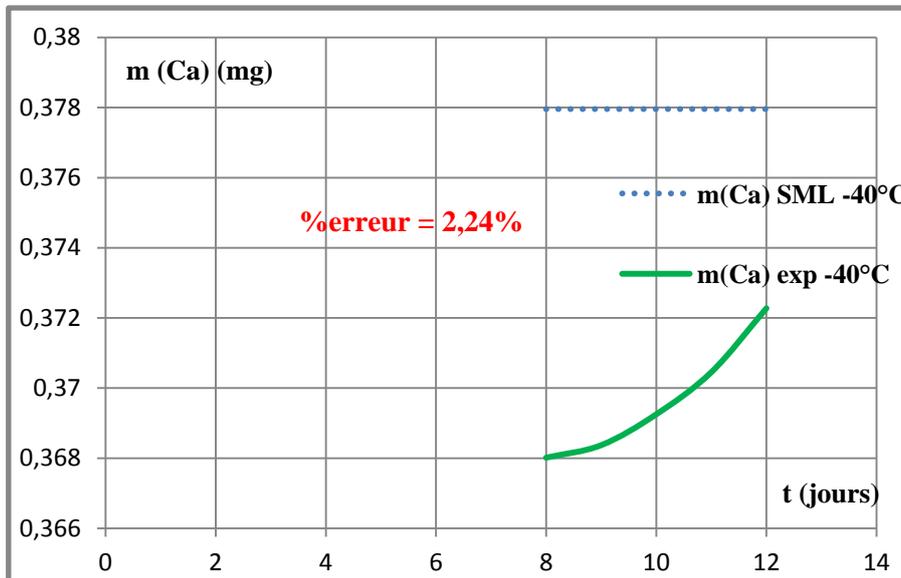
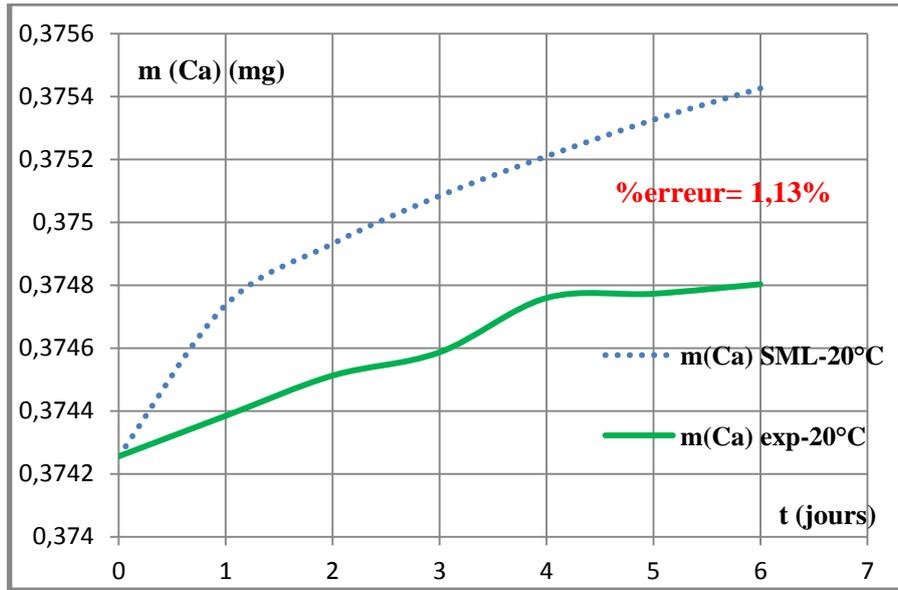


Chapitre VI : Modélisation de la migration

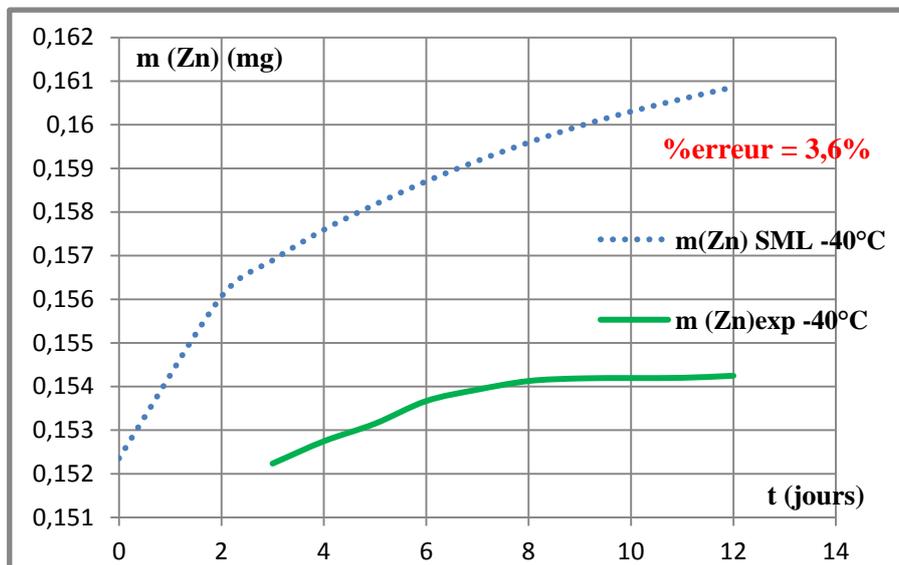
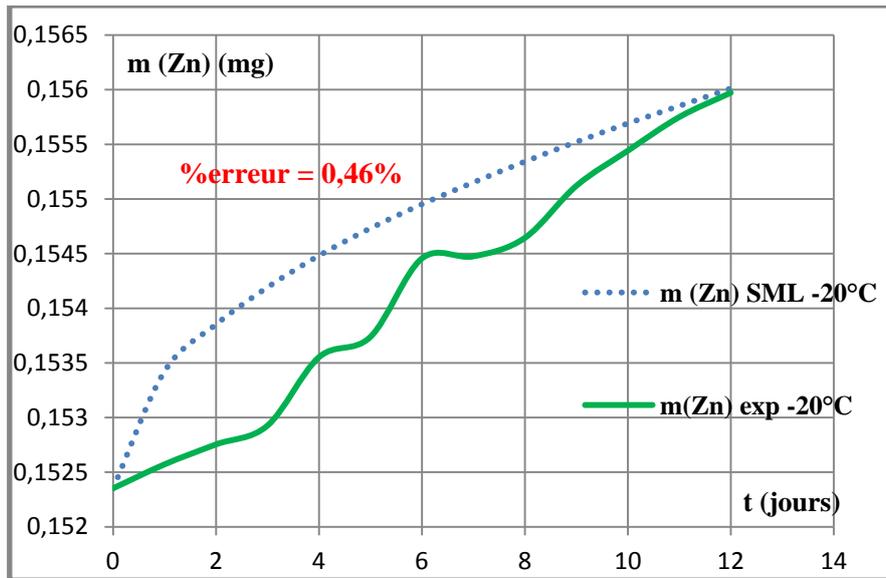


Figures VI.5.2.1 : Taux de surestimation du logiciel SML dans le cas de substances migrantes (Ca et Zn) dans l'HT, à partir du PET (à 20°C et à 40°C).

Chapitre VI : Modélisation de la migration



Chapitre VI : Modélisation de la migration



Figures VI.5.2.1' : Taux de surestimation du logiciel SML dans le cas de substances migrantes (Ca et Zn) dans l'HT, à partir du PP (à 20°C et à 40°C).

Les résultats obtenus par simulation dans leur ensemble, sont corrects avec des taux de surestimation relativement faibles (< 6%). Le phénomène de migration qui s'opère dans des intervalles de temps bien précis au cours des essais de migration a bien été représenté par simulation, ce qui justifie l'exactitude de la démarche de calcul qui a été suivie, et qui se basait sur le principe de conservation de masse.

De plus, les taux de surestimation obtenus trouvent leur explication dans :

- L'hypothèse sur la solubilité parfaite des métaux dans l'HT, lorsque ces derniers migrent des deux emballages (PET, PP), s'ils sont supposés dans leur état libre. Le coefficient de partage a été pris égal à l'unité ($K=1$) du fait de l'affinité que présente les deux emballages (PET et PP) pour l'HT et réciproquement.

Chapitre VI : Modélisation de la migration

- Le calcul de migration des métaux livrés par le logiciel SML suppose en premier lieu qu'aucune substance migrante ne se trouve dans l'HT à l'état initial. Alors qu'en réalité, les teneurs initiales en Ca et en Zn tous deux présents dans l'HT ne sont pas nulles.
- La surévaluation des coefficients de diffusion calculés par le modèle (I-8) et qui est une conséquence probable du phénomène de sorption qui s'est produit simultanément que le phénomène de migration.

