

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



Ecole Nationale Polytechnique

Département du génie de l'environnement

Projet de Fin d'Etudes

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

Présenté par : **Mr. ABED Khaled**

Thème :

**Interactions contenant-contenu : cas des emballages destinés au
conditionnement de l'huile de tournesol et de la margarine**

Soutenu le 16/06/2015 devant le jury suivant :

Président de jury : Mr R.KERBACHI, Pr, ENP

Examineurs : Mr A.CHERGUI, MCA, ENP

Melle D.IKERMOUD, Doctorante, ENP

Promoteurs : Mr H.BALOUL, MAA, Université Bumerdes

Mme N.BELHANECHÉ, Pr, ENP

Invités : Mr B.TIDJET, Ingénieur CEVITAL BEJAIA

Mr M.ALIM, Attaché de recherches, CDTA

Promotion juin 2015

Ecole Nationale Polytechnique (ENP)

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

ملخص

يهدف هذا العمل على دراسة طبيعة مختلف التفاعلات الممكنة الحدوث بين القناني المصنوعة من البولي إيثيلين تيريفثالات (PET) والعبوات من البولي بروبيلين (PP) مع زيت الزيتون ونبين أثر درجة الحرارة على التفاعل. أجريت تجارب الهجرة مع التحريك في درجة حرارة 20 و 40 درجة مئوية , في وسط محاكاة المتمثل في زيت الزيتون. تم تحليل ظاهرة الهجرة على أساس دراسة أولية , معتمدة على تغير كتلة عينات PET و PP هذا بالإضافة إلى الأساليب التحليلية بإستعمال : التحليل الطيفي الذري , تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و المجهر الإلكتروني الماسح.

كلمات مفتاحية: PET, PP, الهجرة , الإمتصاص , مغلفات غذائية , زيت الزيتون.

Résumé

Ce présent travail consiste à étudier les interactions susceptibles d'avoir lieu dans le cas des bouteilles plastique, à base de polyéthylène téréphtalate (PET) et barquettes en polypropylène (PP) destinées respectivement au conditionnement de l'huile et de la margarine.

Pour cela des essais de migration ont été réaliser à deux températures (20°C et 40°C) tout en utilisant comme milieu simulateur l'huile d'olive.

Les phénomènes d'interactions ont été étudiés en se basant sur le taux de variation de masse des pastilles de PET et PP, ainsi qu'a l'aide des techniques physico-chimiques à savoir : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés : PET, PP, migration, sorption, emballages alimentaire, huile d'olive, SAA,IRTF,MEB.

Abstract

This work aims to study the different types of interactions that can occur between the bottles made out of polyethylene terephthalate (PET) and containers in polypropylene (PP) with olive oil and determined the effect of temperature on these interactions.

Migration tests are performed at 20 and 40 ° C with agitation in a simulator environment (olive oil).

The migration phenomenon is studied based on a preliminary analysis based on the change in mass of the test pieces of PET and PP. This, in addition to analytical methods namely: atomic absorption spectrometry (AAS), infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: PET, PP, migration, absorption, food packaging, olive oil ,AAS,FTIR,SEM.



DÉDICACES

Je dédie ce travail avec ma grande gratitude et ma profonde affection

A mes très chers parents, à qui je ne pourrais jamais assez exprimer mon éternel amour, mon respect et ma gratitude.

Pour votre amour, vos sacrifices, votre patience et votre tendresse, pour votre aide précieuse, vos conseils et vos encouragements,

Que dieu le tout puissant vous garde pour nous.

A ma petite sœur ;

A mes amis;

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



Khaled



REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je remercie en premier lieu mes parents pour leur soutien et encouragement durant mon parcours éducatif.

Je remercie Mme BELHANECHÉ et Mr BALOUL pour leurs aides et leurs précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire et l'intérêt qu'ils ont toujours témoigné à l'égard de mon travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

A Mr KERBACHI qui en présidant le jury me fait un très grand honneur étant donné l'estime que je lui porte.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail : Mr CHERGUI, Maître de conférences à l'ENP et Melle IKERMOUD, doctorante à l'ENP.

Je remercie aussi Mr. M. ALIM, Attaché de Recherches au CDTA qui m'a autorisé à accéder au laboratoire où j'ai effectué l'analyse par le MEB.

Je remercie Madame S. BELHOUSSE attaché de recherche au CRNA de m'avoir donné l'occasion de faire des analyses par spectroscopie IRTF, ainsi que Madame L.GUERFI laborantine à l'ONEDD pour m'avoir effectué des analyses par la SAA au sien de leur centre. Je remercie Mr TIDJET de CEVITAL BEJAIA d'avoir accepté notre invitation.

Je remercie tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, Trouvez ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Et enfin j'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille et tous mes amis qui m'ont été d'une grande d'aide durant les années passées à l'école.

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralités sur les emballages plastiques alimentaires et les corps gras

I.1.Emballages alimentaires.....3

I.1.1.Introduction.....3

I.1.2. Emballage plastique.....4

I.1.2.1.Classification.....4

I.1.2.2.Nomenclature et champ d'application.....5

I.1.2.3.Additifs et adjuvants des matières plastiques.....7

I.1.3.Propriétés apportées par les matières plastiques dans la fonction emballage.....8

I.1.4.Emballage et environnement.....8

I.1.4.1. Dégradation.....9

I.2. Corps gras.....9

I.2.1.Définition.....9

I.2.2. Paramètres physico-chimiques des corps gras.....10

I.2.3.1.Définition.....10

I.2.3.Huile d'olive.....10

I.2.3.2.Composition chimique et caractéristiques.....11

Chapitre II : Les interactions contenants/contenus dans les emballages alimentaires

II.1.Introduction.....13

II.2.Migration.....13

II.3.Sorption.....14

II.4.Perméation.....14

II.5.Facteurs d'influences sur la migration.....14

II.5.1. La nature du matériau d'emballage.....15

II.5.2. La nature de l'aliment emballé.....15

II.5.4. Influence de l'agitation15

II.5.3.Les conditions de contact et de conservation.....	15
II.6. Sources de contamination des produits alimentaires.....	15
II.7.Conséquences des transferts de masse.....	16
II.7.1.Conséquence sur le produits alimentaires.....	16
II.7.2.Conséquences sur les matériaux polymères.....	16

Chapitre III : Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

III.1.Introduction	17
III.2.Polypropylène.....	17
III.2.1.Historique.....	18
III.2.2.Polymérisation du propylène.....	18
III.2.3.Procédés de polymérisation.....	19
III.2.3.1.Polymérisation en masse.....	19
III.2.3.2.Polymérisation en suspension.....	19
III.2.3.3.Polymérisation en phase gazeuse.....	19
III.2.4.Propriétés du polypropylène.....	19
III.2.4.1.Caractéristiques générales	19
III.2.4.2.Propriétés physiques.....	20
III.2.4.3.Propriétés chimiques.....	20
III.2.4.1.Propriétés mécaniques.....	21
III.2.5.Applications.....	21
III.2.6.Principaux migrants et produits de dégradation.....	21
III.2.7.Le polypropylène et l'environnement.....	22
III.3.Polyéthylène téréphtalate.....	23
III.3.1.Historique.....	24
III.3.2.Synthèse de PET.....	24
III.3.3.Structure du PET.....	25
III.3.4. Propriétés du PET.....	27
III.3.4.1. Propriétés physiques et thermiques.....	27
III.3.4.1. Propriétés chimiques.....	27

III.3.5.Applications.....	28
III.3.5.1. Mise en œuvre des bouteilles en PET.....	29
III.3.6.Migration potentiel des bouteilles en PET.....	31
III.3.7. Recyclage polyéthylène téréphtalate.....	32

Chapitre IV : Normes, réglementation et sécurité alimentaire liée aux emballages

IV.1. Introduction.....	35
IV.2. Normalisation des plastiques.....	35
IV. 3.La réglementation européenne sur les matières plastique en contact avec les aliments.....	36
IV. 4.Surveillance et contrôle.....	36
IV.4.1.Essai de migration.....	37
IV.4.1.1.Milieu d’essai (directive 97/48/CE)	37
IV.4.1.2.Condition de migration (Directive 97/48/CE)	38
IV.4.2.Limite de migration.....	39
IV.4.3.Chaine de responsabilité.....	40
IV.4.4. Etiquetage des denrées alimentaires.....	41

Chapitre V : Les techniques d’analyses utilisées

IV. 1. Introduction.....	43
V.2. Spectrométrie d’absorption atomique (SAA)	43
V.2.1 Principe.....	43
V.2.2 Appareillage.....	43
V.3. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	44
V.3.1 Principe.....	44
V.3.2 Appareillage.....	44
V. 4. Microscopie électronique à balayage.....	45
V. 4. 1 Principe.....	45
V. 4. 2 Appareillage.....	46

Chapitre VI : Produits utilisés et méthodologie expérimentale

VI.1. Produits utilisés.....	47
VI.1.1. Epprouvettes de PP.....	47

VI.1.2. Eprouvettes de PET.....	48
VI.1.3. L'huile d'olive.....	49
VI.2. Mode opératoire des essais de migration.....	49
VI.3. Mesure et méthode d'analyse de la migration.....	50
VI.3.1. Mesure de la variation de masse.....	50
VI.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IFTR.....	51
VI.3.3. Analyse par Spectrométrie d'absorption atomique.....	52
VI. 3. 4. Microscopie électronique à balayage.....	52

Chapitre VII : Résultats et discussions

VII.1. Introduction.....	54
VII.2. Etude préliminaire des interactions emballages/milieu simulateur basée sur la variation de masse.	54
VII.2.1. Evolution du taux de variation de masse.....	54
VI.2.2. Effet de la nature des polymères.....	55
VI.2.3. Effet de la température sur le taux de variation de masse.....	57
VII.3. Etude d'interactions basée sur les résultats d'analyse physico-chimiques.....	59
VII.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier	59
VII.3.1.1. Analyse du spectre infrarouge de PP coloré et non coloré avant et après contact avec le milieu simulateur	59
VII.3.1.2. Analyse du spectre infrarouge du PET avant et après contact avec le milieu simulateur	67
VII.3.3. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique	74
VII.3.3.1 cas du PP	74
VII.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	76
VII.4. Conclusion.....	80
Conclusion générale	81

Références Bibliographiques

Annexes

Liste des abréviations

Ca: Calcium

CEE : Commission des communautés européennes

CP : Centipoise.

Fe: Fer

IRTF : Infrarouge à Transformée de FOURIER

LMG : Limite de migration globale

LMS : Limite de migration spécifique

MEB : Microscope électronique à balayage

PCS : Polycondensation en phase solide.

PET : Polyéthylène téréphtalate

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PVC : Polychlorure de vinyle.

SAA : Spectroscopie a absorption atomique

UV : Ultraviolet

VHU : Véhicules hors usages.

Liste des figures

Figure II.1 : Schéma des différentes interactions possibles entre l’emballage, son contenu et le milieu extérieur.....	13
Figure III.1: Structure atomique du polypropylène.....	17
Figure III.2 : Polymérisation du propylène.	18
Figure III.3. Synthèse de PET.....	24
Figure III.4 : Arrangement triclinique du PET	26
Figure III.5: Conformation gauche et trans du PET	26
Figure III.6: étapes successives du procédé d’injection soufflage avec bi-étirage en cycle froid.....	30
Figure III.7: Mise en forme des bouteilles en PET	31
Figure III.8 : Recyclage de PET par voie mécanique.....	33
Figure V.1 : Schéma de base d’un appareil de spectrométrie d’absorption atomique.....	44
Figure V.2 : Interféromètre de Michelson.....	45
Figure V.3 : Schéma de base d’un appareil de MEB	46
Figure VI.1 : Barquette de margarine (MATINA).....	47
Figure VI.2 : Barquette en PP non coloré.....	47
Figure VI.3: Bouteille d’huile de tournesol (Elio).....	48
Figure VI.4: Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.....	50
Figure VI.5: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	51
Figure VI.6: microscope électronique à balayage.....	53
Figure VI.7: Les échantillons de PP et PET placer sur le porte d’échantillon après métallisation.....	53
Figure VII.1: Courbe de la variation de masse des éprouvettes de PP (coloré et non coloré) et PET en fonction du temps à 20°C.....	55
Figure VII.2: Courbe de la variation de masse des éprouvettes de PP (coloré et non coloré) et PET en fonction du temps à 40°C.....	55
Figure VII.3 : Courbe de la variation de masse des éprouvettes de PET en fonction du temps à 20 et 40°C.....	57
Figure VII.4 : Courbe de la variation de masse des éprouvettes PP coloré en fonction du temps à 20 et 40°C.....	57

Figure VII.5 : Courbe de la variation de masse des éprouvettes de PP non coloré en fonction du temps à 20 et 40°C.....	58
Figure VII.6: Spectre infrarouge de la pastille de PP témoin.....	59
Figure VII.7 : Structures chimiques de l'Irganox 1010, et de l'Irganox 1076.....	60
Figure VII.8 : Spectre infrarouges des éprouvettes de PP coloré ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.....	61
Figure VII.9 : Spectre infrarouges des éprouvettes de PP coloré ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C.....	62
Figure VII.10: Evolution du rapport d'absorbances A 1166/A 1374 (-C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	63
Figure VII.11: Evolution du rapport d'absorbances A 1600/ A 1374 (-C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	63
Figure VII.12: Spectre infrarouges des éprouvettes de PP non coloré ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.....	64
Figure VII.13: Spectre infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C.....	65
Figure VII.14 : Evolution du rapport d'absorbances A 1166/A 1374 (-C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive cas du PP non coloré.....	66
Figure VII.15: Evolution du rapport d'absorbances A 1600/ A 1374 (-C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	66
Figure VII.16: Spectre infrarouge de la pastille de PET témoin.....	67
Figure VII.17: Zoom sur les fonctions étudiées du spectre infrarouge de la pastille du PET témoin.....	68
Figure VII.18: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.....	69

Figure VII.19: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C.....	70
Figure VII.20: Evolution du rapport d'absorbances A1074/ A1409 (C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	71
Figure VII.21: Evolution du rapport d'absorbances A1475/ A1409 (CH ₂) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	71
Figure VII.22 : Evolution du rapport d'absorbances A1725/ A1409 (C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	72
Figure VII.23 : Evolution du rapport d'absorbances A2971/ A1409 (OH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	72
Figure VII.24 : Evolution du rapport d'absorbances A3054/ A1409 (CH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	73
Figure VII.25 : Evolution du rapport d'absorbances A3639/ A1409 (OH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	73
Figure VII.26: Morphologie de l'éprouvette de PP (témoin) avant contacte avec l'huile d'olive.....	76
Figure VII.27: Morphologie de l'éprouvette de PP après contacte avec l'huile d'olive à 20C°.....	76
Figure VII.28: Morphologie de l'éprouvette de PP après contacte avec l'huile d'olive à 40C°.....	77
Figure VII.29: Morphologie de l'éprouvette de PET (témoin) avant contacte avec l'huile d'olive.....	77
Figure VII.30: Morphologie de l'éprouvette de PET après contacte avec l'huile d'olive à 20C°.....	78
Figure VII.31: Morphologie de l'éprouvette de PP après contacte avec l'huile d'olive à 40C°.....	78
Figure VII.32: Morphologie de l'éprouvette de PP non coloré après contacte avec l'huile d'olive à 40C°.....	79

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages.....	6
Tableau I.2 : Différents types d'additifs ajoutés aux matières plastiques.....	7
Tableau I.3 : produits de dégradation des polyoléfines.....	9
Tableau I.4: Teneur en acides gras de l'huile d'olive en pourcentage par rapport aux acides gras totaux.....	12
Tableau III.1: les principaux secteurs d'utilisation sont les suivant, en % de la consommation totale.....	21
Tableau III.2 : Migrants potentiels des emballages alimentaires en PP.....	22
Tableau III.3.Principales caractéristiques des polyéthylènes téréphtalates.....	28
Tableau III.4. Exemples d'applications du PET.....	29
Tableau III.5 : Migrants potentiels des bouteilles en PET.....	32
Tableau IV.1 : les simulateurs d'aliments.....	37
Tableau IV.2 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).....	38
Tableau IV.3 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).....	38
Tableau IV.4. : Limites de migration de quelques substances migrantes [60].....	40
Tableau IV.5: Différents pictogrammes rencontrés dans les emballages plastiques.....	42
Tableau VI.1 : Propriétés du PP utilisé.....	47
Tableau VI.2 : Propriétés de PET utilisé.....	48
Tableau VI.3 : Caractéristiques et valeur nutritives de l'huile d'olive.....	49
Tableau VII.1 : Principales bandes caractéristiques de la pastille PP témoin.....	60
Tableau VII.2 : Principales bandes caractéristiques de PET témoin.....	68
Tableau VII.3: Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles de PP (coloré) avant et après contact avec l'huile d'olive.....	74
Tableau VII.4: Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles de PP non coloré avant et après contact avec l'huile d'olive.....	75

Introduction générale

Introduction générale

L'emballage est bénéfique. Il protège l'aliment emballé contre la détérioration par agents extérieurs tels que les parasites, les odeurs, les micro-organismes, la lumière et l'oxygène.

Cependant, le transfert de produits chimiques de l'emballage vers l'aliment peut avoir un impact négatif sur la qualité et la sécurité des aliments. C'est pourquoi la migration à partir des emballages destinés au contact alimentaire mérite d'être étudiée et contrôlée.

Nourriture et boissons peuvent être des produits très agressifs et peuvent interagir fortement avec les matériaux qu'ils touchent. Collectivement, ils sont aussi bons qu'un grand nombre de solvants utilisés ainsi, les acides alimentaires peuvent corroder les métaux et les matières grasses et les huiles peuvent gonfler le contenant plastique. En fait, aucun matériau n'est complètement inerte et il est donc possible que leurs constituants chimiques migrent dans les denrées alimentaires emballées. Des quantités infimes de constituants chimiques peuvent être libérés au contact de certains types d'aliments. Cette libération de substances chimiques est techniquement appelée migration. Cela peut être défini scientifiquement comme «le transfert de masse à partir d'une source externe dans les aliments.

Toute migration chimique dans les aliments est importante car elle peut avoir deux impacts sur les aliments :

- Sécurité alimentaire : car certaines substances utilisées pour la fabrication des matériaux d'emballage peuvent migrer vers l'aliment et être ingérées en grande quantités suffisantes.
- Qualité alimentaire : des substances migrantes peuvent modifier les propriétés organoleptiques de l'aliment et ainsi réduire l'attrait des consommateurs.

La migration des constituants de l'emballage n'est pas un processus sans conséquence. Il a été estimé que l'utilisation par habitant des matériaux d'emballage pour la vente au détail des produits alimentaires vendus dans les pays de l'Union européenne est d'environ 1200 cm² par personne par jour ce qui représente environ la taille de deux feuilles de papier A4 et ne constitue pas un négligeable quantité [1].

Parmi les matériaux utilisés dans les emballages plastiques se gouvernent le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polypropylène (PP).

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est largement utilisé comme emballage dans l'industrie alimentaire, plus spécialement pour le conditionnement des eaux et des boissons gazeuses. 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

Introduction générale

d'emballage idéal, reste très coûteux. On trouve aussi le polypropylène qui est utilisé dans l'emballage des produits gras. Ses propriétés essentielles sont sa bonne résistance à la chaleur et à la plupart des agents chimiques, ce qui fait de lui un polymère intéressant.

Ce présent travail consiste à étudier la nature des interactions entre les emballages plastiques cas des bouteilles plastiques à base de PET et les barquettes en PP fabriquées et commercialisées par la société CEVITAL avec l'huile d'olive vierge comme milieu simulateur.

Ce mémoire est composé d'une partie bibliographique qui regroupe cinq chapitre dont le premier est consacré à des généralités sur les emballages alimentaires et les corps gras, le deuxième est consacré aux interactions contenant/contenu .Le troisième donne un aspect général sur les polymères utilisés et le quatrième traite les Normes, réglementation et sécurité alimentaire liées aux emballages et enfin le cinquième chapitre présente les différentes techniques d'analyses utilisées .

Dans la deuxième partie, après une description des matériels et méthodes, les résultats et discussions sont présentés dans deux chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la description de la méthodologie expérimentale ainsi qu'aux produits et matériels utilisés.

Le deuxième chapitre regroupe les résultats des analyses effectuées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le mémoire se termine par une conclusion.

Chapitre I :
Généralités sur les emballages
plastiques alimentaires et les
corps gras

I.1.Emballages alimentaires

I.1.1.Introduction

L'emballage est destiné à contenir et à protéger des marchandises, allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation. Suivant son utilisation, l'emballage est qualifié d'emballage de vente, de groupage ou de transport.

D'une façon plus globale, l'emballage d'un produit peut se définir comme : « dans le produit, tout ce qui n'est pas le produit lui-même » [2].

Selon les principaux rôles qu'il devra jouer, un emballage peut être qualifié des termes suivants [3] :

L'emballage de vente ou emballage primaire. Principale interface avec le consommateur, cet emballage remplit des fonctions liées à la protection et la conservation du produit ainsi qu'à la fonction marketing. Il est en contact avec le produit et ses interactions avec lui doivent être parfaitement contrôlées. C'est en général une unité de consommation (ou d'utilisation) qui se compose souvent de plusieurs éléments : contenant principal, système de fermeture, système d'inviolabilité, étiquette, contre étiquette.

L'emballage groupé ou emballage secondaire (Préemballage, manutention). C'est un emballage de regroupement destiné à l'utilisateur ou au consommateur. Comme l'emballage primaire qu'il vient compléter, il véhicule aussi l'image du produit et doit par conséquent assurer un certain.

L'emballage de transport ou emballage tertiaire (Stockage transport). C'est l'emballage que le consommateur voit peu car il regroupe plusieurs emballages primaires et/ou secondaires pour former une unité de transport et de distribution.

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages sont (par ordre décroissant selon l'utilisation) [4] :

- 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) .

D'autre part, l'emballage alimentaire est conçu pour garantir certaines fonctions [5] :

- ✓ 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 (données nutritionnelles, 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 leur impact sur l'environnement.

I.1.2. Emballage plastique

I.1.2.1. Classification

Les matières plastiques peuvent être classées selon des critères chimiques liés à leurs propriétés et à leurs modes de mise en forme ou selon des critères économiques qui conditionnent leurs domaines d'emplois possibles. Toutefois, les frontières de ces classifications, jadis strictes, s'estompent avec l'apparition de produits intermédiaires.

Il existe trois grandes familles de plastique : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Elles ont toutes trois des propriétés différentes [6]

Les thermoplastiques : Ils ont la propriété d'être malléables lorsqu'on les chauffe, Une fois refroidis, ce sont des plastiques durs. Les thermoplastiques conservent leurs propriétés. Ils sont facilement recyclables. Dans les thermoplastiques On trouve principalement :

- PVC (chlorure de polyvinyle) : Souple et rigide ;
- PVC expansé : Souple, aspect granité ou mat ;
- PVC rigide : Lisse, brillant, en plaque ou profilé, couleurs variées ;
- PMMA : Plexiglas et altuglas, Lisse, brillant, transparent, foncé et couleurs ;
- PP (polypropylène): se plie à froid, souple, grainé ou lisse, et polyéthylène marbré ;
- Polystyrène choc : Thermoformage, bicouche qui permet le gravage ;
- PET : dont fabrique les bouteilles.

Chapitre I : Généralités sur les emballages alimentaires et les corps gras.

Les thermodurcissables : C'est des polymères qui ne peuvent être mis en oeuvre qu'une seule fois. Ils sont insolubles et une fois durcis, on ne peut pas changer leur forme.