En revanche, toutes ces conclusions sont tirées dans le cas échéant, et ne se généralisent pas à toute substance susceptible de migrer à partir d'un emballage donné.

VI.5.2.2 Le coefficient de la substance migrante est inconnu :

Dans le cas réel, les coefficients de diffusion ne sont pas tous connus dans la littérature et sont par moments, non accessibles ou difficiles à calculer.

C'est dans cette alternative, que le logiciel SML présente l'avantage de pouvoir calculer le coefficient de diffusion de la substance migrante, à partir du modèle de Piringer (I-14 et I-15).

Le modèle (I-14 et I-15) est un modèle qui est fonction de la masse molaire de la substance migrante et d'un paramètre spécifique au polymère. Cependant, il ne livre pas des coefficients de diffusion réels mais surestimés D^* . Il s'agit en effet, d'une limite supérieure de D obtenue de manière statistique, et qui a été développée par le groupe de travail européen SMTCTC 987513.

Pour pouvoir mieux évaluer cette surestimation, une autre simulation sur le logiciel SML est réalisée. Cette fois ci, seront comparées, les migrations calculées à partir du modèle (I-10) et dont le coefficient de diffusion d'entrée sera successivement celui qui sera calculé par le modèle (I-14) et celui qui fut déterminé expérimentalement par le modèle (I-8)

Les entrées communiquées au logiciel sont les mêmes que celles regroupées dans le tableau VI.5.2.1, plus les masses molaires respectives du Ca et du Zn, et les paramètres spécifiques A_p' des deux polymères.

Tableau VI.5.2.2 : Entrées supplémentaires communiquées au logiciel SML

| Entrées | PET | PP |
|---------------------------------------|------------|------------|
| Masse molaire (g mole ⁻¹) | Ca : 40,1 | Ca : 40,1 |
| | Zn : 65,41 | Zn : 65,41 |
| A_p' | 6,4 | 13,1 |

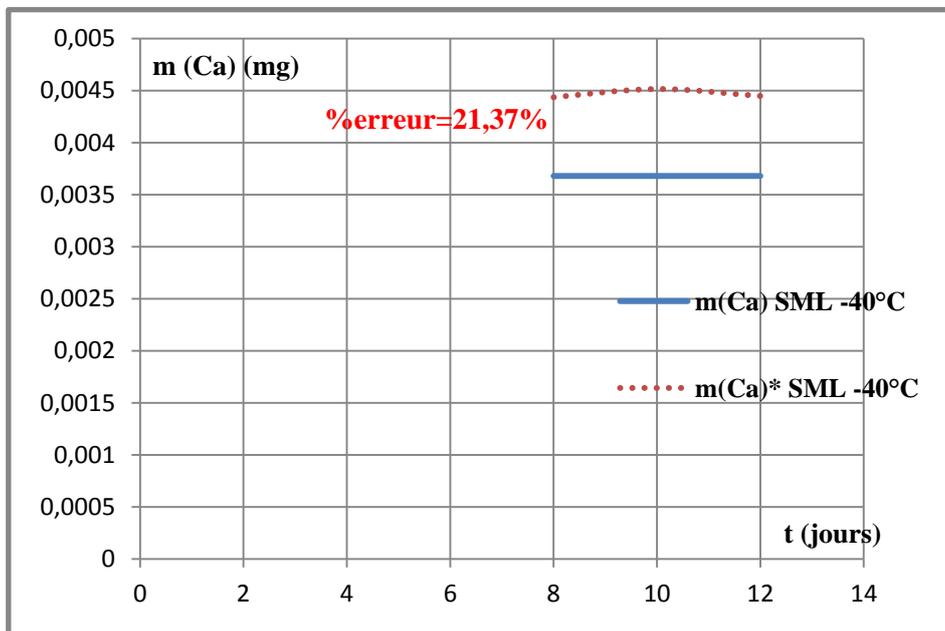
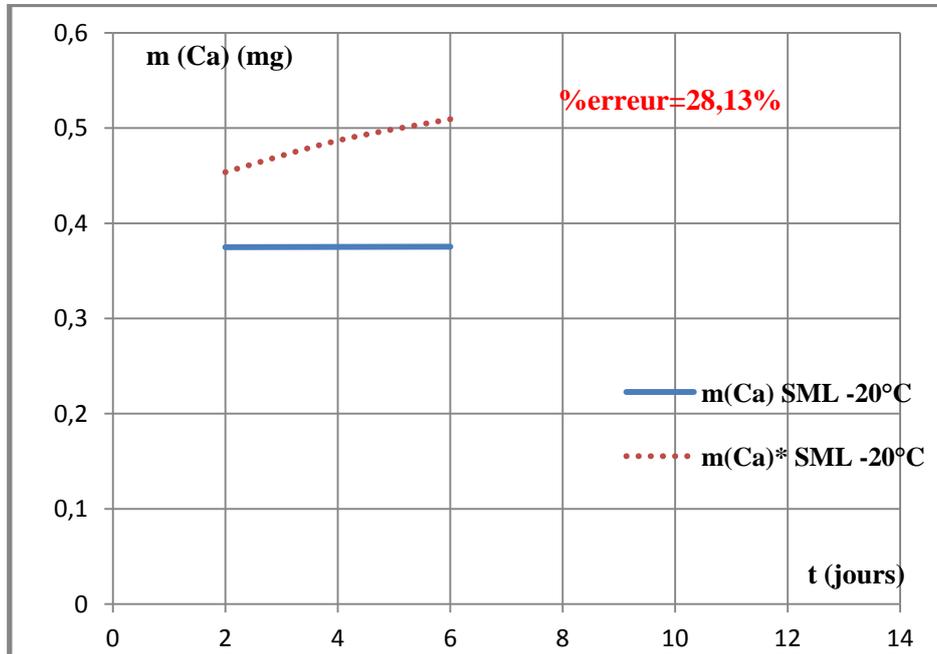
Ainsi, les quantités de métaux (Ca et Zn) calculées via l'équation (I-10) une première fois en fonction du coefficient de diffusion déterminé expérimentalement par le modèle (I-8), puis en fonction du coefficient de diffusion D^* livré par le modèle (I-14), seront comparées.

Il est important de préciser que tous les calculs sont livrés d'une version d'évaluation du logiciel, qui ne prend en compte que le phénomène de migration et qui suppose que la teneur initiale des substances migrantes dans la denrée alimentaire est nulle.

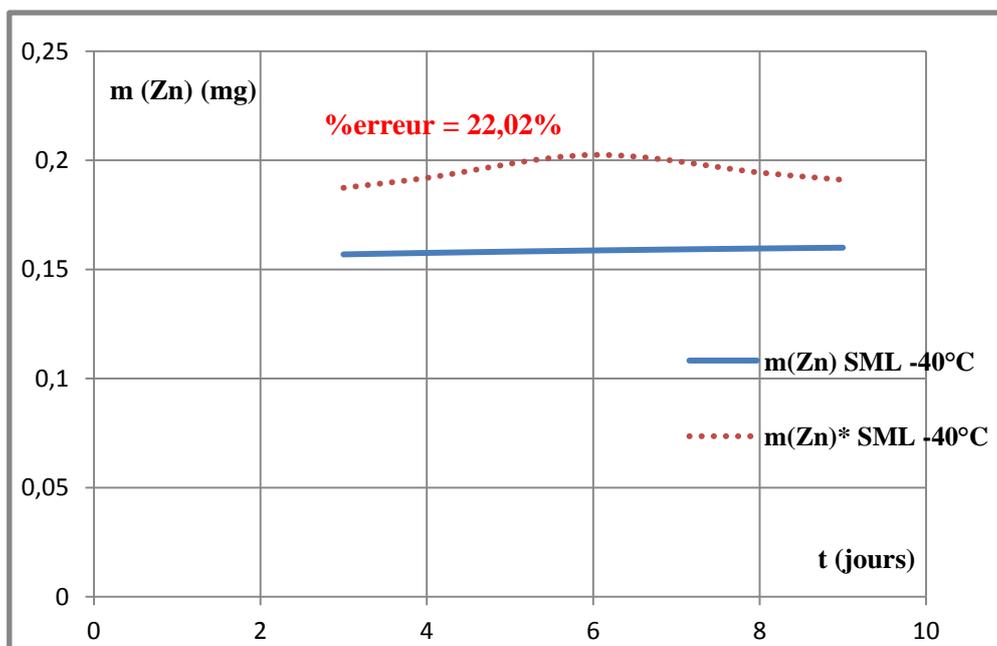
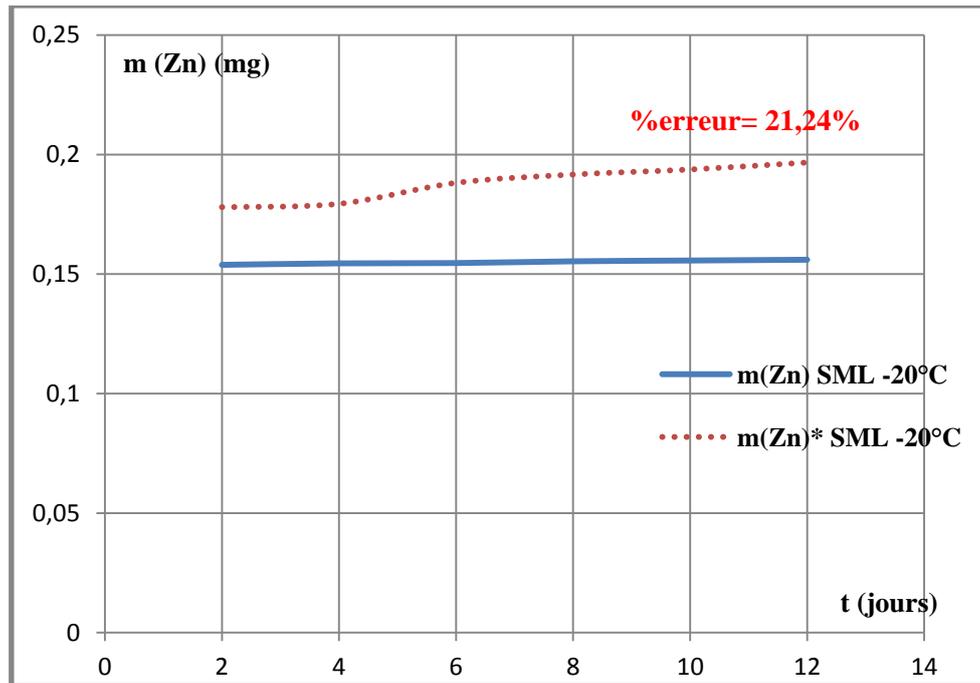
Chapitre VI : Modélisation de la migration