Les élastomères : Ils ont les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc c'est-à-dire qu'ils supportent de très grandes déformations avant rupture. Ils ont une contrainte : ils peuvent se déformer. Ils ont une bonne élasticité grâce à la vulcanisation qui consiste à cuire avec différents agents chimiques les molécules pour les rendre flexibles. Les élastomères les plus utilisés sont :

- le caoutchouc naturel issu du latex.
- le poly isoprène synthétique.
- le polybutadiène.
- le styrène.
- butadiène

Grâce aux propriétés des différents plastiques, la diversité des demandes de l'utilisateur est satisfaite. Ces trois grandes familles regroupent donc une multitude de plastiques différents selon les caractéristiques attendues [7].








I.1.2.2.Nomenclature et champ d'application

Les matières plastiques employées sont indiquées à l'aide de codes visuels (un chiffre entouré d'un triangle fléché). Selon ce chiffre, on peut savoir de quel plastique est fait l'emballage [8] :

- 1 : poly téréphtalate d'éthylène (PET ou PETE) ;
- 2 : polyéthylène haute densité (HDPE) ;
- 3 : polychlorure de vinyle (PVC) ;
- 4 : polyéthylène basse densité (LDPE) ;
- 5 : polypropylène (PP) ;
- 6 : polystyrène (PS) ;
- 7 : tout plastique autre que ceux nommés de 1 à 6.

Chapitre I : Généralités sur les emballages alimentaires et les corps gras.

Tableau I.1: Champs d'applications des matières plastiques utilisées dans les emballages [9].

Nomenclature	Champs d'applications
 <p style="text-align: center;">PET</p>	<p>Polyéthylène téréphtalate (PETE) : Souvent utilisé pour les bouteilles de boisson gazeuse, d'huile de cuisine, etc. 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. Pour les micro-ondes et les fours, l'industrie utilise le PET qui résiste à des températures plus élevées.</p>
 <p style="text-align: center;">PE-HD</p>	<p>Polyéthylène haute densité : Souvent utilisé pour les bouteilles de détergent, 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 doublures pour baril et boîtes en industrie alimentaire. Coût bas et bonne barrière à l'oxygène.</p>
 <p style="text-align: center;">PVC</p>	<p>Polychlorure de vinyle (PVC) : C'est le 2e plastique le plus utilisé dans le monde (20 % de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32 %). Utilisé pour des bouteilles et pots de miel, confiture et mayonnaise avec une excellente transparence. En film, il est utilisé aussi pour les manchons thermo rétractables et sceaux de sécurité. N. B. : Peut susciter la controverse à cause de sa teneur en chlore.</p>
 <p style="text-align: center;">LDPE</p>	<p>Polyéthylène basse densité : Généralement utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques (bouteilles comprimables, bouchons ou capsules). En film, il est utilisé pour stabiliser les caisses ou palettes (étirable, ou thermorétractable). Coût bas et barrière moyenne à l'oxygène.</p>
 <p style="text-align: center;">PP</p>	<p>Polypropylène (PP): Utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, récipients alimentaires réutilisables, pots de yogourt, 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.</p>
 <p style="text-align: center;">PS</p>	<p>Polystyrène (PS) : Utilisé principalement pour les gobelets et contenants thermoformés ou par injection. En alimentaire, surtout présent dans les barquettes et contenants en styromousse pour les produits frais et emballage de protection. Le PS expansé est surtout utilisé comme support pour rouleau d'étiquettes. Ne jamais chauffer les aliments dans des récipients en polystyrène (peut représenter des risques pour la santé).</p>
 <p style="text-align: center;">7</p>	<p>Autres plastiques, comme le Polycarbonate : 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.</p>

I.1.2.3. Additifs et adjuvants des matières plastiques

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques, soit pour faciliter la mise en œuvre, soit pour changer les propriétés du produit fini [10].

Les adjuvants sont des substances organiques ou organométalliques utilisées en faibles doses, par contre les additifs sont des substances utilisées en grande quantités afin de modifier les caractéristiques physiques des polymères. Ces derniers peuvent causer des problèmes vis-à-vis de l'environnement et de la santé. Cela dépend de leur propension à quitter le polymère lors de son usage [11,12]. Le tableau I.2 rassemble les différents types d'additifs et leurs fonctions:

Tableau I.2 : Différents types d'additifs ajoutés aux matières plastiques [4,13].

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	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, ..)	Toutes	< 1%

I.1.3. Propriétés apportées par les matières plastiques dans la fonction emballage

Par rapport aux autres matériaux utilisés dans l'emballage (bois, carton, métaux, verre), les plastiques apportent les atouts et les handicaps suivants [14] :

Avantages :

- Légèreté, manutention plus facile, et réduction du coût de transport
- Inaltérabilité, imperméabilité à l'eau (parfois aux gaz) et imputrescibilité, contrairement au bois et au carton, d'où des facilités de stockage ;
- Sécurité de manipulations et bonne tenue aux chocs, par comparaison avec le verre ;
- Souplesse de formes et d'utilisations (rigide, semi-rigide ou souple, suivant le type de polymère utilisé) ;
- Amortissement des chocs et des vibrations : sous forme de mousses ;
- Isolation thermique : également sous forme de mousses ;
- Transparence possible, coloration aisée ;
- Coût.

Inconvénients :

- Résistance mécanique inférieure à celle des métaux ;
- Mauvaise tenue thermique (à chaud) ;
- Inflammabilité ;
- Création possible d'électricité statique par frottement ;
- Sensibilité aux ultraviolets (vieillissement à l'extérieur) ;
- Difficulté de recyclage pour certains types de polymères.

I.1.4. Emballage et environnement

Les plastiques, principalement dans les emballages, représentent un gaspillage de pétrole et polluent l'environnement.

Des calculs objectifs (bilan énergétique total pour la consommation de pétrole, écobilan pour l'impact sur l'environnement) permettent de comparer les dépenses et les nuisances imputables à divers matériaux pour un service donné (par exemple, transport et conservation d'un litre d'eau minérale de la source au consommateur en bouteille de PVC perdue, ou en bouteille de verre consignée, ou en boîte d'aluminium) [15].

Chapitre I : Généralités sur les emballages alimentaires et les corps gras.

I.1.4.1. Dégradation

La dégradation des polymères peut se faire par des réactions chimiques, photochimiques ou des réactions biochimiques. A des températures élevées, environ 400°C, la chaîne du polymère se modifie jusqu'à la rupture ; cela dépend de la température et de la disponibilité en oxygène. Cette décomposition entraîne un dégagement de produits volatils, principalement des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, des composés oxygénés et parfois des composés particuliers comme le chlorure d'hydrogène dans le cas du polychlorure de vinyle ou des hydrocarbures fluorés pour les polyfluoroéthènes . Pour les polyoléfines les produits issus leur de la dégradation sont résumés dans le tableau I.3 [16] :

Tableau I.3 : Produits de dégradation des polyoléfines [16].

Matière plastique	Aux températures de mise en oeuvre (150°C-300°C)	En cas de combustion
Polypropylène	A partir de 200°C à 250°C - Hydrocarbures aliphatiques principalement insaturés - Aldéhydes - Cétones - Acides gras volatils	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques
Polyéthylène	A partir de 200°C - Hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés légers - Aldéhydes - Cétones - Acides gras volatils	- Monoxyde de carbone - Dioxyde de carbone - Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques

I.2. Corps gras

I.2.1. Définition

C'est des composés d'origine animale ou végétale constitués pour l'essentiel de triglycérides, d'esters d'acides gras et de glycérol. Ils sont présents dans la plupart des organismes animaux marins ou terrestres, où ils forment parfois une épaisse couche (tissus adipeux) servant de réserve énergétique. Les corps gras liquides à température ambiante sont appelés huiles et ceux qui sont solides sont appelés graisses. Les végétaux en contiennent une grande variété dans

leurs graines (colza, lin) et fruits (olivier). Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques (éther ou le benzène). Leur densité est plus faible que celle de l'eau [17].

I.2.2. Paramètres physico-chimiques des corps gras

- **Masse volumique**

Représente la masse d'huile sur son volume à une température donnée [18].

- **Indice d'acide**

Représente la quantité d'acides gras libres. Ces acides sont responsables d'une plus grande facilité au rancissement [19].

- **Indice d'iode**

Il correspond au nombre de grammes d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100g de matière grasse [18]. Ce dernier permet de déterminer le degré d'insaturation d'un acide gras.

- **Indice de saponification**

C'est la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras [20].

- **Indice de peroxyde**

En présence de l'oxygène de l'air, les acides gras insaturés entrant dans la composition des corps gras s'oxydent en donnant des peroxydes. Ce phénomène a lieu au cours du stockage des corps gras. La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras montre son altération par oxydation. Cet indice est défini par le nombre de milliéquivalent d'oxygène par kilogramme de corps gras [20].

I.2.3. Huile d'olive

I.2.3.1. Définition

L'huile d'olive est de l'huile obtenue à partir du fruit de l'olivier à l'exclusion des huiles obtenues par solvant ou par des procédés de réestérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature[21]. Elle est commercialisée selon les dénominations et définitions ci après :

✓ **L'huile d'olive vierge** : est l'huile obtenue du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions, thermiques notamment, qui n'entraînent pas d'altération de l'huile, et n'ayant subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration [22].

L'huile d'olive est dite extra vierge (ou extra vierge ou encore vierge extra) lorsqu'elle est issue d'une première pression à froid (procédés mécaniques uniquement), qu'elle présente un

Chapitre I : Généralités sur les emballages alimentaires et les corps gras.

taux d'acidité inférieur à 0,8% (Définition de l'UE : l'acidité libre, exprimée en acide oléique, est au maximum de 0,8 g pour 100 g) ainsi qu'une couleur, une saveur et un arôme parfaits. Elle peut être filtrée ou non. L'huile d'olive vierge présente les mêmes caractéristiques à l'exception du taux d'acidité qui peut aller jusqu'à 2% [23].

✓ **L'huile de grignons d'olive** : est l'huile obtenue par traitement aux solvants des grignons d'olive à l'exclusion des huiles obtenues par des procédés de réestérification et de tout mélange avec d'autres huiles. Elle est commercialisée selon les dénominations et définition ci – après [24]:

L'huile de grignons d'olive brute est l'huile de grignons d'olive destinée au raffinage en vue de son utilisation dans l'alimentation humaine ou destinée à des usages techniques.

L'huile de grignons d'olive raffinée est l'huile obtenue à partir de l'huile de grignons d'olive brute par des techniques de raffinage n'entraînant pas de modifications de la structure glycérique initiale.

L'huile de grignons d'olive est l'huile constituée par le coupage d'huile de grignons d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge propre à la consommation en l'état ; un coupage ne peut, en aucun cas, être dénommé « huile d'olive ».

I.2.3.2. Composition chimique et caractéristiques

✓ **Composition**

L'huile d'olive est essentiellement constituée d'acide oléique monoinsaturé, un faible pourcentage d'acides gras saturés et un pourcentage acceptable d'acides gras polyinsaturés [25]. Les limites de variabilité de la teneur des principaux acides gras de l'huile d'olive exprimée en % des acides gras totaux sont dans le tableau I.4 :

Chapitre I : Généralités sur les emballages alimentaires et les corps gras.

Tableau I.4: Teneur en acides gras de l'huile d'olive en pourcentage par rapport aux acides gras totaux [24].

Acides gras	Pourcentages
Acide myristique	$\leq 0,05$
Acide palmitique	7,5 – 20,0
Acide heptadécanoïque	$\leq 0,3$
Acide heptadécénoïque	$\leq 0,3$
Acide stéarique	0,5 – 5,0
Acide oléique	55,0 – 83,0
Acide linoléique	3,5 – 21,0
Acide linoléinique	$\leq 1,0$
Acide arachidique	$\leq 0,6$
Acide eïcosénoïque	$\leq 0,4$
Acide lignocérique	$\leq 0,2$
Acide palmitoléique	0,3 – 3,5

✓ **Caractéristiques de l'huile d'olive [25] :**

- Point d'auto-ignition : 343°C
- Point d'ébullition : 300 °C
- Point d'éclair : 225 °C
- Point de fumée : 210 °C contre 180 °C pour la température normale de friture.
- Point de trouble : entre 5 et 10 ° C.
- Point de fusion : -6 °C.
- Densité : 0,92 (1 litre d'huile d'olive pèse env. 920 g).
- Viscosité (à 20 °C) : 84 CP.
- Indice de réfraction : 1.4677-1.4705.
- Indice de saponification : 184 -196.
- Apport calorique : 9 calories par gramme.

Chapitre II :

*Les interactions contenants/contenus
dans les emballages alimentaires*

II.1.Introduction

Les phénomènes d'échange entre le produit alimentaire et son emballage sont la résultante des interactions existant entre la matrice, l'emballage et son environnement, entraînant des effets sur le produit et /ou l'emballage. Les principaux types d'interaction entre un aliment et son emballage plastique sont [11, 26,27] :

- Du matériau vers le produit : c'est le phénomène de **migration**.
- Du produit vers le matériau : c'est le phénomène de **sorption**.
- Du produit vers le milieu extérieur : c'est le phénomène de **perméation**.

Ces dernières sont illustrées dans le schéma II.1 :

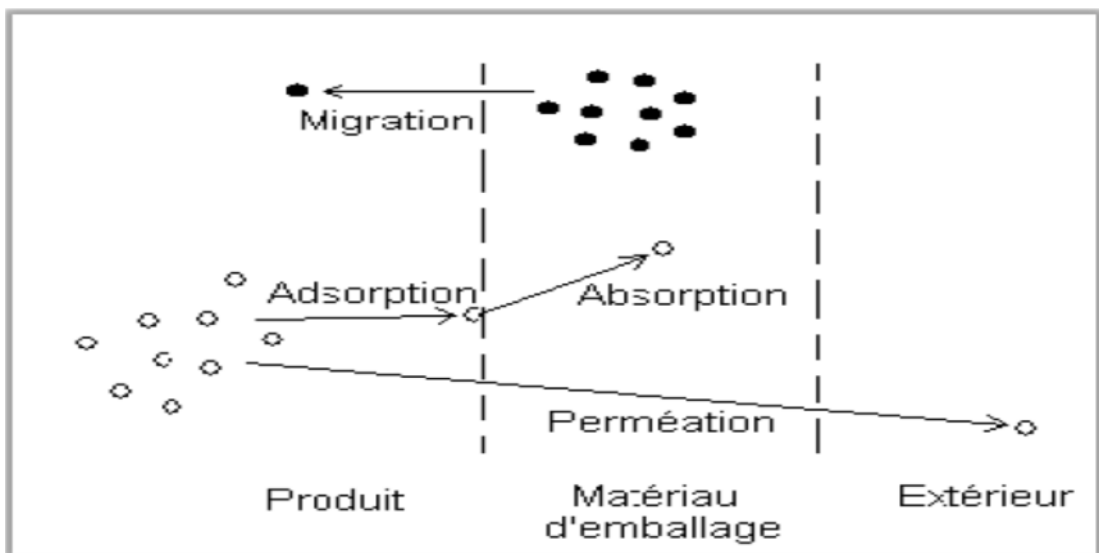


Figure II.1 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur.

II.2.Migration

Elle survient lorsque les constituants qui sont incorporés dans l'emballage tel que les monomères, les adjuvants ou les stabilisants se transfèrent vers l'aliment. Ils peuvent ainsi changer le goût ou l'odeur de ce dernier, mais aussi le rendre toxique.

La migration de stabilisants vers l'aliment peut aussi causer une accélération de la dégradation de l'emballage [28].

Il y a deux types de migrations :

- **Migration globale** : c'est l'ensemble des produits de migration, elle est exprimée en masse sans préciser la nature des éléments qui ont migrées.

- **Migration spécifique** : contrairement à la migration globale, celle-ci exprime la masse d'un constituant spécial qu'il soit simple ou composé qui a subi la migration.

II.3.Sorption

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi de l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [29]. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [30,31]. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [32].

De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants.

II.4.Perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O₂ vers l'aliment, le CO₂ vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [11, 29].

II.5.Facteurs influençant sur la migration

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage [33].

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

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

II.5.1. La nature du matériau d'emballage

Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu de contact. Prenons l'exemple du polystyrène : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration est importante [34].

II.5.2. La nature de l'aliment emballé

Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé ; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [34].

II.5.4. Influence de l'agitation

L'agitation permet une meilleure solubilisation ce qui permet le renouvellement de la couche de liquide en contact avec le matériau.[34].

II.5.3. Les conditions de contact et de conservation

La migration augmente avec la durée et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact de l'aliment, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs.

II.6. Sources de contamination des produits alimentaires

Il en existe trois [34] :

✓ La première source de contamination est due à l'emballage et en particulier aux additifs ajoutés au polymère en vue d'améliorer sa qualité, de le stabiliser, de le rendre plus souple, ou encore de le teinter. Des monomères peuvent aussi être transférés à l'aliment ; ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique.

✓ La deuxième source est due à l'aliment lui-même. En effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au

Chapitre II : Les interactions contenant/contenus dans les emballages alimentaires.

travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

✓ La troisième source est une contamination par l'environnement ; les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique.

II.7.Conséquences des transferts de masse

II.7.1.Conséquences sur le produits alimentaire

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au polymère peuvent se transférer à l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique et/ou toxicologique.

Ce phénomène de migration est étroitement lié à la composition du produit emballé (nature, volatilité, concentration des molécules). D'autre part, la sorption de certaines molécules de l'aliment par les matériaux polymères peut causer une perte d'arôme et un déséquilibre aromatique [31]. Des études [31] ont montré que des quantités considérables de composés aromatiques peuvent être absorbées par les emballages en plastique.

Ces interactions peuvent aussi influencer la qualité sensorielle et la durée de vie du produit et même conduire à une perte totale de l'odeur ou à un changement du caractère de l'arôme.

II.7.2.Conséquences sur les matériaux polymères

Les phénomènes de transport (pénétration de solvant ou migration d'adjuvants) peuvent provoquer le vieillissement physique des polymères qui se traduisent par une altération lente et irréversible de ses propriétés [30]. Cette altération peut concerner la structure chimique de ses molécules, la composition du matériau ou son état physique [31].

Chapitre III :

Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphthalate

III.1.Introduction

Un polymère peut être d'origine naturelle dans le monde inerte ou vivant, ou obtenu par modification chimique d'un polymère naturel, ou bien entièrement synthétisé par voie chimique ou enzymatique par une réaction de polymérisation.

Ces réactions de polymérisation, établissant des liaisons covalentes entre de petites molécules appelées monomères, conduisent à la formation de macromolécules ayant une structure tridimensionnelle. Les macromolécules dont les polymères sont constitués peuvent présenter des masses moléculaires très variées. La masse moléculaire d'un polymère représente donc la moyenne de celle des macromolécules qui le constituent.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel dans la fabrication d'un très grand nombre d'objets. Actuellement, les polymères synthétisés remplacent souvent les polymères naturels dans la confection de ces objets. Le terme de polymère désigne maintenant des matières abondantes et variées qui vont des protéines les plus ténues aux fibres de kevlar haute résistance.

Les 50 dernières années, plus précisément depuis la fin de la 2^{ème} guerre mondiale, ont connu un essor incroyable dans le domaine théorique et expérimental, formel et industriel, concernant l'étude et la mise en œuvre de la Chimie-Physique macromoléculaire, et en particulier les polymères et bio-polymères.

III.2.Polypropylène

Le polypropylène fait partie des grands polymères thermoplastiques industriels. Il peut être semi-cristallin ou totalement amorphe selon sa tacticité. Depuis l'apparition des catalyseurs Ziegler-Natta, l'important développement des procédés industriels de polymérisation permet d'obtenir des polypropylènes à fort taux d'isotacticité (synonyme de taux de cristallinité élevé) présentant des bonnes propriétés mécaniques [35,36]. Sa formule chimique est :

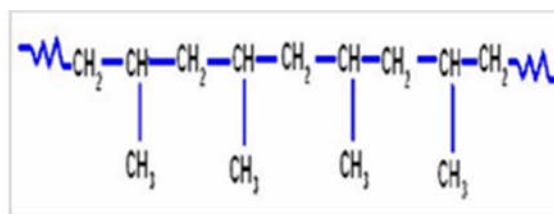


Figure III.1 : Structure atomique du polypropylène.

III.2.1. Historique

Au début des années 50, Giulio Natta (prix Nobel en 1963 avec Karl Ziegler) découvre un catalyseur de la famille des catalyseurs dits de "Ziegler-Natta" permettant de fournir un polypropylène isotactique (dans lequel tous les méthyles sont du même côté de la chaîne polyéthylénique) c'est à dire où toutes les sous-unités ont la même configuration : caractérisé par une haute résistance mécanique, une inertie à l'agression chimique et des températures d'utilisation supérieures à 100°C.

La production industrielle de polypropylène a débuté, en 1957, en Italie, Allemagne et États-Unis. Au milieu des années 70 ont été mis au point les premiers catalyseurs de type Ziegler-Natta super actifs à haute stéréosélectivité. Jusque là, la nécessité d'utiliser un solvant autre que le monomère propylène, solvant qu'il fallait recycler, le traitement des résidus et l'exclusion des sous-produits rendaient coûteuse la production.

Les catalyseurs métallocènes, fonctionnant en catalyse homogène, permettent d'obtenir une isotacticité de 99 % avec un rendement d'environ 100 fois supérieur à celui des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. L'utilisation de ces catalyseurs est actuellement réduite mais est en forte augmentation [37].

III.2.2. Polymérisation du propylène

La polymérisation se fait par addition polymérique du propylène $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ en présence de catalyseurs (oxydes métalliques ou catalyseurs de type Ziegler-Natta) (Figures III.2). Il existe trois types possibles de configuration spatiale du polypropylène, et cela, selon l'arrangement des groupements méthyles ($-\text{CH}_3$) de part et d'autre de la chaîne principale :

- Atactique : le polymère est dit atactique si les groupes sont répartis de façon aléatoire le long de la chaîne ;

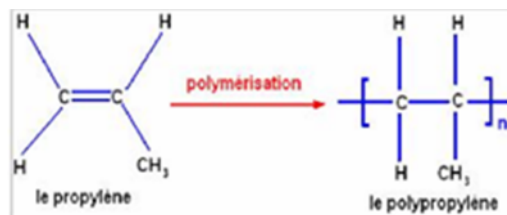


Figure III.1 : Polymérisation du propylène.

- Isotactique : le polymère est dit isotactique si les groupes sont toujours du même côté du plan de la chaîne ;
- Syndiotactique : le polymère est dit syndiotactique si les groupes sont répartis alternativement de part et d'autre de la chaîne.

La forme atactique est moins cristalline car moins régulière et a des propriétés peu intéressantes. Seul, le polypropylène isotactique préserve de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

III.2.3.Procédés de polymérisation

Il existe trois sortes de procédés de polymérisation du propylène développés par l'industrie [38].

III.2.3.1.Polymérisation en masse

Dans ce procédé, l'amorceur est dissous directement dans le monomère et la réaction conduit à un polymère lui aussi soluble dans le monomère. Cependant, au fur et à mesure que la polymérisation avance, la viscosité augmente, ce qui rend de plus en plus difficile l'homogénéisation du milieu et l'élimination de la chaleur dégagée par la réaction. Dans le cas des polymérisations radicalaires, une augmentation de la concentration en radicaux est observée, ce qui engendre des risques d'explosion. Aussi, en pratique, les polymérisations sont stoppées avant que le taux de conversion maximal ne soit atteint.

III.2.3.2.Polymérisation en suspension

Dans cette approche, le monomère est insoluble dans le milieu dispersant. Les gouttelettes ainsi formées mesurent généralement quelques centaines de micromètres et sont partiellement stabilisées grâce aux actions combinées d'une agitation soutenue et d'un tensioactif.

Dans le cas des polymérisations radicalaires classiques, l'amorceur est généralement dissous dans le monomère et sa décomposition est activée par une élévation de température [38].

III.2.3.3.Polymérisation en phase gazeuse

Dans ce type de polymérisation, le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide. Ce procédé de polymérisation est très utilisé dans le cas des oléfines légères.

III.2.4.Propriétés du polypropylène

III.2.4.1.Caractéristiques générales [39]

- Bonne stabilité thermique ;
- Effet charnière ;
- Faible densité ;
- Légèreté ;
- Indéchirable ;

- Résistance haute température ;
- Sans danger pour les enfants ;
- Rigide ;
- Bonne résistance à la fissure sous tension ;
- Solide et durable ;
- Excellente résistance à la pliure ;
- Ne vieillit pas ;
- 100% recyclable .

III.2.4.2. Propriétés physiques

➤ Masse volumique

Le polypropylène a une masse volumique d'environ 904 Kg.m^{-3} , de ce fait il présente le polymère industriel le plus léger [39].

➤ Cristallinité

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin. Dans le cas des copolymères statistiques, la présence d'éthylène perturbe la cristallisation, ce qui entraîne pour ces derniers une transparence plus élevée et une brillance améliorée [39].

➤ Perméabilité

Le polypropylène est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité augmente avec la température. Elle est relativement forte aux solvants organiques mais très faible aux solutions aqueuses.

III.2.4.3. Propriétés chimiques

- Possède une très bonne stabilité chimique. A des températures inférieures à 60°C , elle est pratiquement insoluble.
- Il est insoluble dans l'eau, même sous forme de film (emballage). Reconnue utilisable pour des applications alimentaires.

Les polyoléfines (polypropylène) sont à l'état naturel très sensibles à l'action des rayons ultra-violets) en présence d'oxygène (air) et pour pallier à cet inconvénient, on les charge souvent à 2 ou 3 % de poudre de carbone (carbone black), le colorant inévitablement en noir [39].

III.2.4.1. Propriétés mécaniques

- Le polypropylène est dur et semi-rigide.
- La résistance aux chocs quant à elle est excellente.. Elle dépend de la masse molaire et de l'orientation des molécules [40].

III.2.5. Applications

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

Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables (combinaisons de peinture, charlottes, masques chirurgicaux, etc.), de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géomembranes ; on le trouve aussi sous forme de fibres dans les cordages, les moquettes, le gazon artificiel. Des pailles à boire sont également fabriquées en polypropylène. Les principaux secteurs d'utilisation sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: les principaux secteurs d'utilisation

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

III.2.6. Principaux migrants et produits de dégradation

La composition chimique des barquettes alimentaires en polypropylène comporte de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de migrer vers la denrée alimentaire. Les candidats potentiels à la migration sont [40] :

- ✓ 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.2. sont donnés quelques exemples de migrants potentiels.

Tableau III.2 : Migrants potentiels des emballages alimentaires en PP [41].

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 carbone, -Dioxyde de carbone, -Composés aliphatiques aromatiques

III.2.7. Le polypropylène et l'environnement [35]

➤ Usages positifs du polypropylène

Le polypropylène grâce à son innocuité et sa résistance à la stérilisation par l'eau bouillante permet un emballage de produits alimentaires parfaitement stérile. La possibilité de l'employer depuis le congélateur jusqu'au four micro-ondes limite aussi beaucoup les risques de contamination.

Les grades super purs obtenus grâce aux catalyseurs métallocènes peuvent même être employés pour des applications médicales.

➤ Hygiène et sécurité

La fabrication du polypropylène ne présente pas de dangers spécifiques, le monomère étant peu toxique.

La décomposition de la matière commence à 230 °C soit à une température à peine supérieure à celles habituellement choisies pour la mise en oeuvre. Les gaz émis à cette température sont des hydrocarbures aliphatiques saturés et surtout insaturés, des cétones, des aldéhydes, des acides gras. Il convient donc de respecter les consignes de température recommandée par les fournisseurs, d'éviter de laisser stagner la matière dans les presses à la température de transformation, d'assurer la propreté des machines pour éviter la décomposition de granulés sur les parties chaudes. Un captage à la source des émanations est souhaitable ainsi qu'une bonne ventilation des locaux.

➤ Valorisation des déchets

Une part des emballages industriels en PP est réutilisée après nettoyage. Le polypropylène est un polymère thermoplastique. Son recyclage « matière » semble a priori ne poser aucun problème. En réalité, l'existence de multiples grades va fortement gêner ce recyclage. Si l'on veut des propriétés bien précises, il faut connaître l'origine de la matière à recycler. On a pu ainsi recycler des pare-chocs automobiles dont on maîtrise bien la composition. Sinon, le mélange de divers polypropylènes conduit de façon pratiquement inévitable à une matière de faible qualité. Il en est de même si le polypropylène est mélangé avec d'autres polymères.

Le polypropylène est sensible à la thermo-oxydation. Par conséquent son recyclage sans précaution va conduire à de multiples ruptures de chaîne et à une modification importante des propriétés mécaniques. L'ajout d'antioxydants devrait permettre de contrer ce défaut.

Par ailleurs, le faible prix du polypropylène ne facilite pas l'emploi de matière recyclée qu'il faut collecter, trier, laver et régénérer, ce qui a un certain coût.

Le recyclage chimique est délicat, car les traitements thermiques ne permettent pas de récupérer plus de 20 % de propylène. On obtient un mélange de petites molécules hydrocarbonées qui ressemble au naphta et dont la valorisation chimique est possible, mais peu rentable.

III.3.Polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate, ou PET, est un polymère semi-cristallin possédant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques mais aussi une grande résistance chimique et une faible perméabilité aux gaz.

Par conséquent, ses applications sont variées : fibres synthétiques, supports d'enregistrement, composants industriels, récipients alimentaires ou pour cosmétiques, pour n'en citer que quelques-unes.

Il est donc employé dans la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses ; il intervient aussi dans la fabrication de flacons de produits cosmétiques.

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est devenu le matériel de choix pour le conditionnement des huiles de table car il offre une meilleure protection contre l'oxygène et une résistance élevée aux chocs. La minimisation de la photo oxydation altérative dans les emballages transparents peut être assurée par l'utilisation des stabilisants UV ou des composants incolores qui absorbent les rayonnements UV [41].

III.3.1. Historique

La production de polyesters thermoplastiques a commencé en 1943. Parmi eux, la production de films de PET a commencé dans les années 50 avec Dupont de Nemours. Les polyesters sont à l'origine utilisés sous forme de fibres dans les années soixante dix pour fabriquer de splendides habits disco. Mais depuis, on s'est efforcé de développer de nouvelles applications pour le polyester, comme les bouteilles en plastique (depuis 1976).

Depuis, le PET prend une place de plus en plus importante sous toutes ses formes, films, fibres, contenants [42].

III.3.2. Synthèse du PET

Industriellement, le PET est majoritairement obtenu par un procédé continu appelé voie d'estérification directe [43]. Il s'agit dans un premier temps de la réaction de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol avec élimination de l'eau (figure III.3)) jusqu'à l'obtention d'un degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n), DP_n, de l'ordre de 5 à 10 monomères/chaîne. Cette estérification a lieu à chaud (260°-280°C) et sous pression (de 2 à 6 bars). La polycondensation elle-même se poursuit alors sous vide.

Compte tenu de la compétition entre les réactions de dégradation et de polycondensation, un catalyseur doit être utilisé. Ils sont variés [44], cependant les systèmes à base d'antimoine (Sb) sont assez fréquemment choisis pour leur bon rapport activité/prix. La longueur moyenne des chaînes accessible est alors voisine de 100 monomères, trop faible pour les applications bouteille nécessitant des DP_n généralement compris entre 240 et 300.

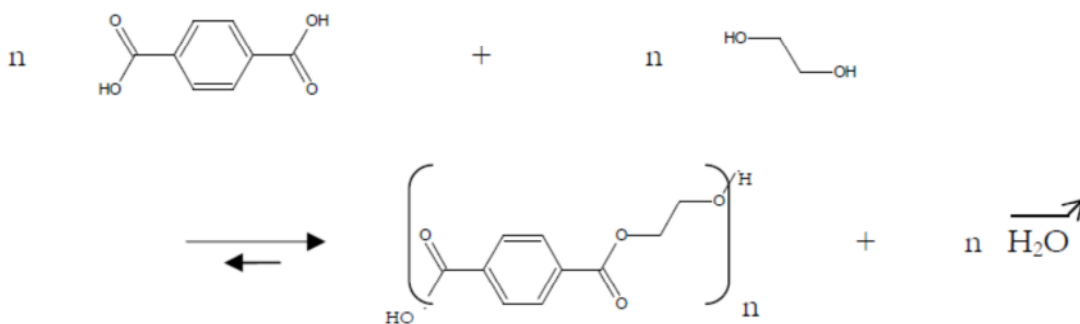


Figure III.3. Synthèse de PET.

Une étape de polycondensation en phase solide, PCS, est donc réalisée pour augmenter la masse molaire.

Elle prend place après la granulation sous forme de petits cylindres de 2 à 3 millimètres de longueur du PET issu du réacteur. La PCS débute par la cristallisation des granulés qui s'effectue en

plusieurs seuils de température, sous forte agitation, le but étant qu'ils ne se collent pas les uns aux autres. Le premier de ces paliers, le plus long, dure environ 2 heures et avoisine 190°C. Les autres élèvent progressivement la température du polymère à celle de la PCS qui correspond à un séjour de 10 à 15 heures dans un lit fluidisé à 210-230°C sous atmosphère contrôlée. Le temps et la température sont ajustés en fonction de la longueur de chaîne souhaitée. Notons qu'au final le taux de cristallinité est de l'ordre de 44%.

Les paramètres de la polymérisation sont déterminants pour les caractéristiques physico-chimiques du polymère. En fonction des applications, les critères de qualité sont différents. Ainsi, pour un PET dédié aux bouteilles, outre la masse molaire, sont analysés, par exemple, la teneur en groupements terminaux carboxyliques (COOH), qui rend compte de la dégradation de la matière et de sa sensibilité à l'hydrolyse, et le taux de diéthylène glycol (DEG), produit d'une réaction secondaire, reconnu pour ralentir les cinétiques de cristallisation [43]. La colorimétrie, soit la luminance et la couleur du polymère, fait aussi partie des contrôles effectués couramment.

III.3.3. Structure du PET

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 (Tg) [45]. Celle-ci suppose un réarrangement des chaînes macromoléculaires participant aux développements des cristaux. Ce processus peut être décrit par trois étapes [45]:

- 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 [46].

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 III.4 [45]:

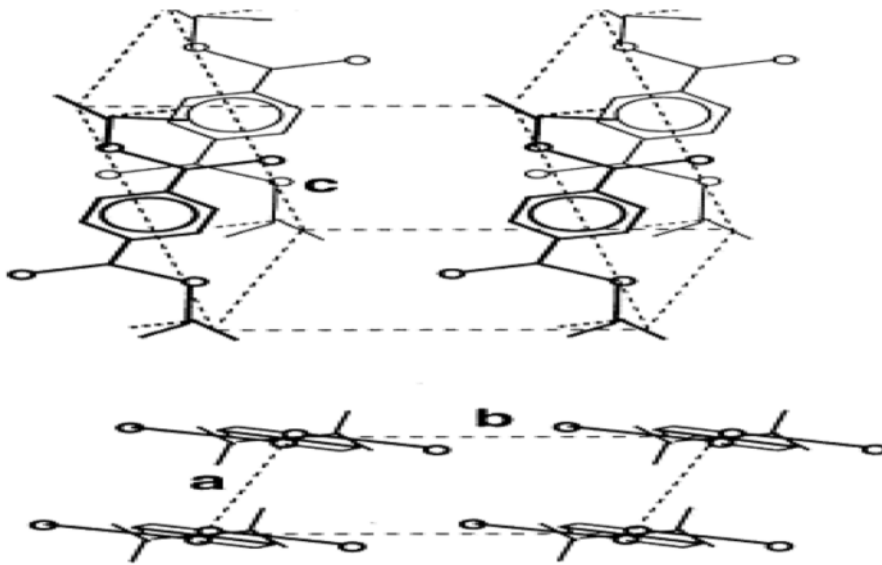


Figure III.4 : Arrangement triclinique du PET [45].

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

- ✓ 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 [45].

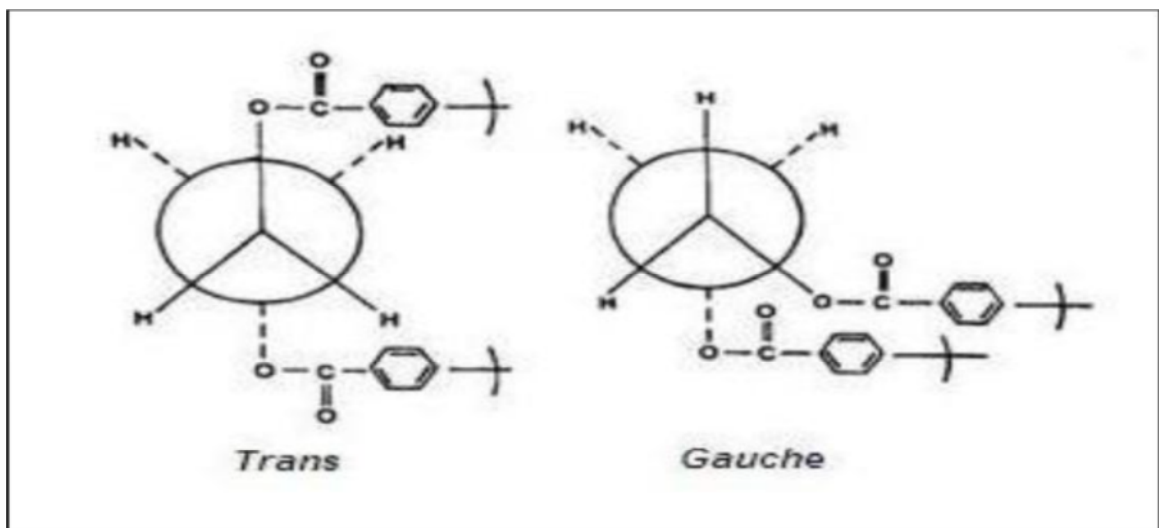


Figure III.5: Conformation gauche et trans du PET [45].

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

III.3.4. Propriétés du PET

Le PET est connu pour ses propriétés mécaniques et barrières intéressantes. Sa structure chimique lui confère des propriétés mécaniques et chimiques lui permettant d'être utilisé dans de nombreux domaines, qu'ils soient techniques ou non.

III.3.4.1. Propriétés physiques et thermiques

Les propriétés du PET, comme de tout polymère, dépendent énormément des conditions de synthèse et de mise en œuvre. Il est tout de même reconnu que le PET semi-cristallin a un comportement plus fragile que le PET amorphe, les caractéristiques tant physiques qu'organisationnelles de la phase cristalline étant tour à tour évoquées comme cause de cette fragilité.

Le polyéthylène téréphtalate est un solide blanc inodore ayant [28] :

- 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 – 256 °C, et un point de ramollissement 245 °C - 248 °C.

III.3.4.1. 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 [47].

Le tableau III.3 présente les propriétés générales du PET amorphe et du PET semi-cristallin.

Tableau III.3.Principales caractéristiques des polyéthylènes téréphtalates [48].

Propriétés		PET amorphe	PET semi-cristallin
Physiques	Mass Volumique (g.cm ⁻³)	1,30-1,34	1,39 - 1,47
	Absorption d'eau (24H, 23 °C en %)	21,9	21,9
Thermiques	Température de fusion (°C)	/	255
	Température maximal d'exploitation (°C)	115	/
	Température minimal d'exploitation (°C)	-40	/
Mécaniques	Contrainte seuil (MPa)	56-80	60 - 75
	Allongement au seuil (%)	3-300	70 - 90
	Module de traction (GPa)	2-2,2	2,5 - 3
Résistance chimique	Acides dilués /Acides concentrés	++ / -	/
	Alcalins	--	/
	Alcools	++	/
	Graisses-Huiles	++	/
	Halogènes	++	/
	Hydrocarbures aromatiques	++	/
++ très bonnes / - passables / -- mauvaises			

Le tableau III.3 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 [45]. 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 $T_c = 145$ °C permettant un réarrangement de la structure la conduisant vers un état d'équilibre.

III.3.5.Applications

L'enjeu de la production des matières plastiques est de remplacer avantageusement les matériaux classiques tels que l'acier (dans le secteur automobile notamment), le bois et le carton (palettes, emballage), le verre (bouteilles). Dans le cas du PET, ses qualités les plus recherchées sont ses propriétés de barrière gazeuse, sa résistance à la chaleur, sa stabilité chimique, sa transparence, sa brillance, son faible poids et sa tenue à la pression. Il a encore un inconvénient qui tend à s'estomper grâce au recyclage, c'est son coût élevé.

Le PET se retrouve sous 4 grands types d'applications (Tableau III.4): les fibres, les contenants, le médical, les films. Outre ses caractéristiques, le PET offre l'avantage d'être aisément recyclable. Ses utilisations sont les mêmes avant et après recyclage, sauf dans les

domaines de l'alimentaire et des applications qui requièrent une composition très contrôlée, comme l'électronique [42].

Tableau III.4. Exemples d'applications du PET.

Forme	Applications	Exemples	Avantages
Fibres	Arts plastiques Vêtements	Crins de pinceaux Tissus Rembourrage	Elasticité, résistance aux solvants et à l'abrasion, non hygroscopique Résistance à l'abrasion infroissable Isolant
Contenants	Bouteilles Autres	Boissons gazeuse et no gazeuse Huiles, shampoings, détergents. Boîtes, potscouvercles, blisters, boîtiers cassettes, coques de bateau, mobilier...	Légèreté, incassable, barrière contre le CO ₂ , résistance au froid, transparence Stabilité chimique
Bandelettes Filaments Aiguillés	Médical		Souplesse, résistance, mécanique.
Films	Photographie Electronique Alimentaire Arts plastiques Autres	Pellicules, imagerie Circuits imprimés flexibles, rubans audio et vidéo, composants Emballages Pochette archivage Cerfs volants	Résistance mécanique, stabilité peut être métallisé, ciselé, poinçonné, coloré ou revêtu, compatibles avec les adhésifs. Utilisation pour la cuisson au four

III.3.5.1. Mise en œuvre des bouteilles en PET

La production de bouteilles (utilisées dans l'alimentaire en grande partie) nécessite l'utilisation d'un PET à haut poids moléculaire. Cela s'explique en partie par le procédé de fabrication (extrusion-soufflage, bi-étirage), et par la nécessité d'obtenir des propriétés barrières suffisantes pour ce type d'application, souvent liée à l'emballage de boissons. Les chaînes de PET à haut poids moléculaires vont permettre un 'maillage' plus fin des chaînes après bi-étirage qui limitera la diffusion de molécules gazeuses de l'extérieur vers le contenu et vice versa.

La fabrication des bouteilles en PET consiste en l'extrusion des granulés suivie du moulage de la matière fondue pour obtenir la préforme et le soufflage de celle-ci. Ces procédés peuvent être réalisés simultanément ou bien séparément. Les granulés sont fondus et puis injectés dans un moule afin d'obtenir une préforme qui est pratiquement amorphe. La température d'injection de la matière fondue varie entre 270 et 290°C selon les procédés [11,27].

Le moule est refroidi par circulation interne d'eau à une température entre 10°C et 20°C afin de figer le PET dans un état amorphe. De cette façon, le polymère se trouve dans un état hors équilibre et les sollicitations mécaniques favorisent le processus de cristallisation.

Ensuite, la préforme est chauffée par IR jusqu'à environ 100°C. A partir de la préforme restée amorphe, le soufflage de la bouteille est effectué par bi-étirage radial et axial sous pression ($30 < P < 40$ bars) à des températures comprises entre 100°C et 125°C [49]. La figure III.6 présente les différentes étapes de la fabrication des bouteilles en PET

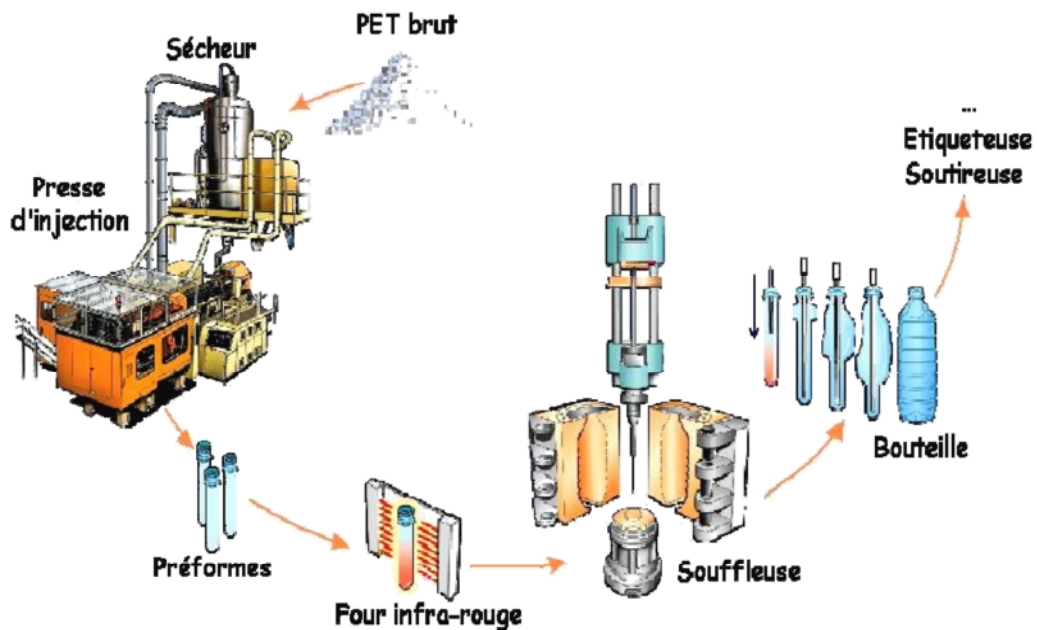


Figure III.6: étapes successives du procédé d'injection soufflage avec bi-étirage en cycle froid.

Les conditions de mise en oeuvre des bouteilles sont étroitement liées à la microstructure du PET (cristallisation et orientation) induite par l'étirage mécanique. Un réglage optimal de mise en forme est la clé pour que la bouteille atteigne des bonnes propriétés barrières (imperméabilité aux gaz), optiques (transparence) et mécaniques (rigidité, résistance au choc, à l'écrasement, etc.) adéquates pour son application [49].

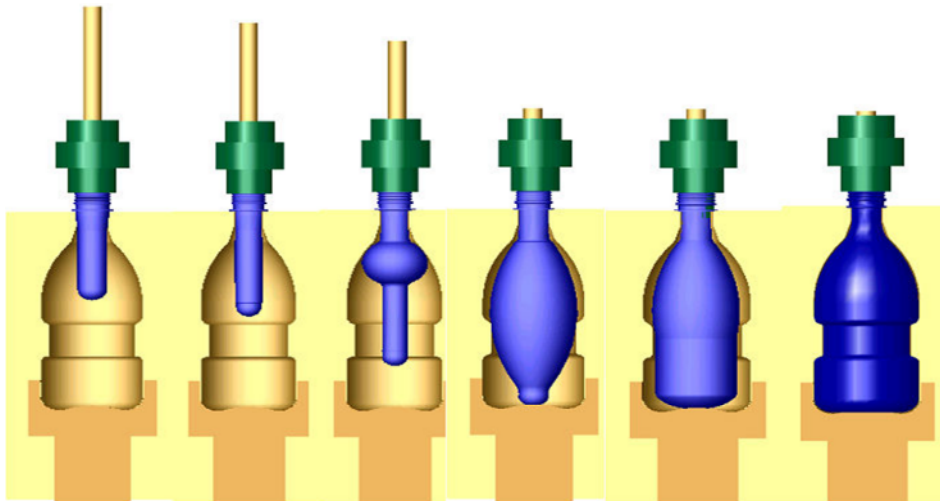


Figure III.7: Mise en forme des bouteilles en PET.