La comparaison s'effectuera uniquement sur les intervalles de temps où la migration s'est produite durant les essais de migration.

Dans ce qui suit, les courbes obtenues du calcul de migration des métaux (Ca et Zn) dans l'HT pour le PP sont données.



Chapitre VI : Modélisation de la migration



Figures VI.5.2.2 : Taux de surestimation du modèle (I-10) dans le cas de substances migrantes (Ca et Zn) dans l'HT, à partir du PP (à 20°C et à 40°C).

Remarque :

La démarche suivante n'a pu être réalisée pour le PET. En effet, les coefficients de diffusion des métaux dans l'HT déterminés expérimentalement, étaient supérieurs aux coefficients de diffusion des métaux D^* livrés par le modèle (I-14). Il fut démontré précédemment que le PET avait été plus sensible au phénomène de sorption lors des essais de migration, de ce fait, la même démarche suivie pour le PP n'aurait pu être utile pour déterminer le taux de surestimation de l'équation (I-14) dans le cas du PET mis en contact avec l'HT.

Chapitre VI : Modélisation de la migration

Les résultats obtenus cette fois par simulation présentent des taux de surestimation pouvant atteindre les **28%**. Cette disparité dans les résultats obtenus est essentiellement liée d'une part au modèle (I-14), et d'une autre à une surévaluation des coefficients de diffusion déterminés expérimentalement. Ainsi, l'effet du phénomène de sorption est encore une fois mis en évidence.

Par ailleurs, cet écart entre valeurs expérimentales et théoriques est logiquement sensé diminuer, si l'on considère que les coefficients de diffusion dépendent de la température dans un seul intervalle de temps.

Cependant, cet écart relativement élevé reste tolérable et la législation européenne sur les matériaux plastiques destinés au contact alimentaire, autorise l'utilisation de ce programme informatique et ce, pour les raisons suivantes :

- Dans une logique réglementaire, le but de surévaluer la migration est de pouvoir mieux évaluer le risque sanitaire du consommateur et de le minimiser.
- Le modèle de Piringer (I-14) pris comme référence par la CEE dans le domaine de la sécurité alimentaire, présente **des taux de surestimation pouvant atteindre 95%** pour des additifs et molécules de taille moyenne, et ce dans le cas des polyoléfines et polyesters. Ces taux restent tout de même admissibles par la CEE ainsi que l'ensemble des personnes actives dans le domaine des emballages alimentaires.
- Cette propriété de surestimation provient d'un ajustement du comportement aux molécules de faible masse molaire ($<100 \text{ g mol}^{-1}$) et de la dépendance de la masse molaire, car le modèle simplifié de Piringer (I-14) ne dépend effectivement que de la masse molaire.

Ainsi, la dernière étape de cette approche de modélisation sera traitée dans le paragraphe suivant et consistera à vérifier la conformité des emballages fabriqués par CEVITAL et destinés respectivement au conditionnement de l'HT et de la margarine.

VI.5.3 Modélisation de la migration dans le cas réel :

La partie suivante sera consacrée à la modélisation du phénomène de migration dans des conditions réelles d'entreposage des deux emballages plastiques : le PET et le PP.

Cet exemple d'application servira à vérifier la conformité des deux emballages à la limite des dates de péremption y figurant. Les résultats obtenus aideront à conclure sur la qualité de chaque emballage et sur leur aptitude à pouvoir contenir les denrées alimentaires grasses produites au niveau de CEVITAL.

Sur la base des résultats des essais de migration et des techniques d'analyse, deux scénarios ont été établis à partir des cas réels de l'HT et de la margarine. La migration spécifique a été calculée pour deux migrants potentiels : **l'acide téréphtalique** pour les bouteilles en **PET**, et le **Tinuvin 232** pour les barquettes en **PP**.

La base de données pour les deux scénarios de migration est donnée dans les tableaux suivants. Le scénario n°1 concerne l'HT conditionnée dans des bouteilles en PET et le scénario n°2 concerne la margarine conditionnée dans des barquettes en PP

Chapitre VI : Modélisation de la migration

Tableau VI.5.3 : Données d'entrées basiques et spécifiques du scénario n°1

| Informations sur le migrant | |
|--------------------------------------------------|---------------------|
| Substance | Acide téréphtalique |
| Formule chimique | $C_8H_6O_4$ |
| Fonction | Monomère |
| Masse molaire ($g\ mol^{-1}$) | 166,13 |
| LMS ($mg\ kg^{-1}$) | 7,5 |
| [C] initiale ($mg\ kg^{-1}$) | 1000 |
| Informations sur le polymère | |
| Polymère | PET |
| Densité ($g\ cm^{-3}$) | 1,4 |
| Epaisseur (μm) | 360 |
| Informations sur l'emballage et l'aliment | |
| Type d'emballage | Bouteilles |
| Aliment | Huile de tournesol |
| Surface de contact (cm^2) | 696 |
| Masse de l'aliment (g) | 920 |
| Volume de l'aliment (cm^3) | 1000 |
| Densité ($g\ cm^{-3}$) | 0,92 |
| Coefficient de partage | K=0,01 |
| Temps de contact | 24 mois à 25°C |

Tableau VI.5.3' : Données d'entrées basiques et spécifiques du scénario n°2

| Informations sur le migrant | |
|--------------------------------------------------|----------------------|
| Substance | Tinuvin 232 © |
| Formule chimique | $C_{20}H_{24}ClN_3O$ |
| Fonction | Stabilisant UV |
| Masse molaire ($g\ mol^{-1}$) | 357,9 |
| LMS ($mg\ kg^{-1}$) | 30 |
| [C] initiale ($mg\ kg^{-1}$) | 5000 |
| Informations sur le polymère | |
| Polymère | PP |
| Densité ($g\ cm^{-3}$) | 0,94 |
| Epaisseur (μm) | 500 |
| Informations sur l'emballage et l'aliment | |
| Type d'emballage | Barquettes |
| Aliment | Margarine |
| Surface de contact (cm^2) | 250 |
| Masse de l'aliment (g) | 400 |
| Densité ($g\ cm^{-3}$) | 0,905 |

Chapitre VI : Modélisation de la migration

Remarque :

Le PET et le PP sont tous deux importés sous forme de granulés et peuvent provenir de plusieurs distributeurs européens de matières plastiques. Les emballages sont fabriqués dans le complexe industriel de CEVITAL à Bejaïa. Les informations sur les deux migrants citées ci-dessus sont des normes standards établies par la CEE et dont il faut tenir compte lors de la mise en œuvre de l'emballage.

Les figures VI.5.3 et VI.5.3' représentent les profils de concentrations du migrant dans l'aliment jusqu'au temps de contact spécifié, pour le PET et le PP.