III.3.6.Migration potentiel à partir 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 [45,47,50] :

- ✓ 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...).
- ✓ 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).

- ✓ Des substances étrangères, ne faisant pas partie des listes positives, qui sont introduites involontairement durant la fabrication des matières plastiques.

Tableau III.5 : Migrants potentiels des bouteilles en PET [51].

Monomères / comonomères	Additifs	Catalyseurs	Produits de dégradation
Acide téréphtalique- Éthylène glycol	Iragnox 1010	Trioxyde d'antimoine Sb ₂ O ₃	Diéthylène glycol
Téréphtalate de diméthyle- Éthylène glycol	Irganox 1790		Acétaldéhyde Formaldéhyde Oligomères cycliques

III.3.7. Recyclage polyéthylène du téréphtalate

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 [52]. 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.

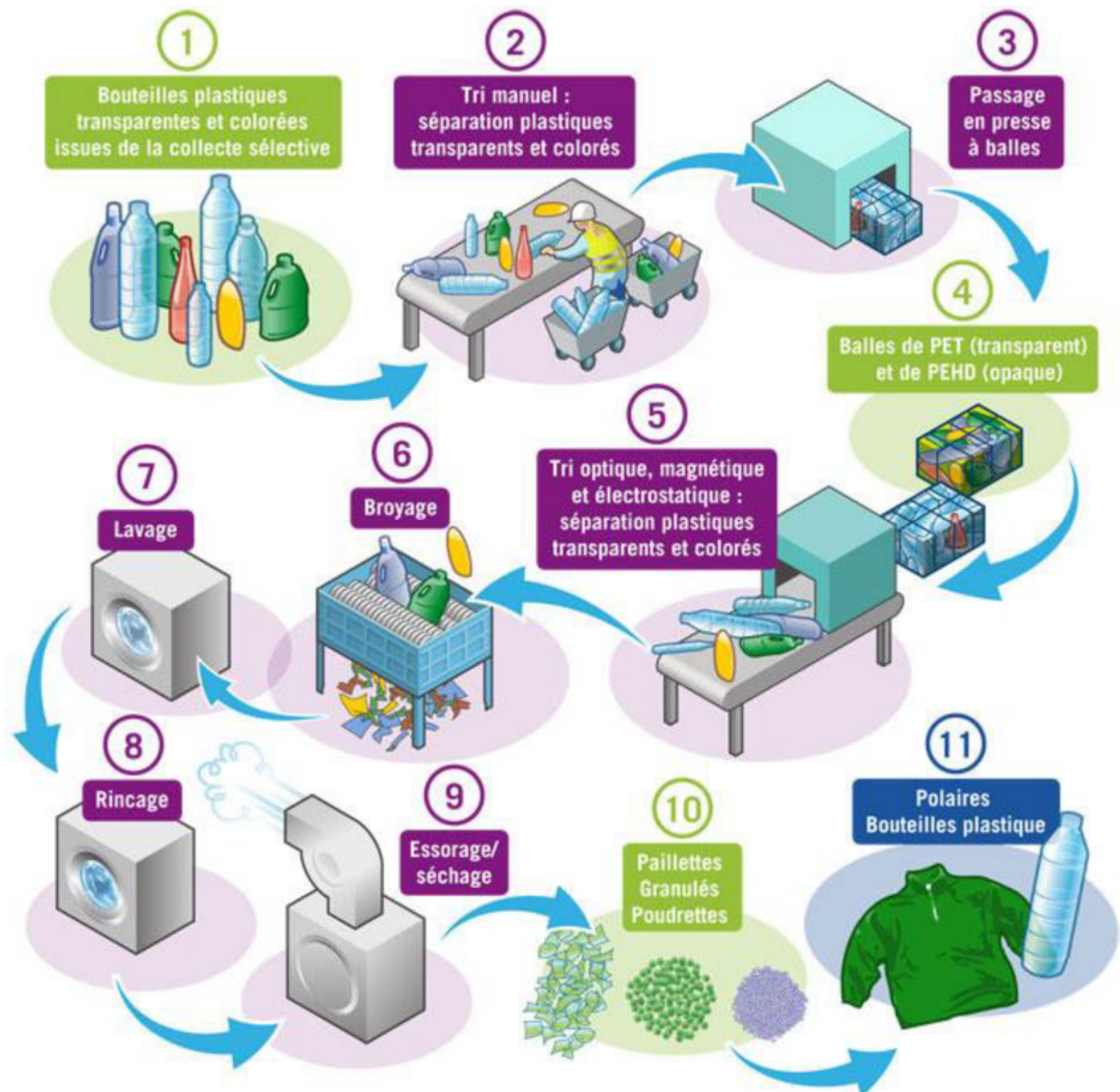
Cependant, la température modifie le polymère ce qui limite la température des lavages. De plus, la purification de ces bouteilles n'est pas en intégral, ce qui présente un inconvénient pour cette technique [32,52 ,53].

➤ **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 [26,52].

➤ **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 [33, 41,66].



Recyclage de PET par voie mécanique [53].

➤ **Recyclage mécanique avec décontamination du PET:**

Il 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 gazéifiés 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 [54].

Chapitre IV :

***Normes, réglementation et
sécurité alimentaire liée aux
emballages.***

IV.1. Introduction

La prédiction de la **contamination des aliments par les substances de l'emballage** est une préoccupation récente. Bien que les modèles disponibles aujourd'hui soient encore imparfaits, l'utilisation d'approches prédictives est très fortement encouragée par les autorités réglementaires européennes et nord-américaines. Elle obéit à deux priorités :

- Faciliter la libre circulation des aliments emballés, des emballages et de leurs constituants (polymère, additifs) sur leurs larges marchés intérieurs respectifs ;
 - Protéger le consommateur de contaminants chimiques potentiels issus de l'emballage.
- Dans cette logique, l'article 14 de la directive européenne « plastiques » 2002/ 72/CE introduit la possibilité de démontrer la conformité des matériaux plastiques à l'aide d'approches prédictives. Ces mêmes approches peuvent contribuer à répondre aux obligations imposées par la directive cadre 2004/ 1935/CE : obligation de traçabilité des matériaux au contact des aliments, obligation d'une évaluation et d'une décision de gestion de risque pour l'introduction d'une nouvelle substance.

IV.2. Normalisation des plastiques

La normalisation des plastiques, traitée dans les instances internationales, européennes et françaises s'est développée suivant trois axes principaux :

- **La normalisation des matériaux** des produits de base et des matériaux polymères destinés à être transformés par des techniques adaptées à ces matériaux (injection, moulage, stratification, extrusion, enroulement, etc.) ;
- **La normalisation des produits semi-finis ou semi-ouvrés** des éléments tels que plaques, tubes, feuilles, structures alvéolaires, composites, etc., obtenus à partir d'une première transformation des matériaux plastiques ;
- **La normalisation des produits finis** traite des matériels et des objets en matières plastiques. Les organismes de normalisation dans le monde travaillent en général en commun pour établir des normes dont l'application se veut d'être mondiale. Il est toutefois admis que les pays peuvent émettre des documents normatifs nationaux. Ceux-ci font souvent l'objet de bases de travail pour les normes internationales ou les normes européennes [55].

IV. 3. La réglementation européenne sur les matières plastique en contact avec les aliments

L'aptitude des matériaux au contact avec les aliments est régie par le Règlement CE n°1935/2004. Sont concernés en particulier les emballages et conditionnements, et les denrées alimentaires destinées à l'alimentation [56].

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 [35]:

- 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 [56].

IV. 4. Surveillance et contrôle

Devant le développement rapide des matériaux plastiques, le législateur a fait en sorte que les problèmes de la salubrité soient résolus en imposant que le choix de ces matériaux soit basé sur deux objectifs principaux [57] :

- Réaliser l'aptitude à l'emploi ;
- Ne pas nuire à la santé du consommateur.

Les dispositions de la réglementation entraînent le contrôle de son application pratique, dans l'intérêt même des producteurs, des transformateurs, des utilisateurs et des consommateurs.

Elles résultent pratiquement :

- De autocertification industrielle ;
- De l'intervention d'organismes spécialisés pouvant procéder à des contrôles systématiques ou inopinés.

IV.4.1.Essai de migration

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 93/8/CEE et 97/48/CEE précise les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être effectués. Pour cela, des liquides simulant les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions de tests (temps de contact et températures) sont normalisées.

IV.4.1.1.Milieu d'essai (directive 97/48/CE)

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

Par convention, ceux-ci sont classés selon qu'ils possèdent les caractéristiques d'un ou de plusieurs types d'aliments. Les types d'aliments et les simulateurs d'aliments à utiliser sont indiqués au tableau IV.1 [58].

Tableau IV.1 : les simulateurs d'aliments [56].

Type d'aliment	Classification conventionnelle	Simulateur d'aliment	Abréviation
Aliments aqueux (PH>4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur A est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE du conseil	Eau distillée ou eau de qualité équivalente	Simulateur A
Aliments acides (PH<4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur B est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	Acide acétique à 3M% (masse/volume)	Simulateur B
Aliments Alcoolisés	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur C est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE modifiée par la directive 2007/19/CE	Ethanol à 10%. Cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10%	Simulateur C
Aliments Gras	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur D est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	Huile d'olive raffinée ou autres d'aliments gras simulateurs	Simulateur D
Aliments Secs	Prescrit par la directive 85/572/CEE	Poly(phénylèneoxide)	Simulateur E

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 [56].
- 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) [56].

IV.4.1.2. Condition de migration (Directive 97/48/CE)

Selon les conditions d'utilisation d'un emballage, la température et la durée du test de migration à prendre en compte sont définies dans les Tableau IV.2 et Tableau IV.3 :

Tableau IV.2 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) [24].

Conditions de contact réelles (temps)	Conditions d'essais
<5 min	5 min
5 min < t ≤ 0,5 h	0.5h
0,5 h < t ≤ 1 h	1h
1 h < t ≤ 2 h	2h
2 h < t ≤ 4 h	4h
4 h < t ≤ 24 h	24h
24 h < t	10j

Tableau IV.3 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) [34].

Conditions de contact (température)	Conditions d'essais
< 5°C	5°C
5°C < T ≤ 20°C	20°C
20°C < T ≤ 40°C	40°C
40°C < T ≤ 70°C	70°C
70°C < T ≤ 100°C	100°C
100°C < T ≤ 121°C	121°C
121°C < T ≤ 130°C	130°C
130°C < T ≤ 150°C	150°C
T > 150°C	175°C

Généralement, les essais se font souvent dans les conditions proches des normales comme la température ambiante, par exemple pour de l'huile d'olive conservée à température ambiante on évalue les essais de migration à 20 et 40°C pendant 12 jours.

IV.4.2.Limite de migration

Quatre limites de migration sont définies par les textes réglementaires européens [56] :

- **La limite de migration globale(LMG)** : elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau. Elle est définie par la directive 90/128/CEE qui précise que cette limite est une mesure de l'inertie de l'emballage et permet un contrôle efficace

Elle est fixée à 60 mg de migrant par kilogramme d'aliment dans les cas suivants :

- Tout dispositif de fermeture tel que les bouchons, joints ou les capsules.
- Des emballages qu'on peut remplir mais dont la surface est impossible à calculer.
- Des objets ou des récipients qui peuvent être remplis, d'une capacité allant de 500 ml jusqu'à 10 litres.

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

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

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

Cette limite est fixée dans les « listes positives » sous l'abréviation LMS. (Directive 90/128/CEE).

- **Quantité maximale dans le matériau de l'emballage(QM)**

C'est la quantité maximale autorisée de substance (dose maximale d'emploi) dans le matériau pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment.

Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques [31].

- **Quantité maximale par unité de surface(QMA)**

Cette restriction est la quantité maximale par unité d'aire d'emballage, employée lorsque la migration est inférieure à 0,05 mg/kg. C'est le cas des substances employées en très faibles quantités, dont la migration est faible et lorsque la migration totale reste acceptable [31].

Chapitre IV : Normes, réglementation et sécurité alimentaire liée aux emballages.

Le tableau IV.4 illustre quelques exemples de substances migrantes dans les emballages, ainsi que leur caractère toxique.

Tableau IV.4. : Limites de migration de quelques substances migrantes [59].

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

IV.4.3. Chaîne de responsabilité

La directive cadre 89/109/CEE du 21 décembre 1988, transcrite en droit français par le décret 92-631 du 8 juillet 1992, propose « *sans préjudice d'éventuelles dérogations prévues dans des directives spécifiques* » une **procédure de conformité**.

La directive 89/397/CEE du 14 juin 1989 traite du contrôle officiel des denrées alimentaires ; elle inclut les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires et en prévoit l'inspection par des autorités compétentes.

Les matériaux aptes au contact alimentaire font l'objet d'un marquage de conformité selon la directive 80/590/CEE du 9 juin 1980.

Pour qu'un matériau ou un objet mis à la vente soit apte au contact des denrées alimentaires, il faut qu'à tous les stades des transactions commerciales soit assurée la conformité du produit à la réglementation en vigueur.

Le **fabricant de résines** (polymères, copolymères, etc.) et le **fabricant d'additifs** (stabilisants, lubrifiants, colorants, etc.) garantiront qu'il n'entre dans leurs produits respectifs que des substances autorisées par la réglementation française et/ou européenne, (avec

éventuellement indication de la teneur maximale tolérable dans les produits alimentaires : migration spécifique). Ceci constitue l'**attestation de conformité** donnée par le fabricant des matières de base et des adjuvants utilisés dans les matériaux en plastique pour l'emballage des aliments.

Le **transformateur** (fabricant de matériaux ou d'objets finis), s'il ne modifie pas lui-même la composition des formules, peut, en se référant aux garanties données par ses fournisseurs, porter la mention « pour contact alimentaire » dans les conditions prévues (cf. article 7 du décret no 92-631 du 8 juillet 1992).

Lorsqu'il met en contact un matériau (ou un objet) d'emballage et une denrée alimentaire, le **conditionneur** doit, en plus, s'assurer de son inertie à l'égard de celle-ci dans les conditions prévues d'utilisation. En particulier, les matériaux et objets utilisés à cette fin « ne doivent céder, dans leurs diverses conditions d'emploi, aucune quantité d'éléments susceptibles de modifier anormalement la composition des produits alimentaires, notamment en leur conférant un caractère nocif ou en en altérant les qualités organoleptiques [60].

IV.4.4. 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 [61].

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 [61].



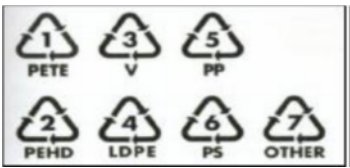



Les **mentions générales obligatoires** devant figurer sur les aliments sont [62]:

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

Chapitre IV : Normes, réglementation et sécurité alimentaire liée aux emballages.

Le tableau IV.5 illustre les différents pictogrammes rencontrés dans l'emballage plastique.

Tableau IV.5: Différents pictogrammes rencontrés dans les emballages plastiques [61,62].

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 container, 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.

Chapitre V :
Les techniques d'analyses
utilisées

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées afin de détecter la migration des additifs présents dans les formulations étudiées sont décrites.

V.2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est l'une des techniques disponibles à ce jour pour l'analyse minérale des éléments en solution, elle a permis de mettre en évidence le phénomène de migration spécifique de différents additifs. Elle permet de détecter des teneurs de l'ordre du microgramme.

V.2.1 Principe

Un atome à son état fondamental (E_0) peut passer à son état excité (E_1) en lui fournissant un quantum d'énergie au moyen d'un photon, l'énergie de ce photon doit être égale à la différence d'énergie de l'atome entre son état fondamental et son état excité [63].

$$E_1 - E_0 = h\nu \quad (V.1)$$

h : constante de Planck ($6,626\ 0755\ 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$)

ν : fréquence de l'onde lumineuse en s^{-1} .

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur ce principe mais à condition que l'échantillon soit à l'état gazeux. Et que l'absorbance obéisse à une loi similaire à celle de Beer-Lambert et cela pour un rayonnement monochromatique [63].

V.2.2 Appareillage

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base (figure V.1)), à savoir [63]:

- Une source de lumière (source primaire) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ_0 ;
- Un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- Un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- Un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde λ_0 ;
- Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

À côté de ces éléments essentiels, nous trouvons l'un ou l'autre complément suivant le degré de perfectionnement de l'appareil. Il peut s'agir :

- D'un diviseur de faisceau lumineux dans les appareils à double faisceau ;
- D'un correcteur d'absorptions non spécifiques ;

- D'un système permettant la visualisation des signaux spécifiques et non spécifiques.

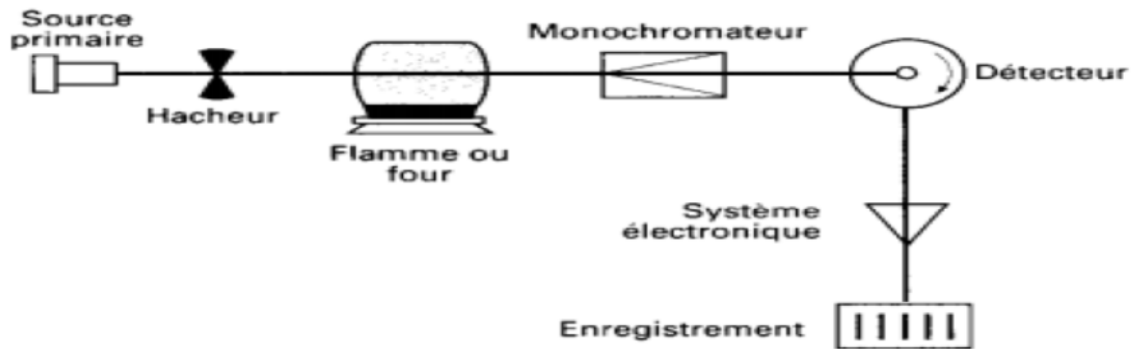


Figure V.1 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [63].

V.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant [30].

V.3.1 Principe

Lorsque la longueur d'onde 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 [64]. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Or il existe deux types de vibrations [759]:

- 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

V.3.2 Appareillage

➤ Source de rayonnement infrarouge :

Constituée d'un filament de Nernst (composé d'oxyde de zirconium essentiellement) ou d'un Globar (bâtonnet de carbure de silicium)

➤ Détecteur :

les plus utilisés sont les détecteurs thermiques.

➤ Interféromètre :

Cet instrument permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de Michelson utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe. Ces deux faisceaux se recombinent sur la séparatrice et sont réfléchis sur le détecteur. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. [65].

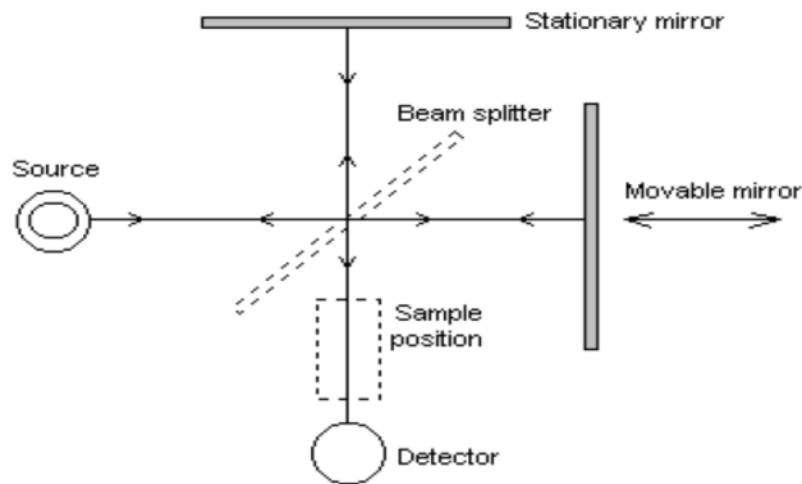


Figure V.2 : Interféromètre de Michelson [66].

V. 4. Microscopie électronique à balayage

La **microscopie électronique à balayage** (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles. [67].

V. 4. 1 Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible.

Ces interactions électron/matière constituent des signaux qui sont détectés et envoyés sur un écran cathodique sous forme d'un signal modulé en intensité pour former une image de l'échantillon. Le grandissement est déterminé par le rapport de la largeur de balayage de l'écran à la largeur de balayage de la sonde sur l'échantillon [68].

V. 4. 2 Appareillage

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants (figure V.3) :

- Une colonne électronique, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (« condenseurs »), un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique du faisceau.
- Une chambre « objet », où est introduit l'échantillon (soit directement soit par l'intermédiaire d'un sas).
- Un ensemble de détecteurs qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible.
- Un système de visualisation des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon.
- Un ensemble de pilotage et de contrôle informatique, généralement de type compatible PC, l'imagerie étant numérique [69].

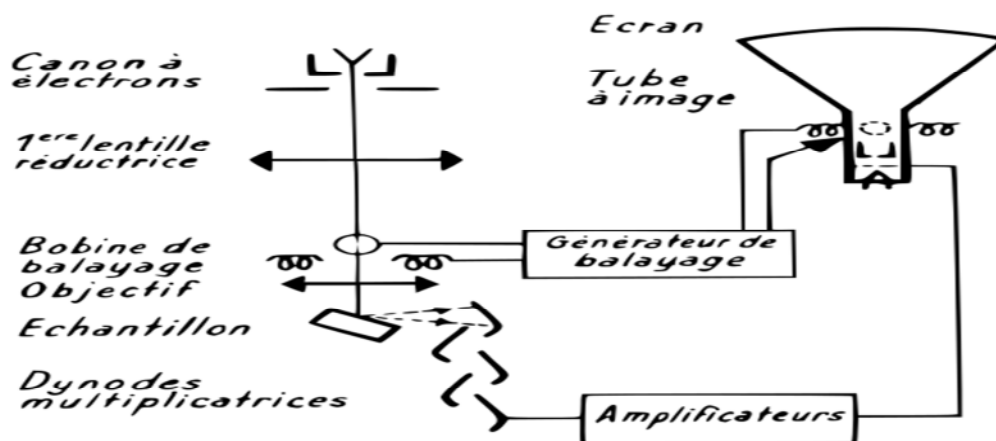


Figure V.3 : Schéma de base d'un appareil de MEB .

Chapitre VI :

***Produits utilisés et
méthodologie expérimentale***

VI.1. Produits utilisés

VI.1.1. Eprouvettes de PP

Nous avons préparés nos échantillons de PP (coloré et non coloré) à partir des barquettes de margarine MATINA fabriquées au niveau de l'unité de Lalla Khedidja de l'entreprise CEVITAL.(Figures VI.1 et VI.2).



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



Figure VI.2 : Barquette en PP non coloré.

Le tableau VI.1 résume les différentes caractéristiques du polypropylène utilisé pour la fabrication des barquettes.

Tableau VI.1 : Propriétés du PP utilisé [69].

Caractéristiques	Valeur
Point de fusion (°C)	165
Température maximale d'exploitation (C°)	90-120
Température minimale d'exploitation (C°)	-10 à -60
Résistance aux ultra-violets	Mauvaise
Résistance à la tractation (MPa)	25-40
Densité (g/cm ³)	0.905
Indice de réfraction	1.49

VI.1.2. Eprouvettes de PET

Les échantillons de PET sont préparés à partir des bouteilles d'huile de tournesol de marque Elio fabriquées dans le complexe industriel agroalimentaire CEVITAL de BEJAIA (Figures VI.3).



Figure VI.3: Bouteille d'huile de tournesol (Elio).

Les spécifications du PET sont regroupées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Propriétés de PET utilisé [70].