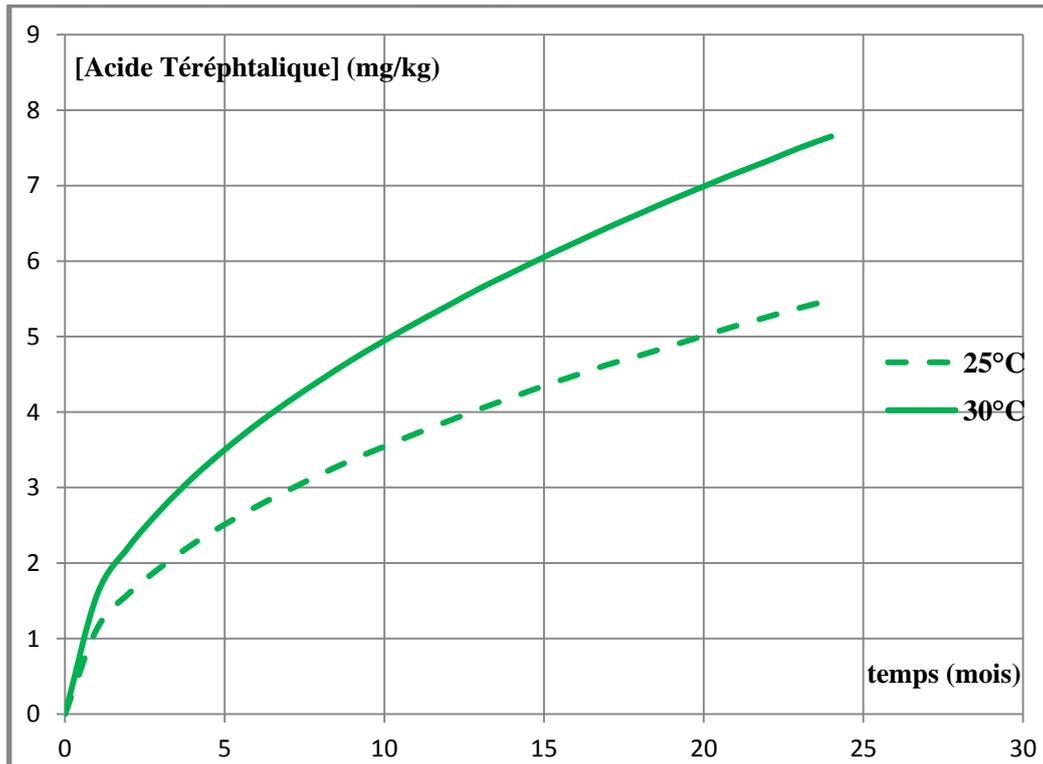


Figure VI.5.3 : Profil de concentration de l'acide téréphtalique dans l'HT.

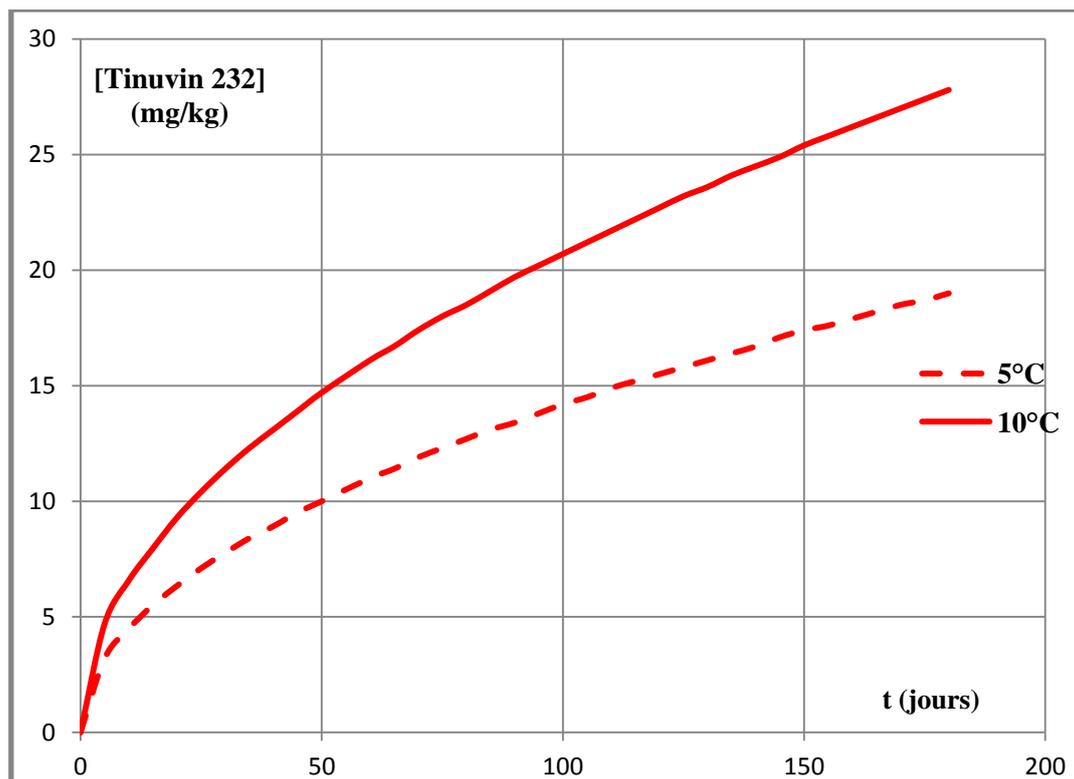


Figure VI.5.3' : Profil de concentration du stabilisant UV dans la margarine.

Les résultats obtenus vont ainsi permettre de vérifier la conformité des deux substances migrantes.

En ce qui concerne l'HT, la concentration de l'acide téréphtalique atteint respectivement 5,05 ppm et 7,04 ppm lorsque la température de stockage passe de 25°C à 30°C au bout de deux ans de conservation. Si l'on retient que la LMS de l'acide téréphtalique est de **7,5 ppm** et que les valeurs des concentrations sont surévaluées avec un **taux $\geq 28\%$** , la date de péremption déterminée par le fabricant (CEVITAL) est dans les normes.

Pour la margarine, la concentration du stabilisant UV est respectivement de 18,7 ppm et 27,3 ppm quand la température de stockage passe de 5°C à de 10°C à la limite du temps de contact spécifié par le fabricant. Au bout de six mois de conservation, la concentration du stabilisant UV reste inférieure à la LMS de ce dernier qui est de **30 ppm**, et ce en prenant en considération la surestimation d'au moins **28%** des résultats obtenus. De ce fait, la limite de consommation de la margarine est également vérifiée.

Par ailleurs, ces résultats démontrent que le coefficient de partage ne joue pas un grand rôle dans la prédiction de la migration. En effet, même en ayant supposé $K=1$ et qui correspond au « *worst-case* » scénario, l'équilibre n'a pas été atteint au bout des dates de péremption des deux produits alimentaires. Ce qui signifie que dans le cas du PET et du PP, les coefficients de diffusion restent les facteurs les plus importants pour la prédiction de la migration.

Enfin, l'importance et la nécessité des tests de conformité par modélisation numérique ont été prouvées. Même si parfois les dates de péremption ne sont pas déterminées « au jour près », il est toujours important de les respecter. Il a clairement été démontré que les concentrations des

Chapitre VI : Modélisation de la migration

migrants étaient à peu près proches des limites de migration spécifique et que le phénomène de migration pouvait encore se produire au delà des dates de péremption.

Puis, si les emballages sont toujours faits avec les mêmes taux usuels de migrants et si les consommateurs font preuve de bon sens quant à l'utilisation de leurs produits alimentaires, l'exposition se fera à moindres risques sur la santé.

VI.6 Conclusion :

Les différentes démarches suivies dans ce chapitre ont permis d'approcher le phénomène de migration dans des conditions réelles d'utilisation. L'outil mathématique utilisé à ces fins, a permis de démontrer la conformité des deux emballages destinés aux corps gras.

Ainsi, la mention « A consommer jusqu'au » figurant sur les deux emballages est bien une date limite de consommation qui prouve bien que toute une démarche réglementaire fut suivie pour pouvoir l'établir. Cette dernière conclusion tient toute son importance en ce qui concerne la sécurité du consommateur algérien. En effet, la protection du consommateur en Algérie repose principalement sur une législation qui prend en compte la loi sur la santé et la loi relative aux règles générales de protection du consommateur. Par l'abrogation de la loi du 17 février 1989, l'état Algérien s'est engagé à faire plus de progrès dans ce sens.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a essentiellement été d'aborder la question des phénomènes d'interaction pouvant avoir lieu entre les constituants des emballages plastiques (de type PET et PP) fabriqués par le groupe CEVITAL, et les denrées alimentaires grasses.