Aspect	Granulés sphériques et ou cylindriques de forme homogène
Température et temps de Séchage	160 / 170°C – 04 / 05 h
Point de fusion	247 ± 2 °C
Température de moulage	270 / 290 °C
Densité	1,39 ± 0,01gr/cm ³
Indice de viscosité	0,8 ± 0,02 dl/gr
Teneur en eau (humidité)	< 0,2 (% Pondéral)
Impuretés (Poussière)	< 0,02 (% Pondéral)
Point de cristallisation	250 ± 5 °C
Poids de 100 granulés	1,4 ± 0,1gr

VI.1.3. L'huile d'olive

L'huile d'olive brute est utilisée comme simulant alimentaire de corps gras pour les essais de migration pour les deux polymères (PP et PET).

Nous avons travaillé avec une huile d'olive vierge extra de la marque CHIALI fabriquée au niveau de l'entreprise OLEMED (SIDI BEL ABBES).

Le tableau VI.3 résume les principales caractéristiques et valeur nutritives pour 15 ml de l'huile d'olive.

Tableau VI.3 : Caractéristiques et valeur nutritives de l'huile d'olive [71].

Caractéristiques	Valeur
Calories (calorie)	120
Total des acides gras (g)	14
Acides gras saturés (g)	2
Acides gras moninsaturés (g)	10
Acides gras polyinsaturés (g)	1.1
Cholestérol	0
Total des hydrates de carbone (g)	0
Protéine (g)	0
Vitamine A (%)	0
Vitamine C (%)	0
Calcium	0
Fer	0

VI.2. Mode opératoire des essais de migration

Les essais de migration sont effectués à partir d'éprouvettes de PP (coloré et non coloré) et de PET. Les échantillons de PET sont découpés en carré de 1 cm de côté à partir de bouteilles d'huile ELIO de 1L. Par contre pour les éprouvettes de PP (coloré et non coloré) sont découpées en cercle de 1cm de diamètre à partir de barquettes de margarine MATINA.

Les essais de migration se sont réalisés pendant 12 jours avec agitation et à deux températures (20 °C et 40 °C) afin de pouvoir étudier l'effet de la température sur les phénomènes d'interactions entre les éprouvettes et l'huile d'olive.

La cellule de migration est en verre et contient douze éprouvettes immergées dans un volume d'huile de 120 cm³, insérées dans une tige en acier inoxydable.

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

La figure VI.4 illustre le dispositif expérimental utilisé.

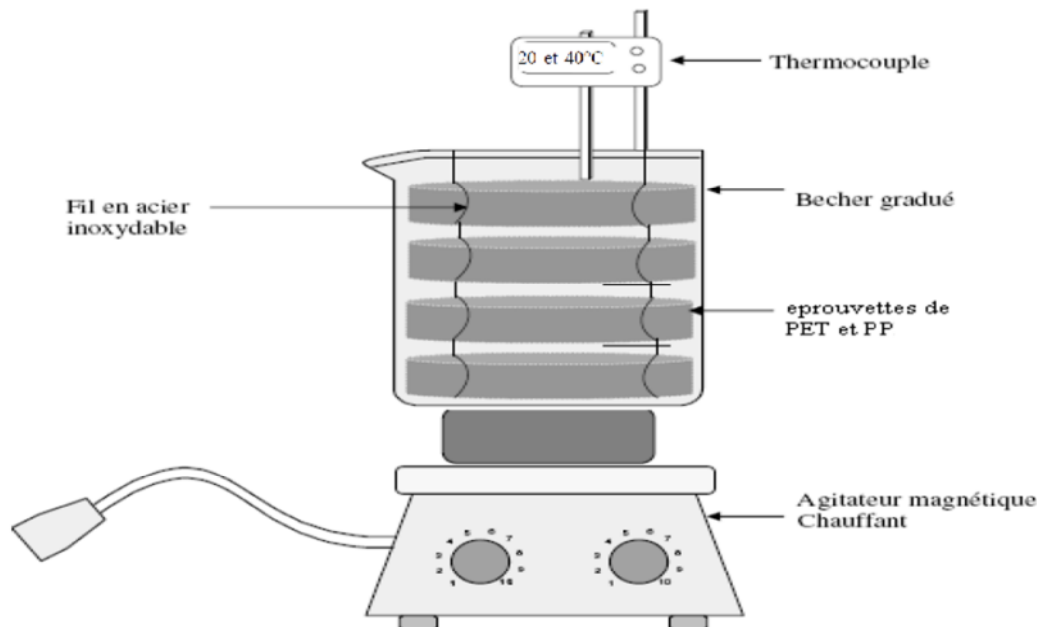


Figure VI.4: Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.

Afin d'étudier le phénomène de la migration, on suit la variation de masses par un prélèvement d'une pastille et de 10ml du milieu simulateur (huile d'olive) chaque jour.

Les pastilles sont prélevées puis essuyer pour être pesé à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0.0001 g.

VI.3. Mesure et méthode d'analyse de la migration

VI.3.1. Mesure de la variation de masse

La mesure de variation de masse est effectuée dans le but d'identifier les phénomènes qui se produit lors du contact entre les éprouvettes et le milieu simulateur.

Le taux de variation de masse est calculé selon la relation suivante :

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

Ou :

m_t : est la masse de l'échantillon essuyé et pesé plusieurs fois jusqu'à stabilisation de la masse
 m_i : la masse initiale de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur.

VI.3.2. Analyse par Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier IFTR

Cette technique a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) de la marque **Thermo-Nicolet** « Nexus » .

Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages.

L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (OMNIC).

Le spectromètre FT-IR fonctionne sous les mêmes principes qu'un simple spectromètre. Ses mécanismes sont logés dans deux compartiments: Banc optique et le compartiment de l'ordinateur comme le montre la figure V.4.



Figure VI.5: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

L'analyse a été faite sur des éprouvettes de PET et PP (coloré et non coloré) qui ont subis les tests de migration et pour cela on a procédé comme suit :

➤ Pour le PP coloré Les films sont préparés selon le mode opératoire suivant :
0,03g d'éprouvette de PP coloré sont dissous dans 3 à 4 ml de xylène à une température environ de 120°C. Après dissolution complète, la solution est versée sur un support en verre que l'on introduit en étuve pendant une heure à une température de 40°C. Le film blanc et mince est ensuite décollé et analysé.

- Pour les éprouvettes de PET, elles ont été analysées tel qu'elles sont vue leurs transparences.
- L'analyse des éprouvettes en PP non coloré a directement été effectuée selon le mode ATR.

VI.3.3. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

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

Le spectromètre utilisé pour l'analyse des métaux Ca et Fe est de marque Perkin Elmer en mode flamme.

La minéralisation des échantillons de PET et PP (coloré et non coloré) a été réalisée de la manière suivante :

- Peser une prise d'essai de 0,03 g de la pastille dans un creuset en porcelaine,
- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches,
- Ajouter 1 ml d'acide nitrique supra pur,
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 10 ml avec le même solvant.

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série des solutions étalons. Pour chaque élément dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée.

VI. 3. 4. Microscopie électronique à balayage

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

Les échantillons de PP et PET ont été analysés après métallisation par un microscope électronique à balayage de marque **JEOL JSM-6360. UV** relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

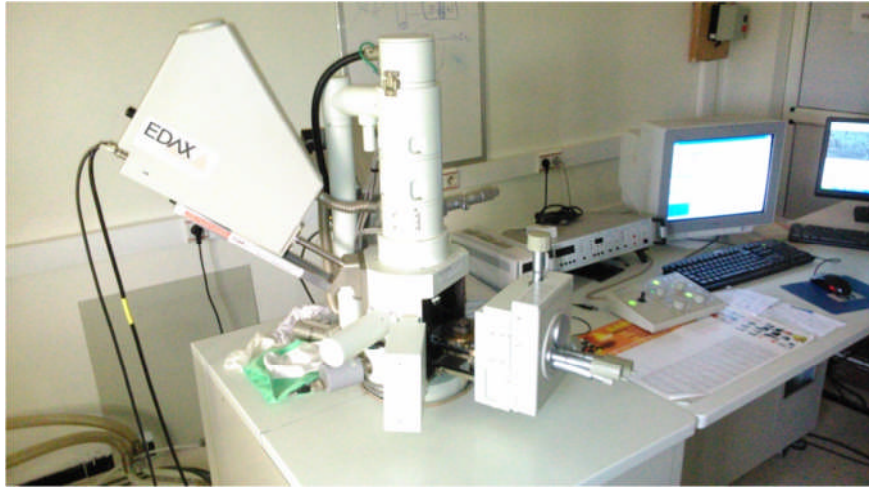


Figure VI.6: Microscope électronique à balayage.

Vu que le PP et PET sont des isolants électriques, nous avons procédé à une métallisation par une quantité d'or afin de les rendre conducteurs.

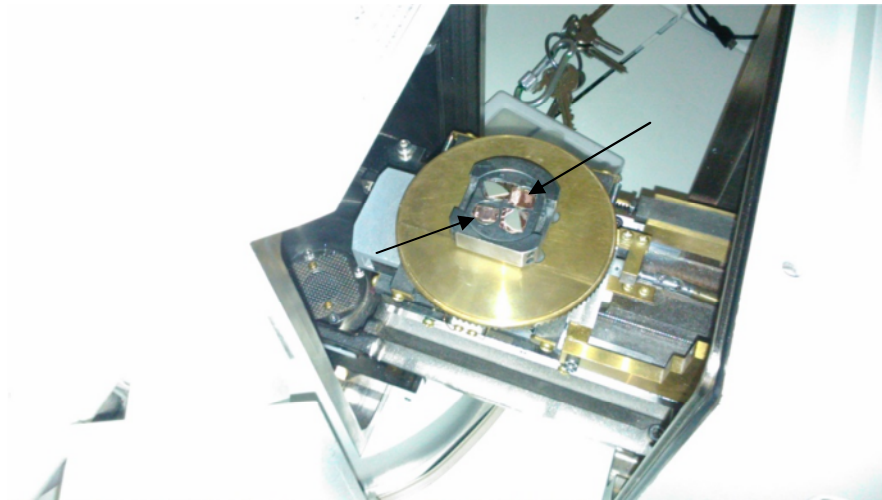


Figure VI.7: Echantillons de PP et PET placés sur le porte échantillons après métallisation.

L'analyse a été faite dans les conditions opératoires suivantes :

- Détecteur : SEI
- Tension d'accélération : entre 3kV à 10 kV.
- Agrandissement : de X 45 Jusqu' X 1100.

Chapitre VII :
Résultats et discussions

VII.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons exploiter les résultats expérimentaux obtenus par les différentes analyses telles que la variation de masse, la spectroscopie IR, SAA et le MEB dans le but de montrer l'existence des interactions entre les emballages plastiques et leur contenu.

VII.2.Etude préliminaire des interactions emballages/milieu simulateur basée sur la variation de masse.

VII.2.1.Evolution du taux de variation de masse

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

- Le phénomène de sorption
- Le phénomène de migration

L'évolution du taux de variation des éprouvettes est une méthode fiable pour démontrer l'existence des phénomènes décrits.

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

Dans le cas contraire, si le taux de variation de masse diminue, cela indique le passage d'une certaine quantité d'additifs vers le milieu simulateur.

Dans cette partie nous allons identifier la nature des phénomènes qui se produisent lors du contact du PET et du PP (coloré et non coloré) avec l'huile d'olive après avoir été en contact pendant 12 jours.

VI.2.2. Effet de la nature des polymères

Les figures VII.1 et VII.2 illustrent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse dans le cas des éprouvette à base de PP (coloré et non coloré) et PET à 20°C et 40°C.

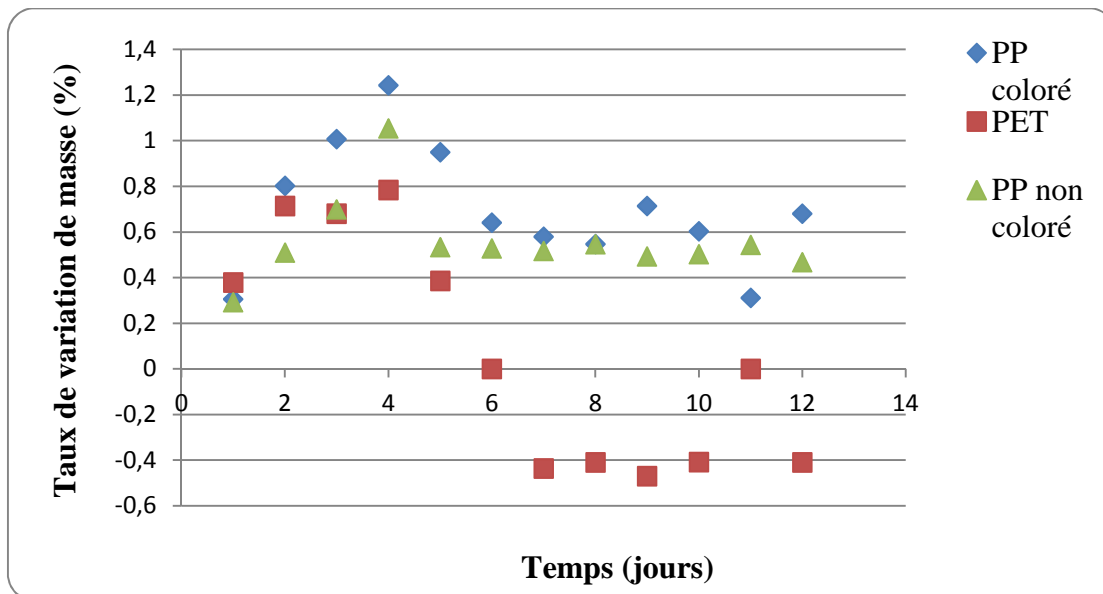


Figure VII.1: Variation de masse des éprouvettes de PP (coloré et non coloré) et PET en fonction du temps à 20°C.

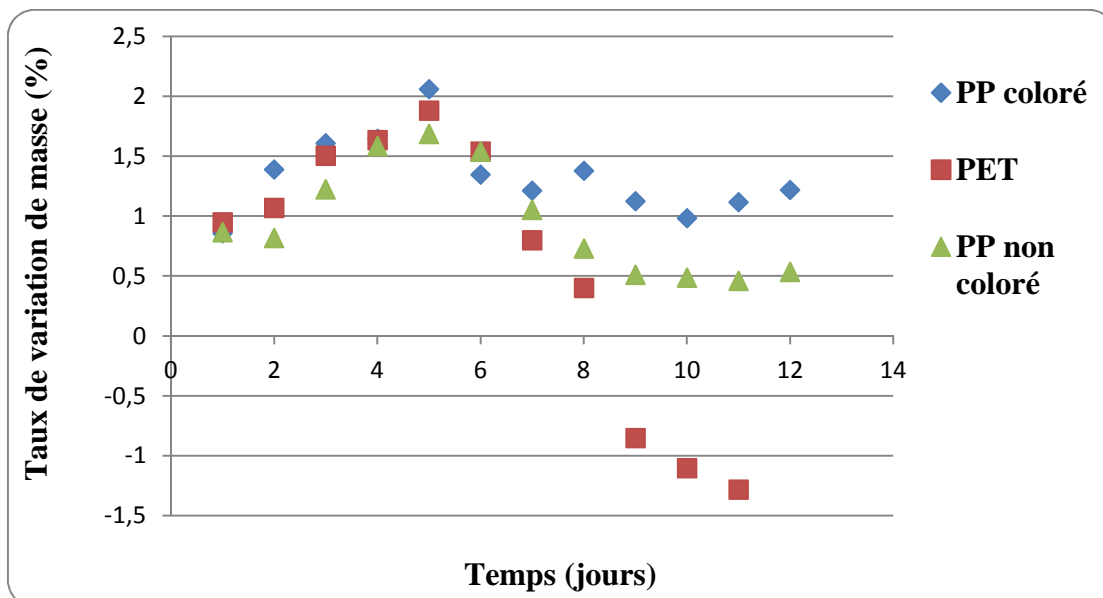


Figure VII.2: Variation de masse des éprouvettes de PP (coloré et non coloré) et PET en fonction du temps à 40°C.

Chapitre VII : Résultats et discussions

D'après les figures VII.1 et VII.2 on remarque que :

- L'allure des courbes est identique pour les trois polymères étudiés et pour les deux températures. Une phase croissante suivie par une phase décroissante. La phase croissante implique un phénomène de sorption. Par contre la phase décroissante montre la présence de phénomène de migration.
- Dans le cas du PET à 40 °C on observe une augmentation du taux de variation de masse durant les 5 premiers jours qui s'explique par le gonflement des éprouvettes, donc une pénétration du milieu simulateur vers l'éprouvette. On conclut que le phénomène de sorption est plus important par rapport à la migration. A partir du 7^{ème} jour, il y a diminution du taux de variation de masse qui signifie la migration de certains composés à partir des éprouvettes vers le milieu simulateur. C'est donc un phénomène de migration qui prédomine.
- Dans le cas du PP (coloré et non coloré) à 40 °C une augmentation de taux de masse pendant les 5 premiers jours est observée. Elle est expliquée par le phénomène de sorption avec une intensité importante dans le cas du PP coloré par rapport au PP non coloré. A partir du 6^{ème} jours le phénomène de migration prédomine.
- A 20 °C les deux phénomènes sont remarqués pour les trois polymères à l'exception que l'augmentation du taux de variation masse n'a duré que les quatre premiers jours.
- le phénomène de sorption est plus intense dans le cas du PP. Par contre le phénomène de migration est plus remarquable dans le cas de PET. Des taux de variations de masse négatives sont mesurées .
- D'autre part, les courbes de variations de masse des éprouvettes de PP coloré et non coloré montrent que la migration est importante dans le cas des éprouvettes de PP coloré, qui peut être expliqué par la présence des substances migrantes supplémentaires présentes dans l'emballage.

VI.2.3. Effet de la température sur le taux de variation de masse

Les figures VII.3, VII.4 et VII.5 illustrent, respectivement, l'effet de la température sur l'évolution du taux de variation de masse des pastilles de PET et de PP (coloré et non coloré) en fonction du temps aux deux températures (20°C et 40°C).

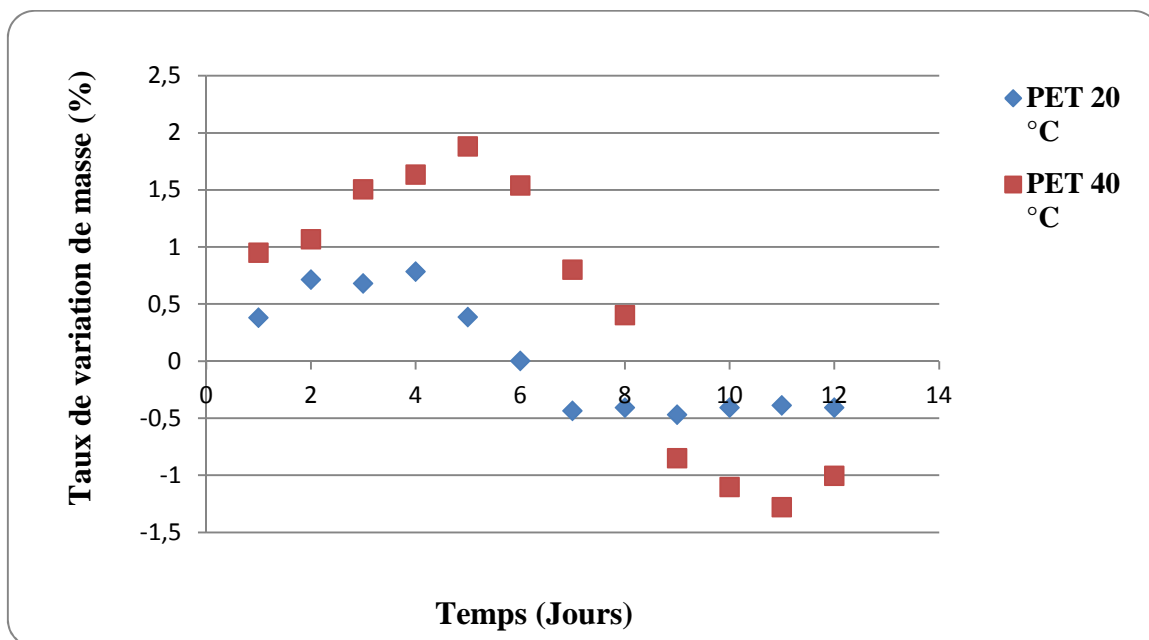


Figure VII.3 : Variation de masse des éprouvettes de PET en fonction du temps à 20 °C et 40°C.

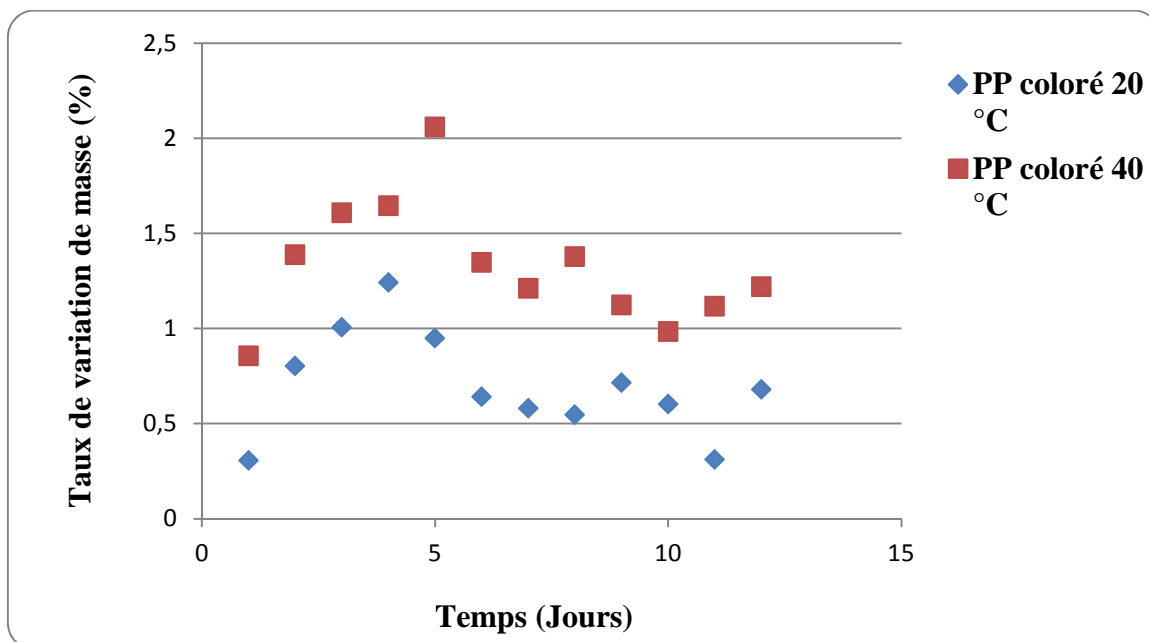


Figure VII.4 : Variation de masse des éprouvettes de PP coloré en fonction du temps à 20 °C et 40°C.

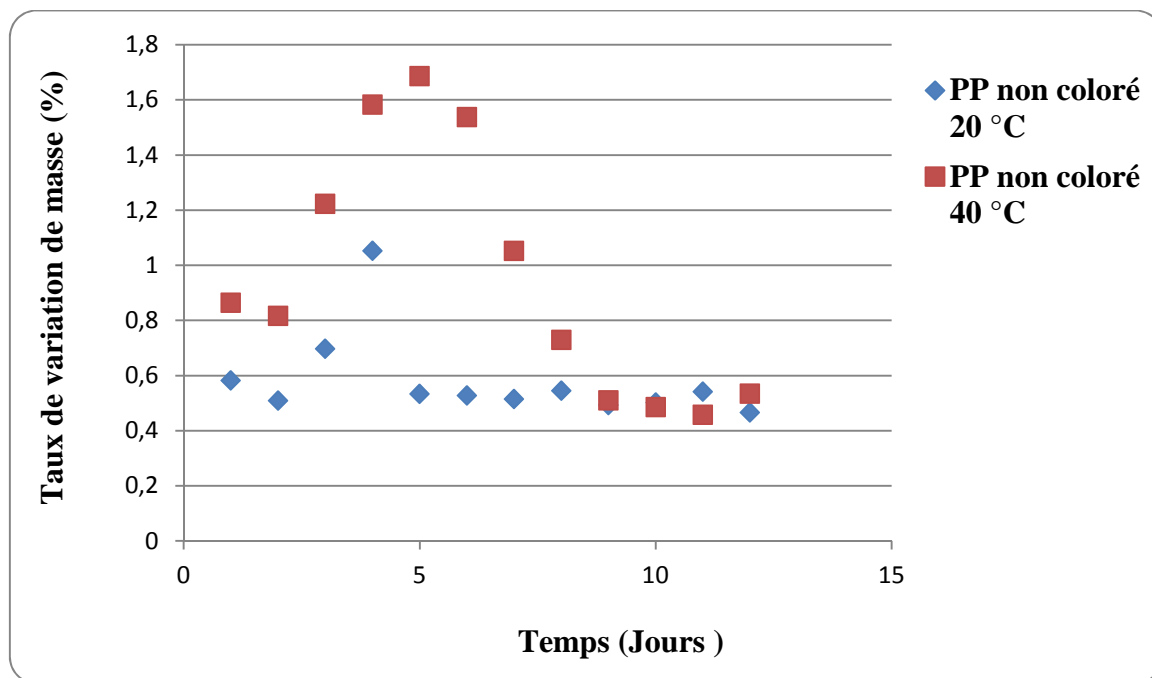


Figure VII.5 : Variation de masse des éprouvettes de PP non coloré en fonction du temps à 20 °C et 40°C.

Globalement, d'après les figures VII.3 ,VII.4 et VII.5, on remarque une augmentation de la masse des pastilles (pour le premier jour), cela indique une pénétration du milieu simulateur dans les pastilles.

➤ Dans le cas du PET le taux de variation est plus grand à 40 °C qu'à 20 °C pendant les 5 premiers jours .Donc le phénomène de sorption est important et prédominant .On notera aussi à partir de 5 éme jour une diminution qui se produit ce qui signifie la migration de certains additifs vers le milieu simulateur.

On remarque aussi que les taux de variation de masse sont relativement beaucoup plus marqués à 40 °C qu'à 20 °C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur le phénomène de perte de masse des éprouvettes. En effet, la température augmente la mobilité des composés, ce qui favorise leur passage dans le milieu simulateur.

➤ Dans le cas du PP (coloré et non coloré), durant les cinq premiers jours, le taux de variation de masse est relativement élevé, ce qui implique la pénétration de certains constituants de l'huile dans les éprouvettes, c'est le phénomène de sorption. Après, on observe la diminution du taux de variation de masse, ce qui signifie la migration de certains additifs vers le milieu simulateur.

➤ Les deux phénomènes sont plus importants à 40 °C, ce qui illustre bien l'effet de la température sur les interactions contenu/contenant.

VII.3. Etude des interactions basée sur les résultats d'analyse physico-chimiques

VII.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Dans ce chapitre, nous aborderons l'étude des interactions entre les éprouvettes en PP coloré et de PET et les milieux simulateurs en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

L'analyse des spectres infrarouges permet de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs ayant migré et de faire une estimation semi-quantitative de leur migration par le calcul des rapports d'absorbances à partir des spectres des éprouvettes analysées.

VII.3.1.1. Analyse du spectre infrarouge du PP coloré et non coloré avant et après contact avec le milieu simulateur

- Analyse du spectre infrarouge du témoin PP (coloré et non coloré)

Le spectre infrarouge de la pastille PP témoin (qui n'a subi aucun essai de migration) est illustré dans la figure VII.6.

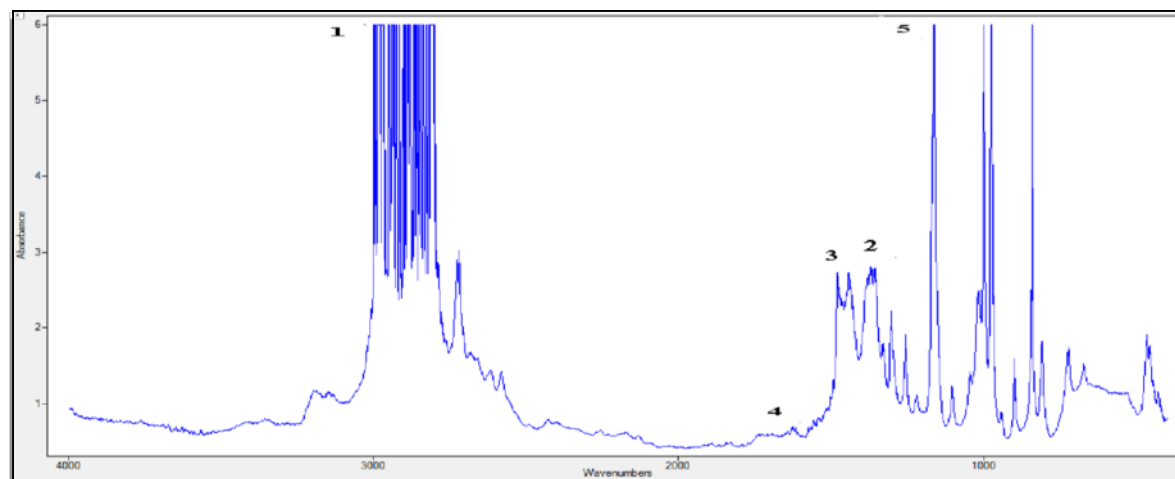


Figure VII.6: Spectre infrarouge de la pastille de PP témoin.

Le tableau VII.1 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge de la pastille PP coloré.

Chapitre VII : Résultats et discussions

Tableau VII.1 : Principales bandes caractéristiques de la pastille de PP témoin [72].

Numéro	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Groupement
1	2918	Elongation	-CH (PP)
2	1374	Déformation	-CH ₃ (PP)
3	1450	Déformation	-CH, -CH ₂ (PP)
4	1725	Elongation	-C=O
5	1166	Elongation	-C-O

Les bandes détectées à des longueurs d'onde 1374 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ et 2918 cm⁻¹ respectivement caractérisent les groupements fonctionnels spécifiques au PP.

La présence des bandes correspondant à la vibration d'élongation (-C-O) et (-C=O) indique la présence de la fonction éther et d'une fonction carbonyle qui seraient présentes dans certains additifs par exemple l'Irganox 1010 et l'Irganox 1076 qui sont des antioxydants dont les structures sont représentées dans la figure VII.7

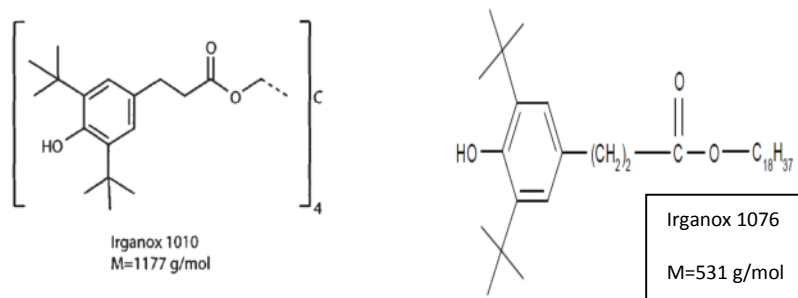


Figure VII.7 : Structures chimiques de l'Irganox 1010 et de l'Irganox 1076.

➤ Analyse des spectres des films du PP coloré après contact avec l'huile d'olive

Les figures VII.8 et VII.9 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C et 40 °C, respectivement pendant, 3 jours, 6 jours, 9 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

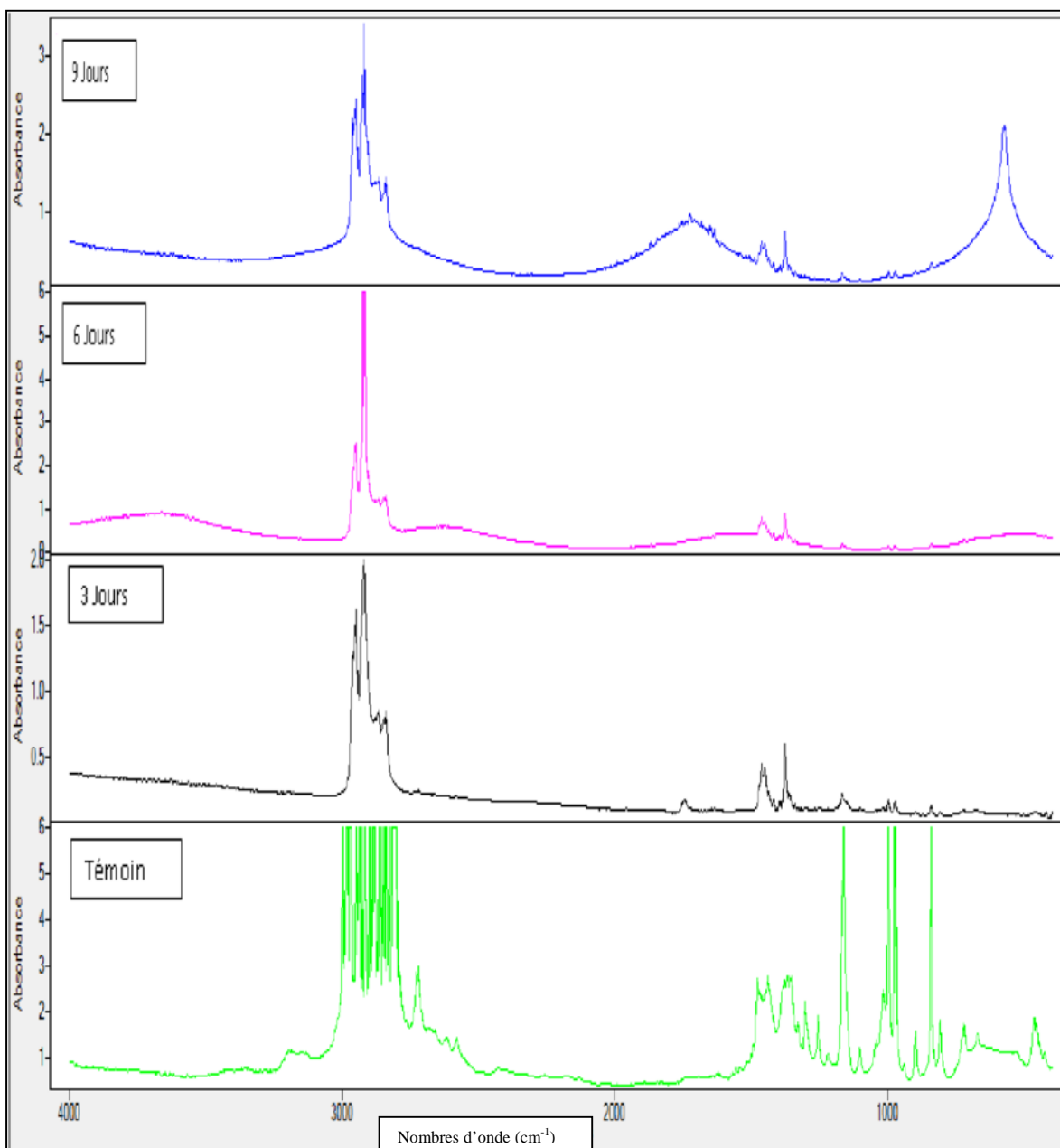


Figure VII.8 : Spectres infrarouges des éprouvettes de PP coloré ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.

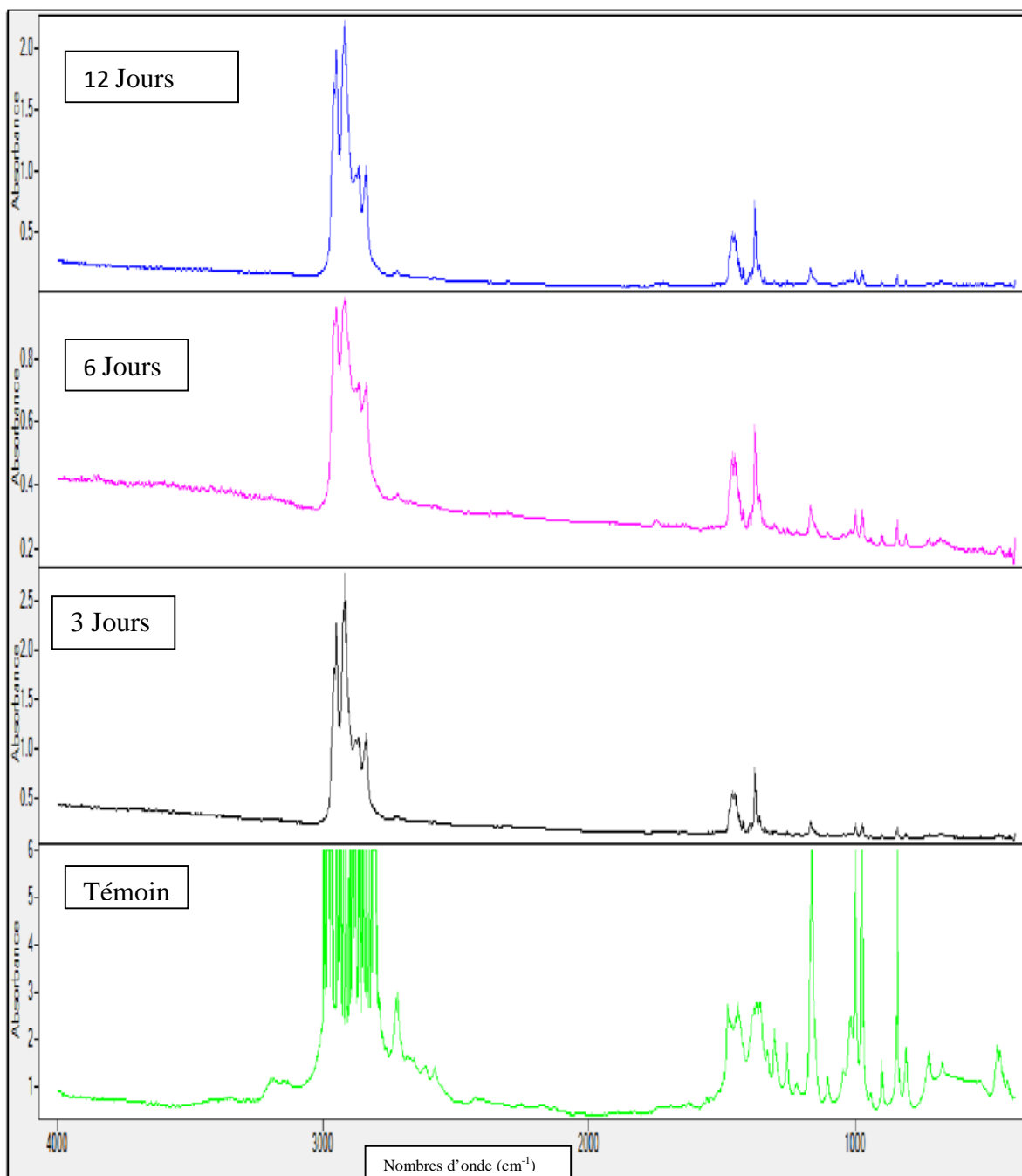


Figure VII.9 : Spectres infrarouges des éprouvettes de PP coloré ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C.

Une estimation semi quantitative de la migration des additifs s'avère nécessaire car les différents spectres obtenus ont montré qu'il y a effectivement des changements des bandes de vibration. Pour cela on prend comme bande de référence la bande à 1374 cm⁻¹ puis on calcule les rapports d'absorbance suivants :

-migration liée au groupe -C-O : A_{1166}/A_{1374}

- migration liée au groupe C=O : A_{1725}/A_{1374}

Chapitre VII : Résultats et discussions

La variation des rapports d'absorbance en fonction du temps est représentée dans les figures VII.10 et VII.11:

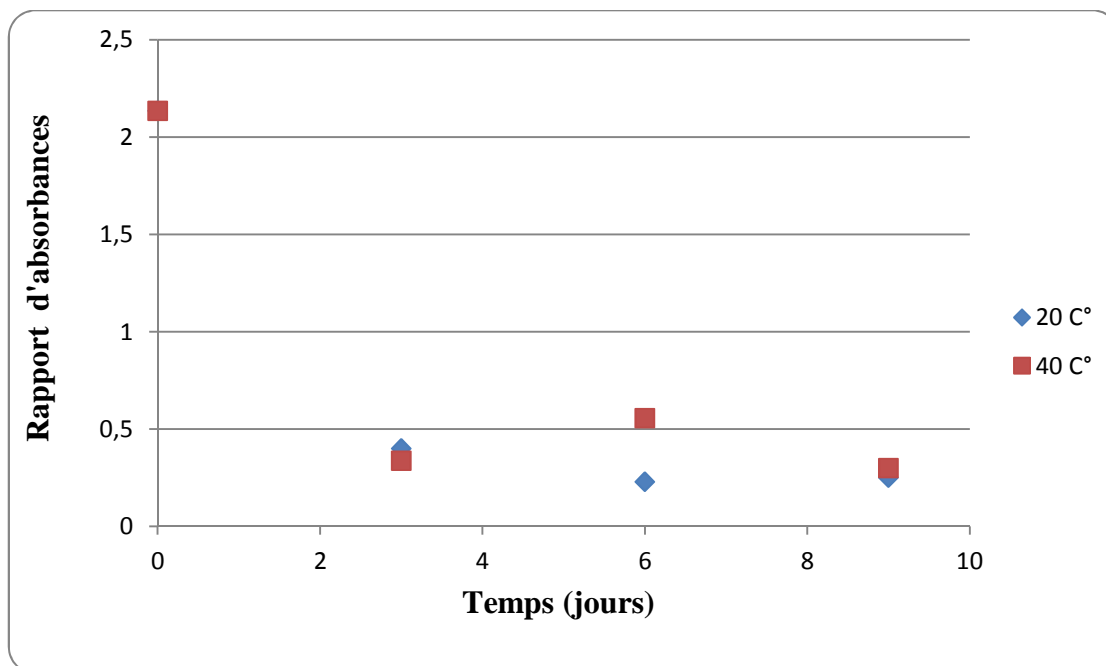


Figure VII.10: Evolution du rapport d'absorbances A 1166/A 1374 (-C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

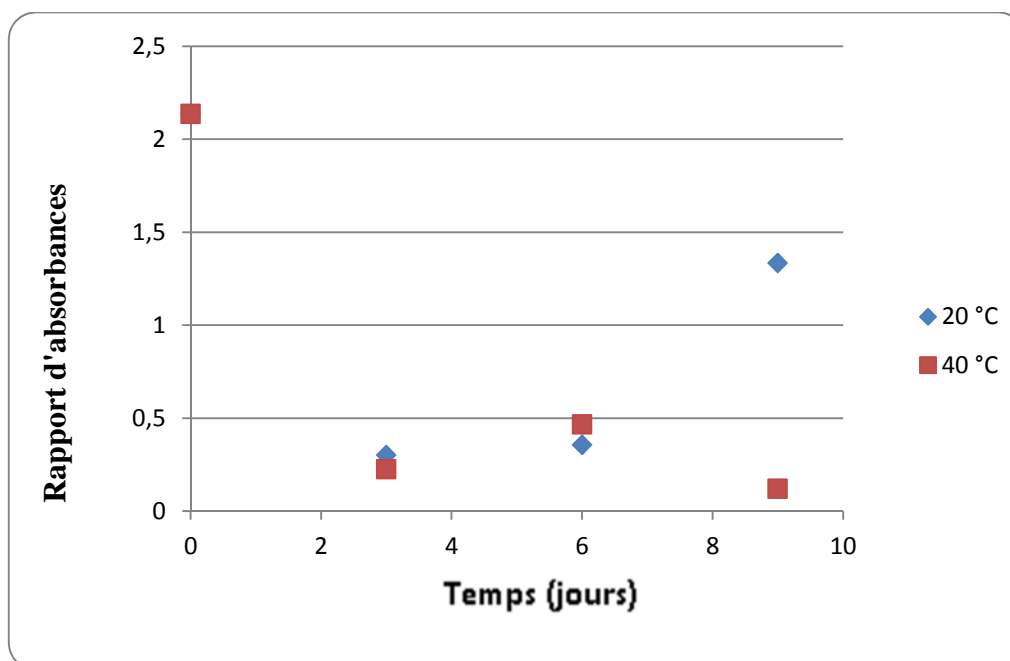


Figure VII.11: Evolution du rapport d'absorbances A 1725/ A 1374 (-C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

➤ Analyse des spectres des films du PP non coloré après contact avec l'huile d'olive

Les figures VII.12 et VII.13 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C et 40 °C, respectivement pendant, 3 jours, 6 jours, 9 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

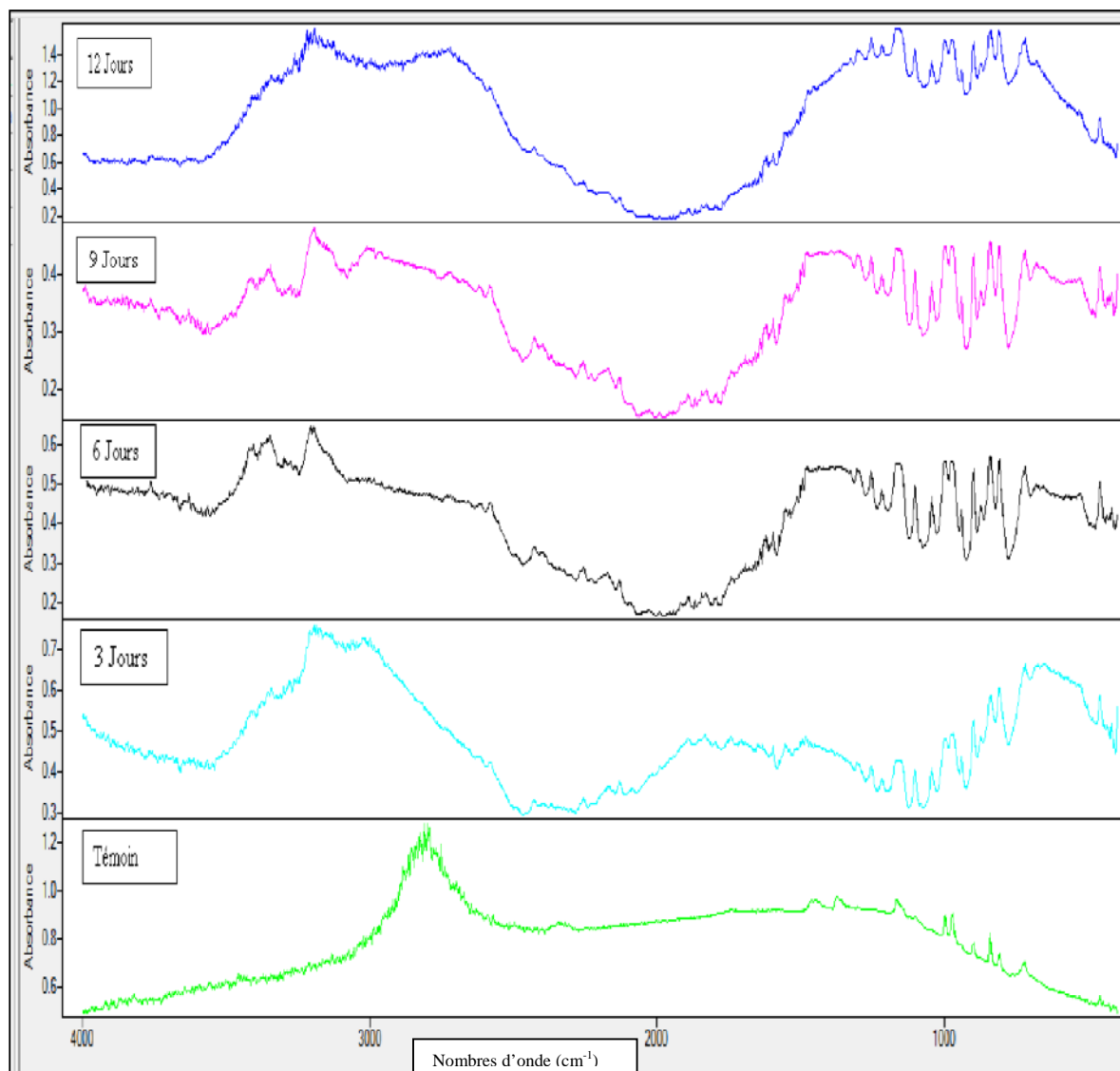


Figure VII.12: Spectres infrarouges des éprouvettes de PP non coloré ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.