Afin de répondre à un bon nombre d'interrogations et de questionnements quant au conditionnement des corps gras, une approche de modélisation de ces phénomènes a été adoptée. Cette approche numérique s'appuyait sur les résultats d'essais de migration ayant utilisé l'HT comme simulant alimentaire de corps gras, dans des conditions d'exposition de température (20°C et 40°C) et de temps de contact (12 jours). Les résultats obtenus par des méthodes d'analyse ont servi exclusivement à prédire la migration dans des conditions réelles d'utilisation de l'HT et de la margarine et ce, en ayant développé une méthode de calcul. Celle-ci s'est avérée correcte par la suite, grâce à un certain nombre d'hypothèses sur l'utilisation des modèles de Fick.

A ce stade là, il a été admis que :

- Deux phénomènes d'interactions se produisaient au contact des polymères avec l'HT : les phénomènes de sorption et de migration.
- Ces mêmes phénomènes étaient favorisés par une augmentation de température et dépendaient de la nature des polymères.
- Le PET était plus sensible au phénomène de sorption du fait de son « apolarité » et de l'affinité qu'il présentait pour l'HT.
- Les phénomènes se produisant dans les éprouvettes en PP étaient à l'origine d'un changement de température de transition vitreuse, et d'une modification de la structure du polymère. Ainsi, ces effets ont intensifié les phénomènes de sorption et de migration.
- La composition riche en acides gras de l'HT pourrait être une autre cause probable du phénomène de sorption qui s'est opéré dans les deux types d'emballages.

De ce fait, on comprend mieux les utilisations distinctes de ces deux emballages.

- Les barquettes en PP doivent être conservées au frais, pour réduire les effets liés à la transition vitreuse du polymère, si ce dernier est de conformation isotactique. Sous peine de rompre l'équilibre mécanique de l'emballage, l'HT ne peut être contenue dans ce dernier, à cause de sa légèreté et de leurs masses volumiques relativement proches (0.94 g cm^{-3} pour le PP et $0.91\text{-}0.93 \text{ g cm}^{-3}$ pour l'HT).
- L'HT a toujours été conditionnée dans des bouteilles en PET. Le PET reste l'alternative par excellence au verre en termes de transparence, de résistance thermique et mécanique, et de cout. Son affinité pour l'HT n'a pas été justifiée de manière générale, mais rien n'indique que ces effets ne peuvent s'accroître en fonction des conditions de stockage.

Il est de ce fait conseillé de conserver l'HT après ouverture, à température ambiante ou au réfrigérateur et à l'abri de la lumière et de l'humidité de préférence.

Par ailleurs, cette étude a permis de montrer la complexité à mieux cerner les phénomènes migratoires lorsque l'HT est utilisée comme simulant alimentaire. Plusieurs auteurs révèlent que ce cas de figure se produit de manière similaire mais plus accrue en présence de l'HO. Ils stipulent de manière infondée, que ceci serait lié à la teneur en acides gras monoinsaturés plus importante dans l'HO que dans l'HT (71% contre 22,5%), et ce qui serait une cause probable de son conditionnement dans des bouteilles en verre.

A l'heure actuelle, l'influence de la matière grasse a été remise en cause et plusieurs travaux concernant son rôle à activer les phénomènes de migration dans le cas des emballages plastiques sont en cours.

Enfin, la modélisation séparée de la migration pour chaque emballage a permis de vérifier la conformité des deux emballages et de s'apercevoir que les LMS n'avaient pas été dépassées à la limite des dates de péremption de l'HT et de la margarine.

Sur un plan analytique, nous pensons qu'il serait intéressant de poursuivre cette étude, pour mieux approcher le phénomène de sorption et développer les modèles mathématiques existants de manière distincte et beaucoup plus poussée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFSSA, 2006, « Evaluation sanitaire des matériaux en PET recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson ».

Ailam C., Juillet 2011, « Interactions contenants-contenus: cas des emballages destinés aux corps gras », Mémoire de fin d'études en Génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Aizenshtein E., 2010, « Polyéthylène téréphtalate ».

Alfrey T. Jr. et al., 1996, "Diffusion in glassy polymers", Journal of Polymer Science: part C, Vol 12, 249-261.

Atek D., Juin 2010, « Etude des interactions contenants/contenus dans le cas du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée », Thèse de doctorat en Génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Arnaud P., 2009, « Chapitre complémentaire de la 18^{ème} édition du cours de chimie organique ».

Bach Campa C., Novembre 2001, « Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en PET vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Baner L. et al., 1994, "The estimation of migration", Plastics for Packaging Food, Symposium, Genève, 10-11 Mai.

Beauchesne Z. et al. 2008, « Emballage alimentaire: enjeux et opportunités ».

Belhaneche N. et al., Mars 2010, "Kinetic Study of the Specific Migration of an Organotin Stabilizer from Rigid PVC into Food Simulants by FTIR Spectroscopy", International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Laboratoire des Matériaux Organiques, Université Saad Dahleb – Blida, Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger

Bouabdallah Y., Juillet 2010, « Interactions contenants-contenus : cas des emballages destinés aux corps gras », Mémoire de fin d'études en Génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Chomon P., 1992, "L'emballage souple dans l'agroalimentaire", édité par Emballages magazine

Claudine D., 2006, « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation », www.hiq.linde-gaz.fr .

Crank J., 1975 « The Mathematics of Diffusion » Second edition, 45-53.

Deye M., 2010, « Quand le plastique redevient plastique ».

DGCCRF : Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes, Juin 2012; « Etiquetages des denrées alimentaires », <http://www.economie.gouv.fr/dgccrf/Etiquetage-des-denrees-alimentaires>

Di Benedetto D., 2010, « Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible », Techniques de l'ingénieur, P 2 795v2.

Dimitrion R., 1996, « Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement: emballage et environnement ».

Document « Emballages alimentaires et sécurité du consommateur », 1998, INRA.

Document CEVITAL, 2008.

Document SUEZ Environnement, 2010, « Recyclage de l'environnement », www.suez-environnement.fr

Document « l'huile de tournesol: Un partenaire de notre alimentation quotidienne », 2002, Industrie des semences de plantes oléoprotéagineuses, Paris – France, <http://www.amsol.asso.fr/index.html>

Document “un aperçu du polypropylène”, 1995, The University of Southern Mississippi; Department of Polymer Science, 1995-1996 <http://www.usm.edu/>

Document OMS/FAO, 2012 « Codex Alimentaire: graisses, huiles et produits dérivés ».

Documents de la CEE, 2008, « Norme générale pour l'étiquetage des denrées alimentaires préemballées ».

Dossier CTAC (Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation) ,2009 « Guide de l'emballage alimentaire ».

Dossier Enseignant, Cap Sciences, 2006« Différents types de matières plastiques ».

Durier A-L., Février 2008, “Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères », Thèse de doctorat, Université Paris-tech.

Duval C., 2004, Dossier « Polypropylènes », Techniques de l'Ingénieur.

Fayolle B., 2005, Dossier « Vieillissement physique des matériaux polymères », Techniques de l'Ingénieur.

Feigenbaum A, 1998, « Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives », l'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2eme édition, BUREAU G. et MULTON J.L, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, 71-103.

Fleisch T., 2004, « La spectroscopie à transformée de fourrier. Support de cours de physique », Université de Montréal.

- Floreal D., 2004**, « La spectroscopie d'absorption atomique », Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques
- Fraisse F., 2005**, « Etude du recyclage de mélanges PET/PC en vue de définir un procédé respectueux de l'environnement pour l'utilisation de profilés dans le bâtiment ».
- Gardette J.L., 1998** « Caractérisation des polymères par spectroscopie atomique. Techniques de l'ingénieur », 1-17
- Gillet S., 2008**, « Les Phénomènes de migration »,
- Gontard N., 1999**, « Les différents types d'emballages. Matériaux et propriétés ».
- Guiranldeq P., 2010**, « Diffusion dans les métaux », Ecole Centrale de Lyon, 2-3.
- Hamdani M. et al., Janvier 2009**, « Prediction of worst case migration from packaging to food using mathematical models », Food additives and contaminants.
- Howdeshell K.L. et al., 2003**, « Bisphenol A is released from used polycarbonate animal cages into water at room temperature », Environmental Health Perspectives 111(9): 1180-87
- J. Philibert et al., 2002**, « Métallurgie, du minerai au matériau », Dunod, 2002 (ISBN 2-10-006313-8), p. 398-437
- Lafont R., 2005**, « Méthodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules », Université Pierre et Marie Curie, France.
- LNE, 2012**, « Laboratoire national de métrologie et d'essais » : Veille et Assistance sur la Sécurité Sanitaire des Matériaux et Emballages au contact des aliments », « Outils d'assistance à la mise en conformité et textes réglementaires », <http://www.contactalimentaire.com/>
- Maria F. POC et al., 2009**, « A Critical Survey of Predictive Mathematical Models for Migration from Packaging », 1-16.
- Melouet A-G et al., Septembre 2009**, « Maitriser ensemble l'emballage alimentaire ».
- Nait Ali-Kako L., Avril 2008**, « Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation », Thèse de doctorat en Science des matériaux- Université de Montpellier.
- Pennarun P.Y., Octobre 2001**, « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », Thèse de doctorat en chimie, Université de Reims Champagne – Ardenne.
- Peter J.T. Morris, 2005**, « Polymer pioneers », Chemical Heritage Foundation, p-76
- Piringer O.G., 1994**, « Evaluation of plastics for food packaging. Food additives and contaminants » Vol.11, N°, 221-230

R. Mazon, 2012, « Déchets : la France placée sous surveillance par la Commission sur sa politique des déchets d'emballages », la gazette des communes

Reyene M., 2002, « Aspect technico-économique de l'utilisation des emballages ».

Reynir et al, 2010, « Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification", Applied Geochemistry 25(7), 1030-1046.

Riquet A.M., 2008, « Emballages alimentaires et sécurité du consommateur », INRA

Roberston G.L, 2005, « Food packaging : Principles and Practice" Second Edition

Roberston G.L., 2005 l'encyclopédie libre, « La Polymérisation ».

Roberston G.L., 2005 l'encyclopédie libre, « le Polypropylène ».

Roberston G.L., 2005 l'encyclopédie libre, « Margarine et composition »
<http://fr.wikipedia.org/wiki/Margarine>

Sauvegrain P., 2010 « Exigences réglementaires des matériaux et objets au contact des aliments », Paris.

Siddaramaiah Mallu P., 1998, « Sorption and Diffusion of Aldehydes and Ketones Through Castor Oil-Based Interpenetrating Polymers", Journal of Applied Polymer Science, 1998, Vol.67, 2047-2055.

Simoneau C., 2010, « Applicability of generally recognized diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU Directive 2002/72/EC, 6-14.

Siret C., 2002, « Les composants chimiques des produits alimentaires », Techniques de l'Ingénieur, 1-19.

Vouyovitch Van Schoors L., 2007, « Vieillissement hydrolytique des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate) - État de l'art ».

Zeddami C., Juin 2012, « Etude de la migration d'un stabilisant thermique du PVC souple et rigide et de deux antioxydants phénoliques du polystyrène dans des simulants liquides alimentaires », Thèse de doctorat en Génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

ANNEXES

Annexe A : Techniques d'analyse

A.1 La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) :

La spectrométrie atomique est une technique qui étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre. Elle sert à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon donné à l'état de trace (mg g^{-1}), et permet ainsi la mise en évidence du phénomène de migration spécifique de différents additifs (Ailam C., 2011).

I. Principe :

Un atome à son état fondamental (E_0) peut passer à son état excité (E_1) en fournissant un quantum d'énergie au moyen d'un photon. Cet atome voit donc son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite à une autre. Cette différence d'énergie de l'atome entre son état fondamental et son état excité, est exprimée comme suit (Ailam C., 2011) et (Floreal D., 2004) :

$$|E_1 - E_0| = h\nu \quad (\text{I-18})$$

Avec :

h : constante de Planck $6,6260755 \cdot 10^{-34}$ (J.s)

ν : fréquence de l'onde lumineuse (s^{-1})

La spectrométrie d'absorption atomique se base sur le fait que l'échantillon soit à l'état gazeux, et que l'absorbance obéisse à une loi similaire à la loi de *Beer-Lambert* pour un rayonnement monochromatique (Ailam C., 2011).

Loi de Beer-Lambert : « l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire a , à la longueur du trajet optique b et à la concentration molaire C » (Floreal D., 2004)

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = abC = -\log(T) \quad (\text{I-19})$$

Avec

I_0 : intensité initiale de la source lumineuse

I : intensité après absorption par les atomes

$\frac{I}{I_0} = T$: Transmittance de la solution

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ

a : Coefficient d'absorbance molaire ($\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

b : Longueur du trajet optique dans la solution traversée (cm)

C : concentration molaire de la solution (mol L^{-1})

II. Appareillage :

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source lumineuse, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition (Ailam C., 2011) et (Floreal D., 2004).

➤ **Source lumineuse**

Elle sert à produire une radiation lumineuse à une longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser. On utilise généralement comme source de radiation, une lampe à cathode creuse (Floreal D., 200 et (Gardette J.L., 1998).

➤ **La lampe à cathode creuse**

Elle est constituée d'une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel (de 100 à 400 volts) entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare (argon ou néon) se trouvant à l'intérieur de l'ampoule, est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse (Floreal D., 2004).

➤ **La flamme-atomisation**

La flamme représente un type d'atomiseur, qui lui représente la cellule d'absorption. Elle permet de nébuliser la solution à analyser grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution, entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent (Ailam C., 2011) et (Gardette J.L., 1998).

➤ **Monochromateur**

Il permet d'éliminer toute sorte de lumière ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille (Floreal D., 2004).

➤ **Détecteur**

Il est situé à la sortie de l'appareil et permet de mesurer l'intensité lumineuse nécessaire au calcul des absorbances (Floreal D., 2004).

La figure ci-dessous illustre le schéma de principe d'un spectromètre à absorption atomique.

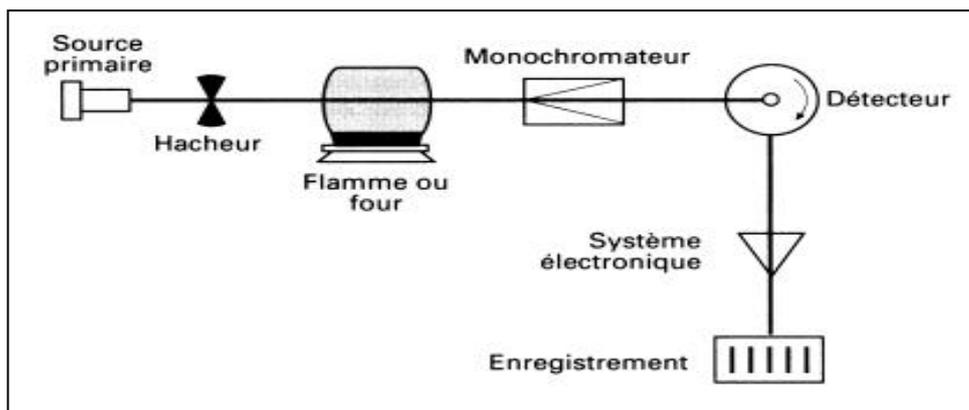


Figure A.1.II : Schéma de base d'un spectromètre à absorption atomique (Ailam C., 2011).

A.2 La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en anglais *Fourier transform infrared spectroscopy*- FTIR) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Elle se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et ce, en phase solide, liquide ou gazeuse. Ainsi, elle permet de détecter les vibrations des liaisons chimiques du matériau et d'en analyser les fonctions chimiques présentes. Grâce à cette propriété, elle peut nous renseigner sur la structure et nature des molécules, les groupements fonctionnels, mais aussi les différentes interactions qui ont lieu (Ailam C., 2011) et (LAFONT R., 2005).

I. Principe :

Lorsque l'énergie apportée par un faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité de lumière réfléchi ou transmise diminuera. Le domaine infrarouge correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Aussi, il existe deux types de vibrations (Fleisch T., 2004) :

- Vibration d'élongation : correspond à l'étirement de la liaison A-B
- Vibration de déformation (flexion): correspond à la variation d'un angle de valence

II Appareillage :

Ce spectrophotomètre est basé sur interféromètre Michelson. Son utilisation nécessite de savoir qu'il comporte (Ailam C., 2011) et (Fleisch T., 2004):

- Une **source IR** émettant un rayonnement poly chromatique allant de 7800cm^{-1} à 350cm^{-1}
- Un **dispositif optique** qui décompose le spectre du rayonnement incident, l'ensemble des fréquences étant envoyé sur l'échantillon.
- Un **compartiment** pour l'échantillon qui reçoit donc l'ensemble des longueurs d'onde λ simultanément mais ne les transmet pas de la même façon.
- Un **capteur** qui enregistre la superposition des signaux transmis et génère un signal résultant qui n'est pas directement informatif.

Puis, le signal collecté par le spectrophotomètre est ensuite converti en spectre d'absorption par un traitement mathématique, qu'est la transformée de Fourier.

Dans cette technique, c'est le nombre d'onde $\frac{1}{\lambda}$ (cm) qui est utilisé, plutôt que la fréquence ou la longueur d'onde (Ailam C., 2011).