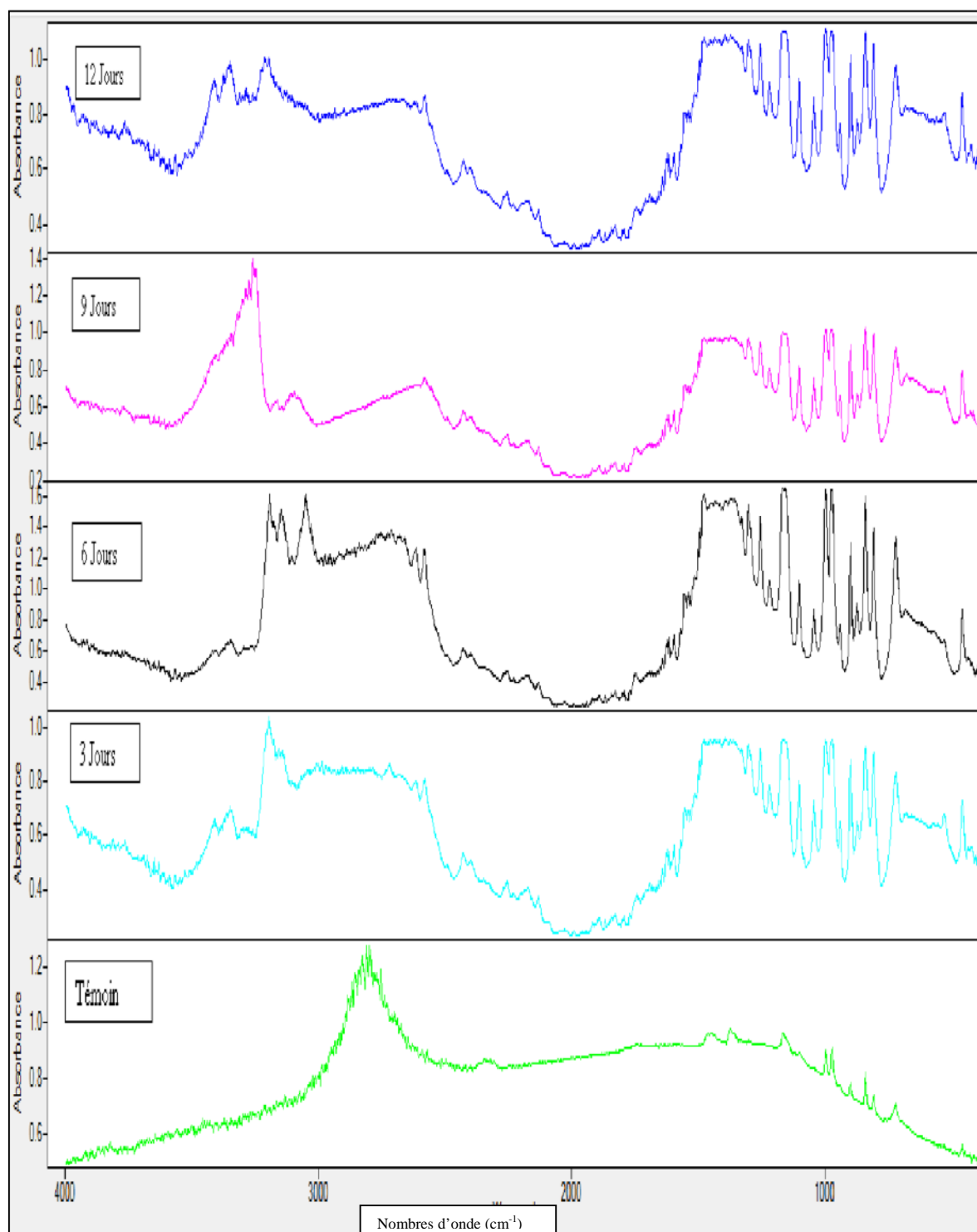


Figure VII.13: Spectres infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40°C.

Chapitre VII : Résultats et discussions

La variation des rapports d'absorbance en fonction du temps est représentée dans les figures VII.14 et VII.15:

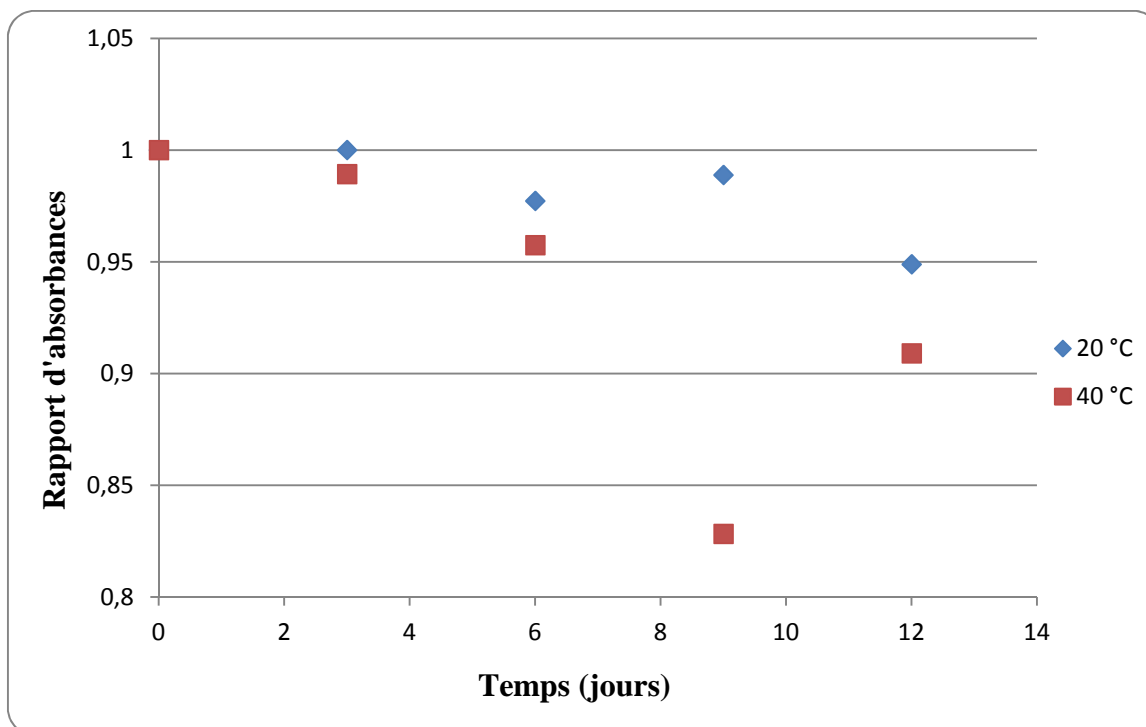


Figure VII.14 : Evolution du rapport d'absorbances A 1166/A 1374 (-C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive cas du PP non coloré.

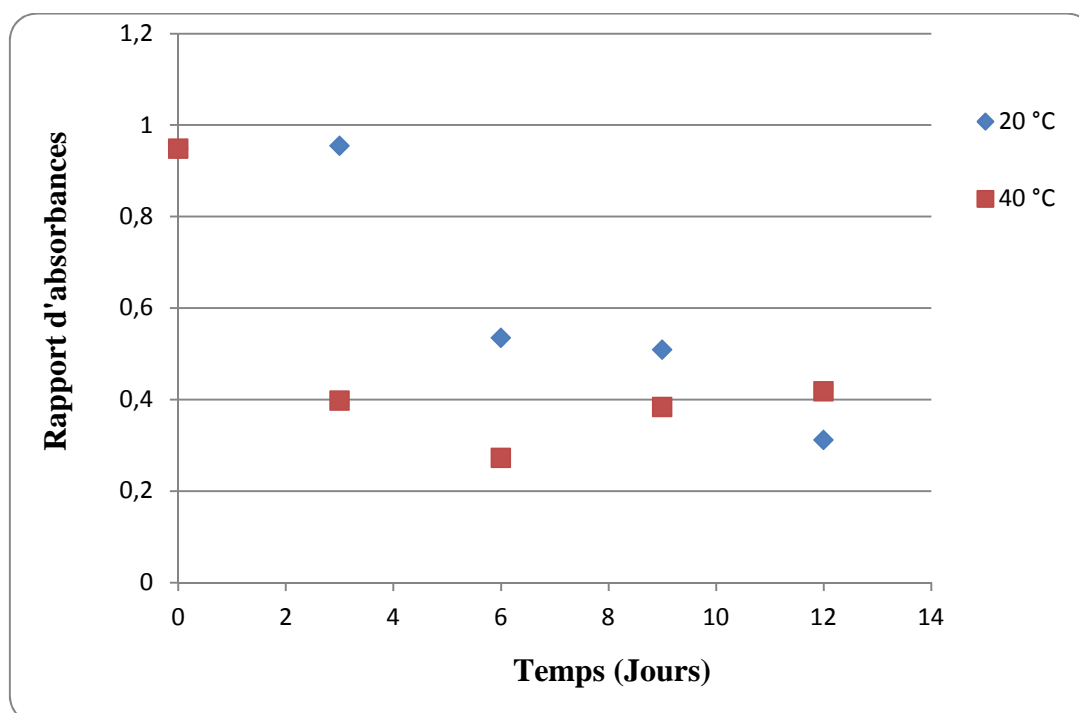


Figure VII.15: Evolution du rapport d'absorbances A 1725/ A 1374 (-C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

D'après l'allure des courbes obtenues on note que :

Une diminution des rapports d'absorbances des groupements carbonyle et éther, qui s'explique par un phénomène de migration.

On remarque aussi que les rapports d'absorbances sont moins importantes à 40°C qu'à 20°C, ce qui confirme que le paramètre température favorise le phénomène de migration.

On observe aussi que la diminution des rapports d'absorbances est plus remarquable dans le PP coloré par rapport au PP non coloré, ce qui veut dire que la migration des espèces contenant les groupements carbonyle et éther est plus importante dans le cas des éprouvettes de PP coloré.

VII.3.2.2. Analyse du spectre infrarouge du PET avant et après contact avec le milieu simulateur

➤ Analyse du spectre infrarouge du PET témoin

Le spectre infrarouge de la pastille de PET témoin (qui n'a subi aucun essai de migration) est illustré dans les figures VII.16 et VII.17.

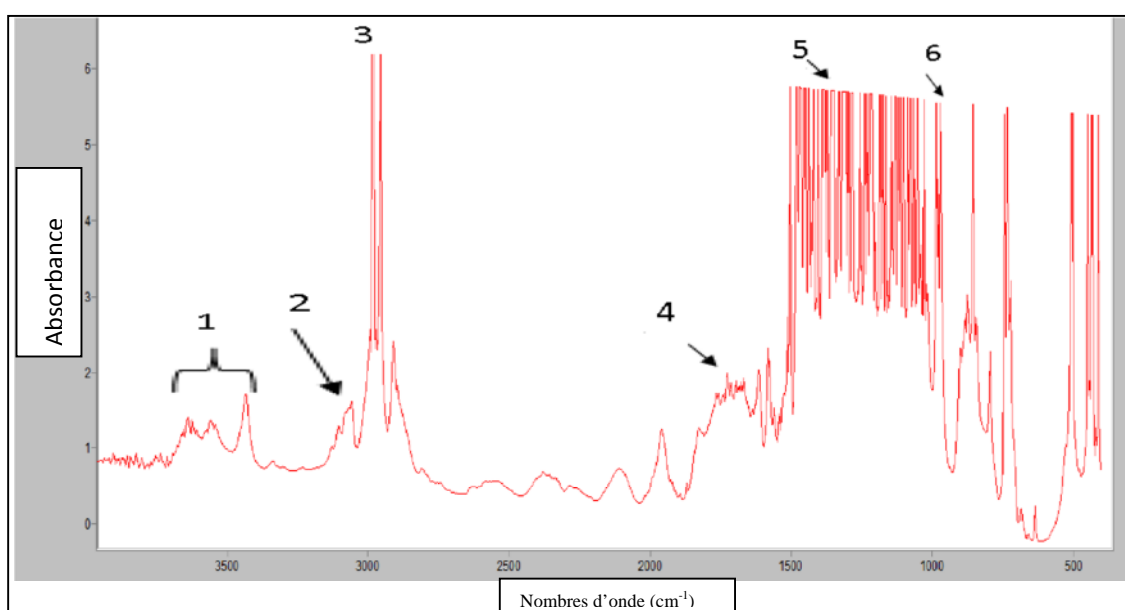


Figure VII.16: Spectre infrarouge de la pastille de PET témoin.

Chapitre VII : Résultats et discussions

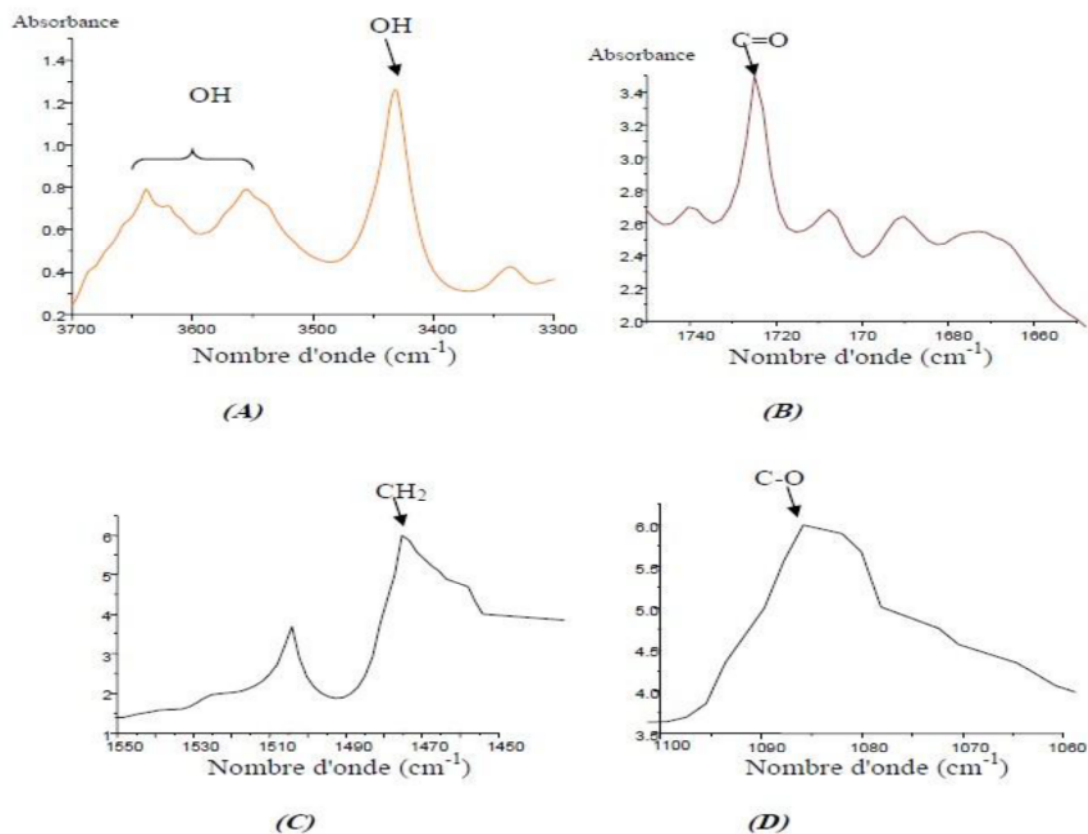


Figure VII.17: Zoom sur les fonctions étudiées du spectre infrarouge de la pastille du PET témoin.

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

Tableau VII.2 : Principales bandes caractéristiques de PET témoin [72] .

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

➤ Analyse des spectres des films de PET après contact avec l'huile d'olive

Les figures VII.18 et VII.19 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40 °C, respectivement pendant, 3 jours, 6 jours, 9 jours et 12 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

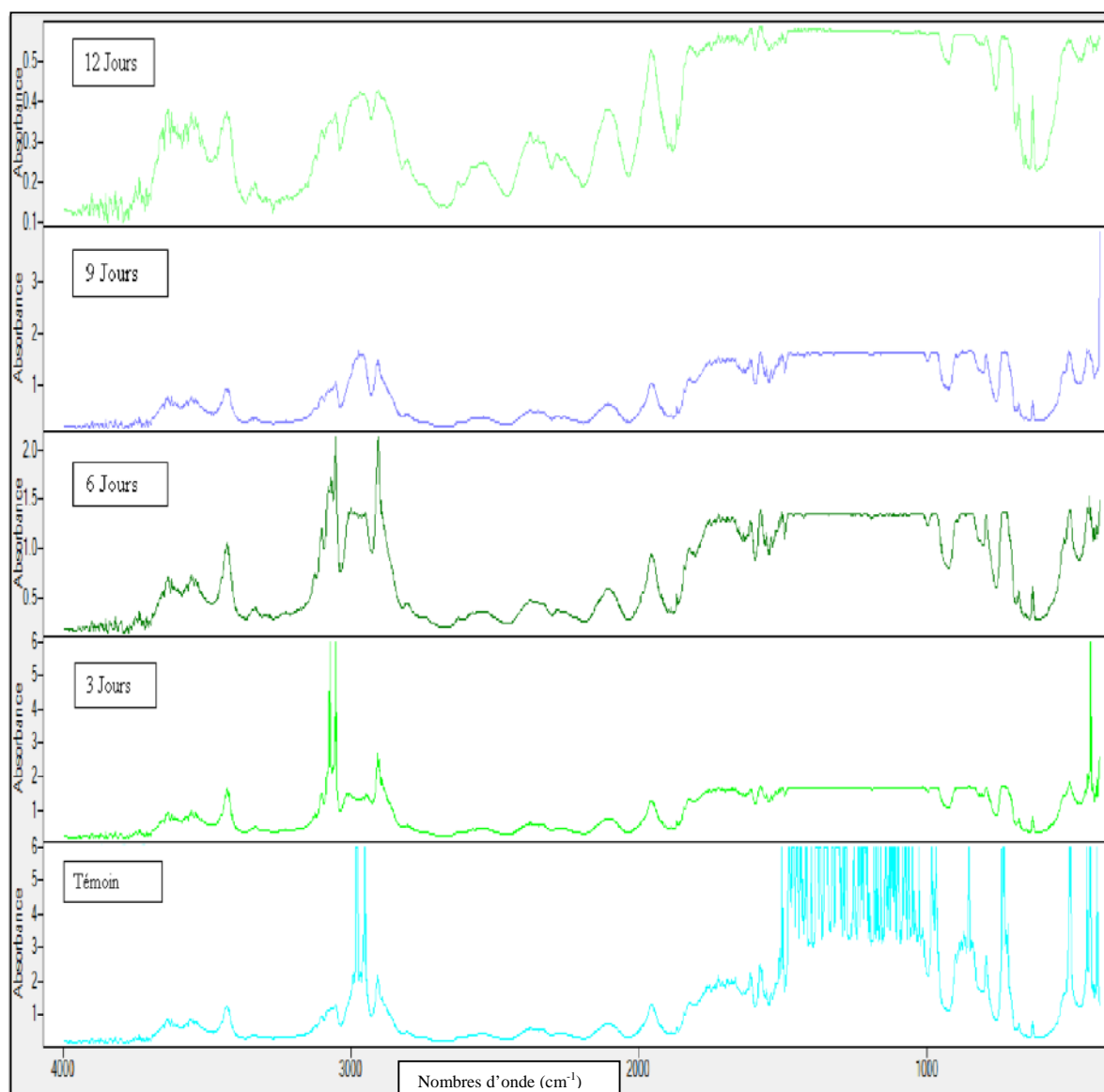


Figure VII.18: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.

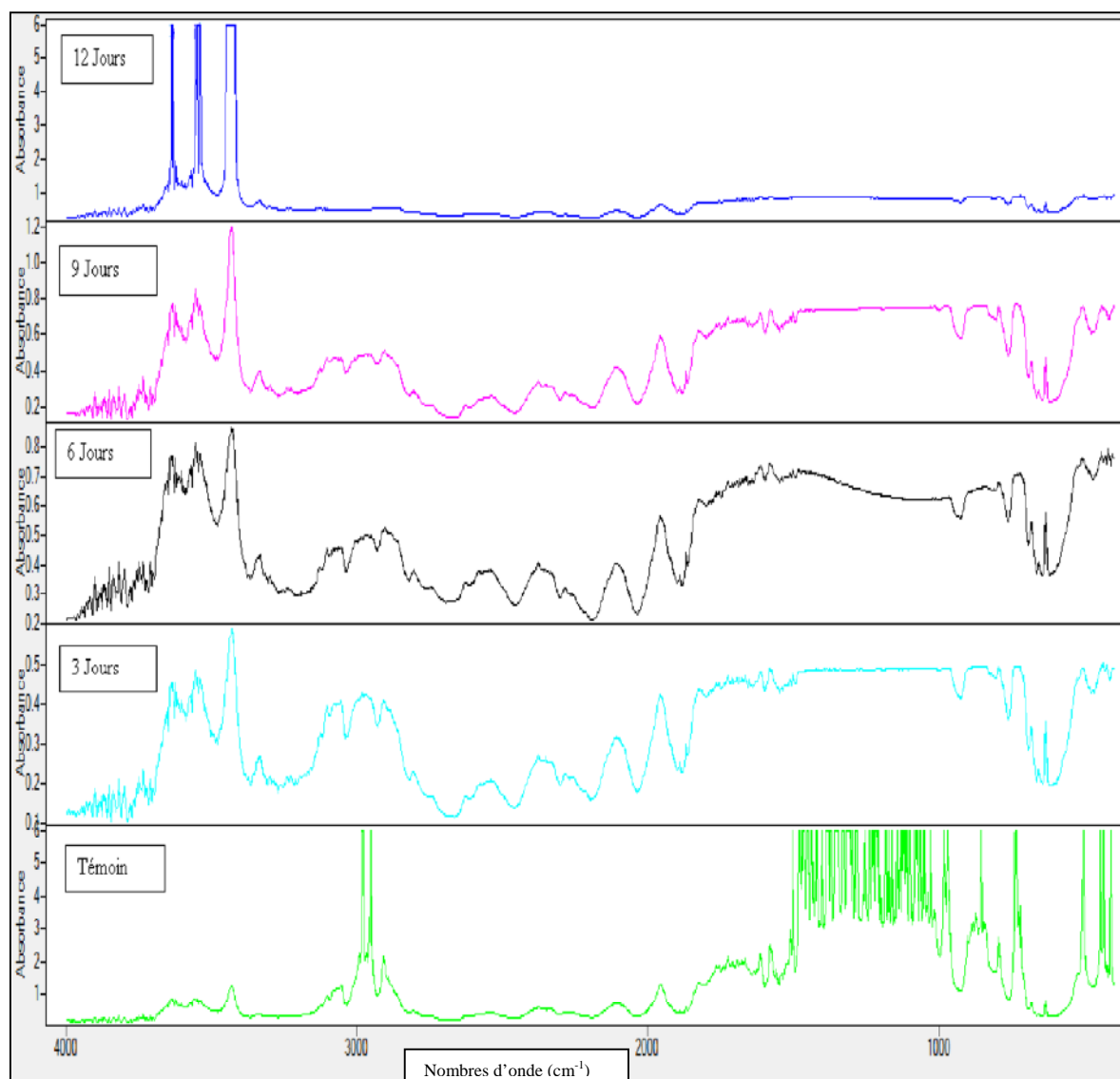


Figure VII.19: Spectres infrarouges des échantillons du PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C.