La figure ci-dessous illustre le schéma de base d'un interféromètre Michelson

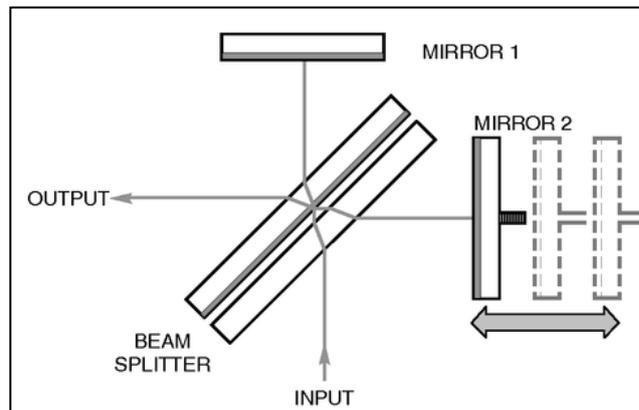


Figure A.2.II : Interféromètre de Michelson (Ailam C., 2011).

A.3 La spectroscopie Ultraviolet-visible :

La spectroscopie UV-visible est une technique de spectroscopie qui met en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'UV-visible compris entre 190nm et 1100nm. Le domaine UV étant compris entre 190nm et 400nm, et celui du visible début à 400nm.

Lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les substances analysées le plus souvent en solution et rarement à l'état solide, subissent une ou plusieurs transitions électroniques (Bouabdallah Y., 2010) et (Di Benedetto D., 2010).

Par ailleurs, cette technique qui est complémentaire à la spectroscopie de fluorescence, permet de mesurer l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé (Bouabdallah Y., 2010).

De ce fait, le principe de mesure suit une loi de **Beer-Lambert** (I-17)

La figure représente le schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau

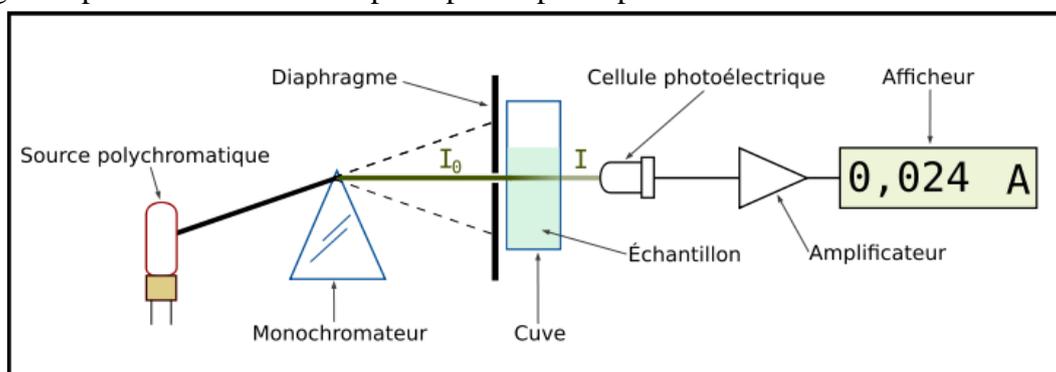


Figure A.3 : Schéma de principe de l'UV-visible (Di Benedetto D., 2010).

Annexe B : Méthodes de détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'HT

B.1 Détermination de l'indice de peroxyde I_P

La détermination de l'indice de peroxyde (I_P) est effectuée selon la norme ISO 3960.

I. Réactifs utilisés :

- Chloroforme ;
- Acide acétique cristallisable ;
- Iodure de potassium, solution aqueuse saturée ;
- Thiosulfate de sodium, solution titrée 0,01 N ;
- Empois d'amidon, solution à 0,5 g L⁻¹.

II. Mode opératoire :

Peser une prise d'essai de 2 g de corps gras dans un ballon à col rodé ; ajouter 10 mL de chloroforme. Dissoudre la prise d'essai en agitant ; ajouter 15 ml d'acide acétique cristallisable, puis 1 mL de solution d'iodure de sodium fraîchement préparée. Boucher le ballon, l'agiter durant 1 minute, puis laisser à l'abri de la lumière pendant 5 min.

Ajouter 75 mL d'eau distillée. En agitant vigoureusement et en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur coloré, titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,01N. Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice de peroxyde I_P est calculé selon la relation suivante : $I_P = T \frac{V-V_0}{P}$

Avec :

I_P : Indice de peroxyde.

V : Volume de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai, (mL)

V₀ : Volume de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai à blanc, (mL)

P : prise d'essai, (g)

T : normalité la solution titrée de thiosulfate de sodium.

B.2 Détermination de l'indice d'acide I_A

La détermination de l'indice d'acide (I_A) est effectuée selon la norme ISO-660.

I. Réactifs utilisés :

- Ethanol 95% ;
- Solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium à 0,1N ;
- Phénolphtaléine.

II. Mode opératoire :

Préparer dans un Erlenmeyer une solution de 75 mL d'alcool neutralisée (éthanol+quelques gouttes de phénolphtaléine qui est un indicateur coloré, titrer le NaOH jusqu'à apparition d'une coloration rose). Ajouter 10 g de l'huile à analyser, qu'on fait dissoudre en portant sur une plaque chauffante, puis procéder à un deuxième titrage des AGL par NaOH à 0.1N jusqu'à apparition de la couleur rose persistante (10 secondes) et noter la chute de la burette.

L'indice d'acidité I_A est calculé selon la relation suivante : $I_A = \frac{56.1 * V * C}{P}$

Avec:

I_A : indice d'acide.

V : volume en ml de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée, (mL)

C : Concentration de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée, (mol L⁻¹)

P : prise d'essai, (g)

Annexe C : Calculs divers

C.1 Evolution de la masse des éprouvettes mises en contact avec l'HT:

a) Cas du PET : (Bouabdallah Y., 2010)

| | | | | | | |
|--------------|------|---------|---------|---------|--------|---------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| m (g) à 20°C | 0,15 | 0,192 | 0,17775 | 0,1755 | 0,1755 | 0,1725 |
| m (g) à 40°C | 0,15 | 0,22125 | 0,216 | 0,20625 | 0,2055 | 0,20505 |

| | | | | | |
|--------------|---------|---------|--------|---------|-------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| m (g) à 20°C | 0,17205 | 0,1719 | 0,1716 | 0,17145 | 0,168 |
| m (g) à 40°C | 0,20475 | 0,19575 | 0,195 | 0,1935 | 0,192 |

b) Cas du PP : (Ailam C., 2011)

| | | | | | | |
|--------------|--------|------------|------------|-----------|------------|-----------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| m (g) à 20°C | 0,1376 | 0,15147008 | 0,15923072 | 0,1452368 | 0,15336896 | 0,1454432 |
| m (g) à 40°C | 0,1376 | 0,174752 | 0,200896 | 0,198144 | 0,196768 | 0,183008 |

| | | | | | |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| m (g) à 20°C | 0,15056192 | 0,16455584 | 0,15317632 | 0,15744192 | 0,1691792 |
| m (g) à 40°C | 0,181632 | 0,17888 | 0,20776224 | 0,20512032 | 0,19964384 |

- A partir du Tableau V.4.1, plus de valeurs ont pu être déterminées, et ce pour chaque jour.

C.2 Teneurs des métaux dans les polymères mis en contact avec l'HT à 20°C et 40°C

I. Teneur des métaux dans le PET mis en contact avec l'HT à 20°C :

| | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|--------|--------|--------|-------|--------|------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| [Ca] (ppm) | 0,74 | 9,41 | 7,61 | 6,11 | 4,98 | 4,147 | 3,63 | 3,44 | 3,57 | 4,02 | 4,8 |
| [Zn] (ppm) | 2,2 | 1,82 | 1,72 | 1,67 | 1,71 | 1,7119 | 1,7136 | 1,7153 | 1,717 | 1,7187 | 1,72 |

II. Teneur des métaux dans le PET mis en contact avec l'HT à 40°C :

| | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|--------|--------|------|--------|--------|--------|--------|-------|-----|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| [Ca] (ppm) | 0,74 | 3,75 | 4,78 | 6,24 | 6,42 | 9,17 | 10,64 | 12,1 | 13,56 | 15,03 | 17 |
| [Zn] (ppm) | 2,2 | 1,95 | 1,9093 | 1,9104 | 1,93 | 1,9984 | 2,0649 | 2,1328 | 2,1919 | 2,2 | 2,2 |

III. Teneur des métaux dans le PP mis en contact avec l'HT à 20°C :

| | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| [Ca] (ppm) | 0,86 | 0,64 | 0,57 | 0,52 | 0,496 | 0,5 | 0,53 | 0,58 | 0,66 | 0,76 | 0,89 |
| [Zn] (ppm) | 2,5 | 2,05 | 1,86 | 1,68 | 1,49 | 1,16 | 1,11 | 0,93 | 0,74 | 0,55 | 0,36 |

IV. Teneur des métaux dans le PP mis en contact avec l'HT à 40°C :

| | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| [Ca] (ppm) | 0,86 | 2,097 | 2,55 | 2,89 | 3,12 | 3,24 | 3,25 | 3,15 | 2,93 | 2,61 | 2,18 |
| [Zn] (ppm) | 2,5 | 1,98 | 1,76 | 1,57 | 1,41 | 1,28 | 1,17 | 1,096 | 1,046 | 1,025 | 1,031 |

C.3 Calcul de la quantité de masse dans HT et $\ln \frac{m^\infty - m_0}{m^\infty} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ à 20°C et 40°C :

Les résultats de la méthode de calcul développée dans le chapitre VI sont donnés dans ce qui suit. D'autres résultats numériques relatifs au modèle (I-8) sont également donnés.

a) Cas des éprouvettes en PET mis en contact avec l'HT :

I. Quantité des métaux dans l'HT à 20°C :

| | | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| (Ca) (mg) | 0,37426 | 0,35391 | 0,35936 | 0,36272 | 0,36510 | 0,36700 |
| Zn (mg) | 0,15235 | 0,15041 | 0,15264 | 0,15269 | 0,15271 | 0,15277 |

| | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| (Ca) (mg) | 0,36809 | 0,36849 | 0,36824 | 0,36732 | 0,36591 |
| Zn (mg) | 0,15277 | 0,15277 | 0,15278 | 0,15278 | 0,15284 |

Calcul de $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (modèle I-8) :

| | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Temps (seconde) | 0 | 172800 | 259200 | 345600 | 432000 | 518400 |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Ca) | -5,4449064 | -2,6426374 | -2,9322721 | -3,1647636 | -3,3694971 | -3,5700673 |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Zn) | -3,4753887 | -3,0733427 | -3,5525812 | -3,5669405 | -3,5713557 | -3,5876678 |

| | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Temps (seconde) | 604800 | 691200 | 777600 | 864000 | 950400 |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Ca) | -3,7060593 | -3,7607933 | -3,7253802 | -3,6073354 | -3,4500933 |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Zn) | -3,5893057 | -3,5891850 | -3,5899499 | -3,5898333 | -3,6096288 |

II. Quantité des métaux dans l'HT à 40°C :

| | | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| (Ca) (mg) | 0,37426 | 0,36563 | 0,36320 | 0,36014 | 0,35976 | 0,35302 |
| Zn (mg) | 0,15235 | 0,15113 | 0,15136 | 0,15158 | 0,15155 | 0,15139 |

| | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| (Ca) (mg) | 0,34945 | 0,34717 | 0,34386 | 0,34069 | 0,33642 |
| Zn (mg) | 0,15124 | 0,15123 | 0,15118 | 0,15120 | 0,15121 |

Calcul de $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (modèle I-8) :

| | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Temps (seconde) | 0 | 172800 | 259200 | 345600 | 432000 | 518400 |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Ca) | - | - | - | - | - | - |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Zn) | -3,4753887 | -3,2049866 | -3,250450 | -3,2964398 | -3,2898202 | -3,2569162 |

| | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Temps (seconde) | 604800 | 691200 | 777600 | 864000 | 950400 |
| $\ln \frac{m\alpha - m_0}{m\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Ca) | - | - | - | - | - |
| $\ln \frac{m\alpha - m_0}{m\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Zn) | -3,2253954 | -3,2237410 | -3,2144134 | -3,2184783 | -3,2203740 |

b) Cas des éprouvettes en PP mises en contact avec l'HT :

I. Quantité des métaux dans HT à 20°C :

| | | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| (Ca) (mg) | 0,37426 | 0,37451 | 0,37459 | 0,37477 | 0,37476 | 0,37480 |
| Zn (mg) | 0,15235 | 0,15275 | 0,15293 | 0,15355 | 0,15374 | 0,15446 |

| | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| (Ca) (mg) | 0,37472 | 0,37453 | 0,37446 | 0,37424 | 0,37387 |
| Zn (mg) | 0,15447 | 0,15464 | 0,15512 | 0,15544 | 0,15575 |

Calcul de $\ln \frac{m\alpha - m_0}{m\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (modèle I-8) :

| | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Temps (seconde) | 0 | 172800 | 259200 | 345600 | 432000 | 518400 |
| $\ln \frac{m\alpha - m_0}{m\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Ca) | -5,378064 | -5,5797289 | -5,6464423 | -5,8328866 | -5,8255591 | -5,8713468 |
| $\ln \frac{m\alpha - m_0}{m\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Zn) | -3,4349082 | -3,5384129 | -3,5862572 | -3,7825187 | -3,8490404 | -4,157922 |

| | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Temps (seconde) | 604800 | 691200 | 777600 | 864000 | 950400 |
| $\ln \frac{m\alpha - m_0}{m\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Ca) | -5,7770106 | -5,5955370 | -5,5372219 | -5,3668734 | -5,1349982 |
| $\ln \frac{m\alpha - m_0}{m\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Zn) | -4,1675817 | -4,2575975 | -4,5658188 | -4,8448444 | -5,2143511 |

II. Quantité des métaux dans HT à 40°C :

| | | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| (Ca) (mg) | 0,37426 | 0,37128 | 0,36953 | 0,36880 | 0,36831 | 0,36826 |
| Zn (mg) | 0,15235 | 0,15233 | 0,15224 | 0,15275 | 0,15315 | 0,15367 |

| | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| (Ca) (mg) | 0,36819 | 0,36801 | 0,36837 | 0,36925 | 0,37045 |
| Zn (mg) | 0,15393 | 0,15413 | 0,15419 | 0,15420 | 0,15420 |

Calcul de $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (modèle I-8) :

| | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Temps (seconde) | 0 | 172800 | 259200 | 345600 | 432000 | 518400 |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Ca) | -5,378064 | -4,2408972 | -3,904937 | -3,7933626 | -3,7235848 | -3,7170293 |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Zn) | -3,4344189 | -3,4290381 | -3,407155 | -3,5365704 | -3,6523518 | -3,8238949 |

| | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------|-------------|-----------|------------|------------|------------|
| Temps (jour) | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Temps (seconde) | 604800 | 691200 | 777600 | 864000 | 950400 |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Ca) | -3,70786467 | - | - | - | - |
| $\ln \frac{m^\alpha - m_0}{m^\alpha} - \ln \frac{8}{\pi^2}$ (Zn) | -3,92284736 | -4,004823 | -4,0310581 | -4,0348328 | -4,0371999 |

C.4 Exemple d'application :

- Prenons le cas du Ca qui se trouve dans le PET à 20°C pour le calcul de la masse du

Ca dans HT le 2^{ème} jour $m_{Ca,20^\circ C}^{HT}$ (t = 2j) :

$$C_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 0j) = 0,74 \text{ mg/kg} \rightarrow m_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 0j) = C_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 0j) * m_{PET} (t = 0j)$$

$$m_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 0j) = 0,74 * 0,15 * 10^{-3} = 0,111 * 10^{-3} \text{ mg}$$

$$C_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 2j) = 9,41 \text{ mg/kg} \rightarrow m_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 2j) = C_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 2j) * m_{PET} (t = 2j)$$

$$m_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 2j) = 9,41 * 0,192 * 10^{-3} = 1,8063 * 10^{-3} \text{ mg}$$

La quantité de Ca à 20°C migrée ou sorbée :

$$m_{Ca,20^\circ C} (t = 2j) = m_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 0j) - m_{Ca,20^\circ C}^{PET} (t = 2j) = (0,111 - 1,8063) * 10^{-3}$$

$$m_{Ca,20^\circ C} (t = 2j) = - 0,0016957 \text{ mg} < 0 \text{ (sorption)}$$

La quantité de Ca dans l'huile à 20°C:

$$m_{\text{Ca},20^{\circ}\text{C}}^{\text{HT}}(t = 2\text{j}) = m_{\text{Ca},20^{\circ}\text{C}}^{\text{HT}}(t = 0\text{j}) + 12 * m_{\text{Ca},20^{\circ}\text{C}}(t = 2\text{j}) = 0,374256 + 12 * (-0,0016957)$$

$$m_{\text{Ca},20^{\circ}\text{C}}^{\text{HT}}(t = 2\text{j}) = 0,1521187 \text{ mg.}$$

Avec :

$$m_{\text{Ca},20^{\circ}\text{C}}^{\text{HT}}(t = 0\text{j}) = C_{\text{Ca},20^{\circ}\text{C}}^{\text{HT}}(t = 0\text{j}) * \rho^{\text{HT}} * V^{\text{HT}} = 3,39 * 0,92 * 10^{-3} * 120 = 0,374256 \text{ mg}$$

La même démarche est suivie pour le calcul des quantités en Ca et en Zn dans l'HT pour chaque jour, à 20°C puis à 40°C