Dans le but de prévoir les éléments qui pourraient évoluer lors de la dégradation du PET, on s'est référé à la bibliographie. La bande qui est situé à 1409 cm^{-1} ne varie pas au cours du test de migration, on l'a pris comme bande de référence. Elle correspond au cycle aromatique du PET. C'est donc ce dernier qui va nous permettre de comparer les spectres.

Pour cela on prend comme bande référence le pic 1409 cm^{-1} , puis on calcul les rapports d'absorbances suivants :

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

Chapitre VII : Résultats et discussions

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les figures VII.20 à VII.25 :

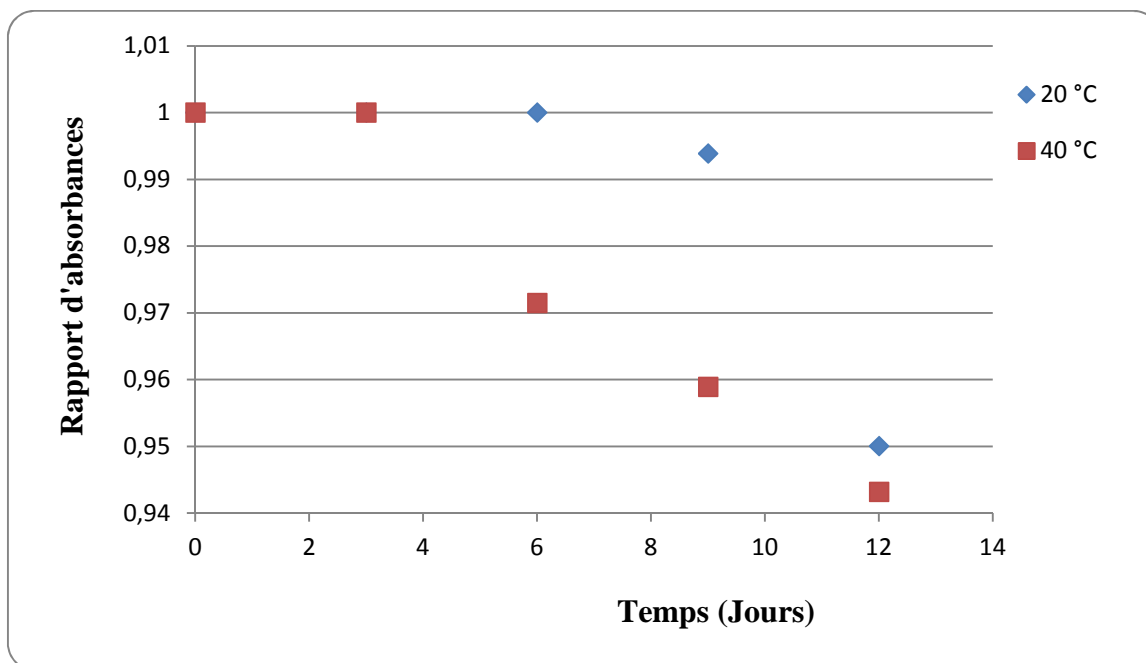


Figure VII.20: Evolution du rapport d'absorbances A_{1074}/A_{1409} (C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

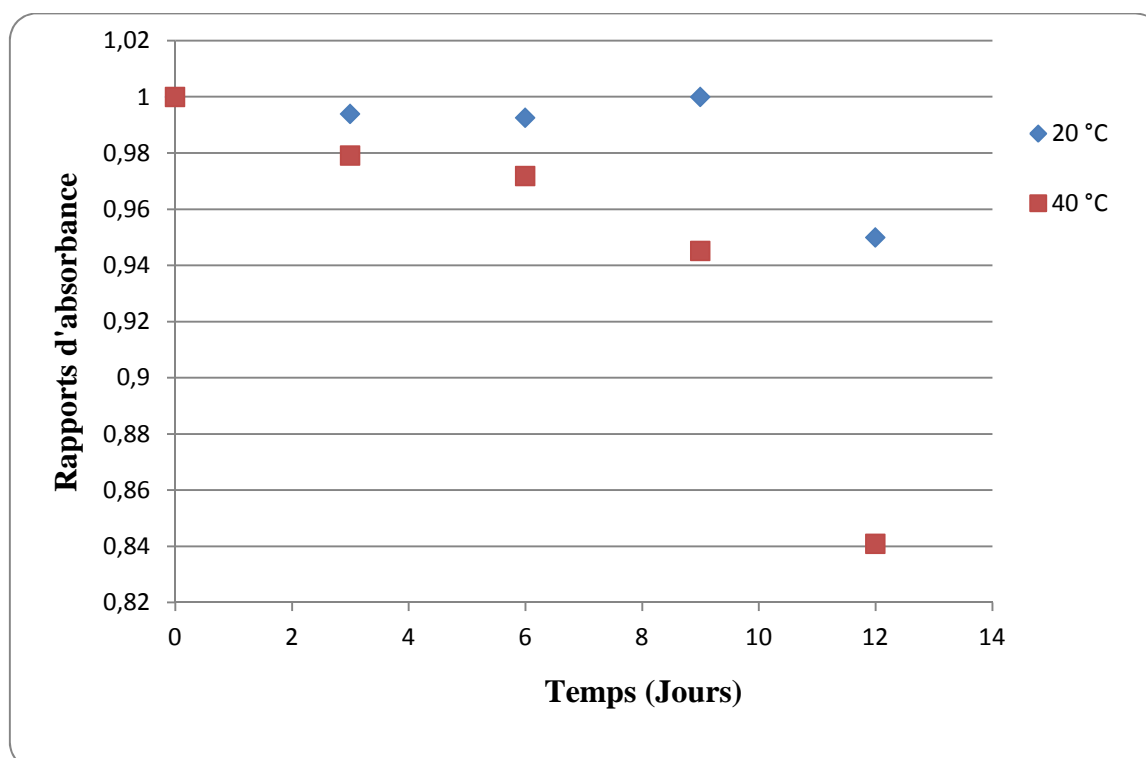


Figure VII.21: Evolution du rapport d'absorbances A_{1475}/A_{1409} (CH₂) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

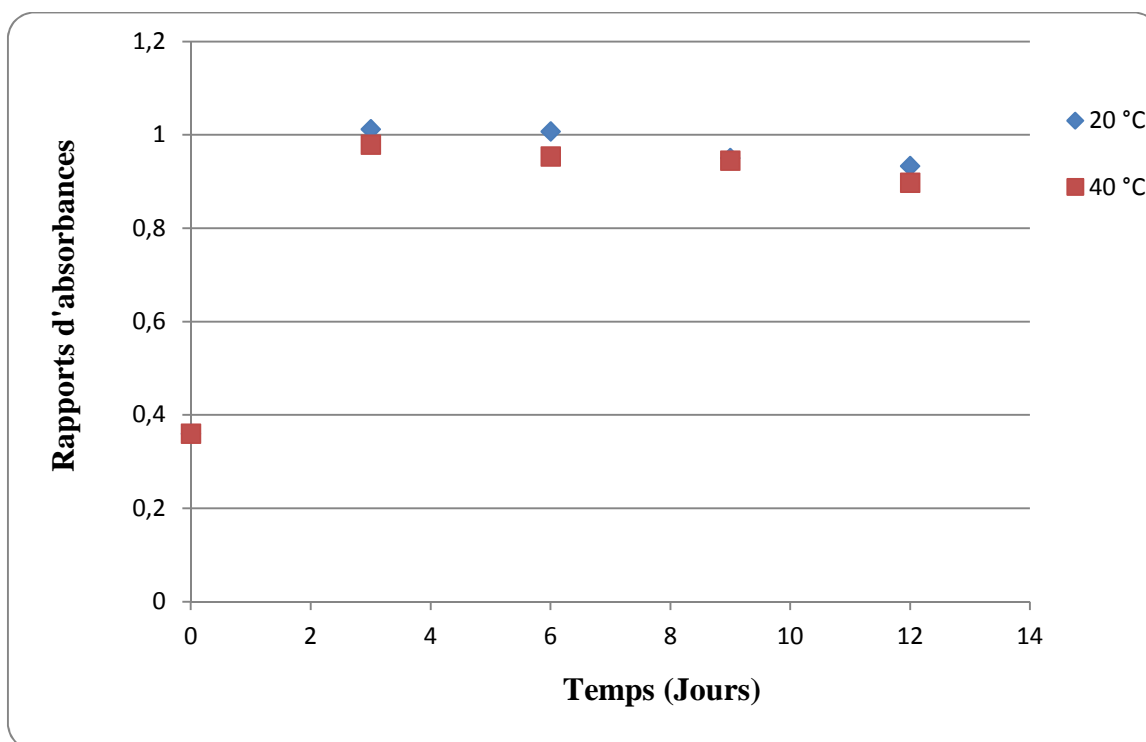


Figure VII.22 : Evolution du rapport d'absorbances A_{1725}/A_{1409} (C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

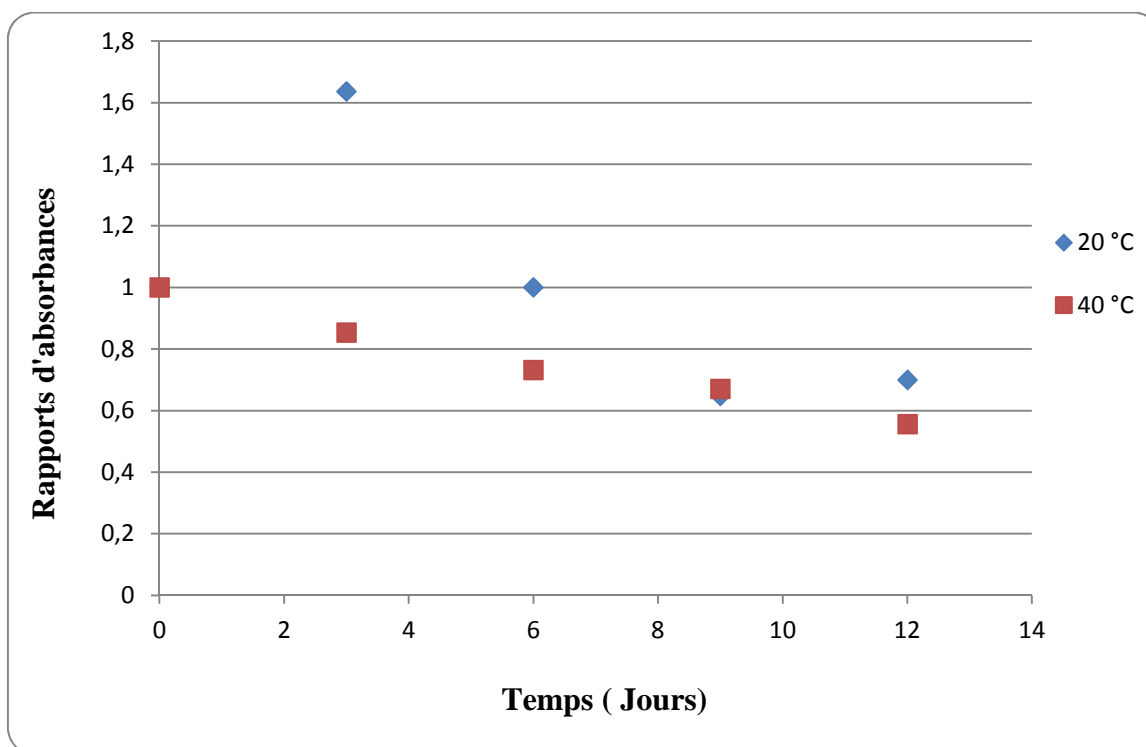


Figure VII.23 : Evolution du rapport d'absorbances A_{2971}/A_{1409} (OH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

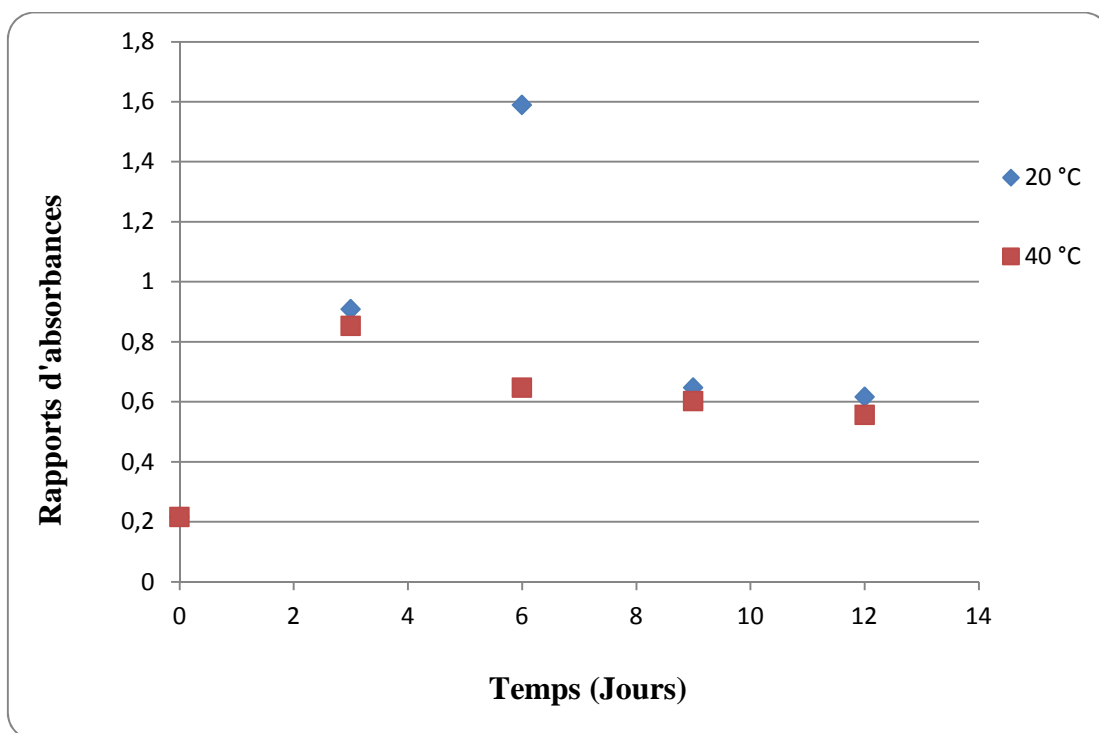


Figure VII.24 : Evolution du rapport d'absorbances A_{3054}/A_{1409} (CH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

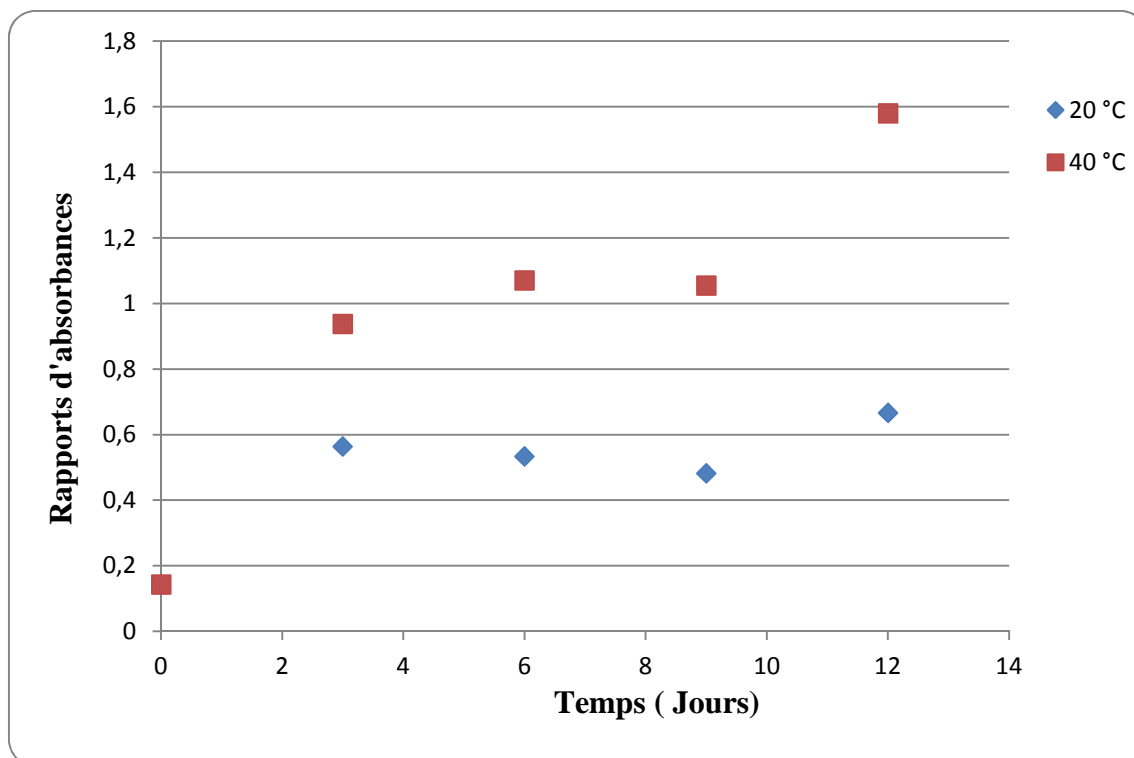


Figure VII.25 : Evolution du rapport d'absorbances A_{3639}/A_{1409} (OH) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

Chapitre VII : Résultats et discussions

D'après les courbes VII.24 et VII.25 on remarque l'augmentation des rapports d'absorbance des bandes des OH est due à la pénétration de certains composés (acides gras) vers les éprouvettes de PET. Ceci indique le phénomène de sorption et aussi la dégradation de PET qui est caractérisée par la formation de groupement terminaux acides carboxyliques et alcools.

Pour les groupements fonctionnels caractérisés par les bandes à 1074 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} et 2971 cm^{-1} (Figures VII.20, VII.21 et VII.23), nous remarquons une diminution des rapports d'absorbances ce qui indique qu'il y a eu migration des additifs à partir des éprouvettes de PET vers l'huile d'olive.

Pour la fonction carbonyle caractérisée par la bande détectée à une longueur d'onde de 1725 cm^{-1} (Figures VII.22), on remarque une augmentation dans les rapports d'absorbance, ce qui confirme la sorption de l'huile dans les éprouvettes de PET.

On peut déduire aussi l'influence de la température sur les phénomènes de sorption et de la migration.

VII.3.3. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

Le but de cette partie est de déterminer les teneurs en métaux dans les pastilles ayant subi les essais de migration.

D'après la fiche technique caractéristique de l'huile d'olive (CHIALI) qui indique les teneurs de 0% pour le calcium et le fer. Nous avons choisi ces deux éléments afin d'étudier le phénomène de migration dans le cas des éprouvettes de PP (coloré et non coloré).

VII.3.3.1 cas du PP

Les tableaux VII.3 et VII.4 présentent les concentrations résiduelles des métaux présents dans le polypropylène (coloré et non coloré) avant et après contact avec l'huile d'olive.

Tableau VII.3: Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles de PP coloré avant et après contact avec l'huile d'olive.

Température (°C)	Temps (jours)	Ca (mg/g)	Fe (mg/g)
	0	0,56	1,46
20 °C	4	0,25	0,70
	8	0,14	0,39
40 °C	4	0,12	0,43
	8	<0,02	0,29

Chapitre VII : Résultats et discussions

Tableau VII.4: Teneurs résiduelles en métaux présents dans les pastilles de PP non coloré avant et après contact avec l'huile d'olive.

Température (C°)	Temps (jours)	Ca (mg/g)	Fe (mg/g)
	0	1,41	0,25
20 °C	4	0,44	0,13
	8	0,40	0,22
40 °C	4	0,43	0,14
	8	0,18	0,06

▪ Cas du PP coloré :

On observant le tableau VII.3, nous constatons que pour le PP coloré les concentrations de calcium ont diminué en fonction du temps dans le cas des éprouvettes qui ont subi l'essai de migration à 20 °C et 40 °C, ce qui s'explique par une prédominance du phénomène de migration du calcium.

Pour les pastilles immergées dans le milieu simulateur à 40 °C, il est clair que la teneur en calcium est plus faible par rapport à celles immergées à 20 °C, ce qui signifie que l'effet de la température sur le phénomène de migration est important.

Dans le cas du Fer, il y a une diminution en fonction du temps de contact, ce qui s'explique par une prédominance du phénomène de migration.

Le phénomène de migration est plus important dans l'éprouvette immergée à 40 °C, ce qui confirme l'importance du paramètre température sur les interactions entre le PP coloré et le milieu simulateur.

▪ Cas du PP non coloré

D'après le tableau VII.4 on remarque que les teneurs en fer et en calcium ont diminué avec le temps de contact à 20 °C et 40 °C, ce qui s'explique par une prédominance du phénomène de migration.

VII.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Pour étudier l'effet du contact de l'huile d'olive avec les pastilles de PP et de PET durant l'essai de migration aux températures de 20°C et de 40°C, nous avons analysé la morphologie du PP et du PET par microscope électronique à balayage.

➤ Cas du PP coloré

Les figures VII.26 à VII.28 représentent les images obtenues des échantillons de PP coloré témoins ainsi que ceux après les tests de migration effectués à 20 °C et 40 °C pendant 12 jours.

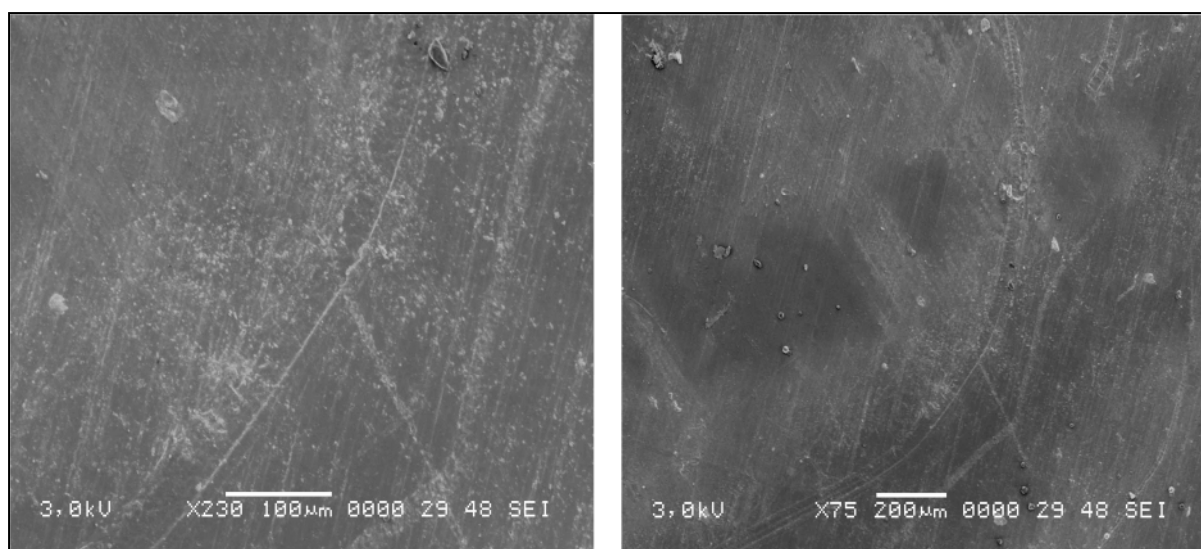


Figure VII.26: Morphologie de l'éprouvette de PP (témoin) avant contact avec l'huile d'olive.

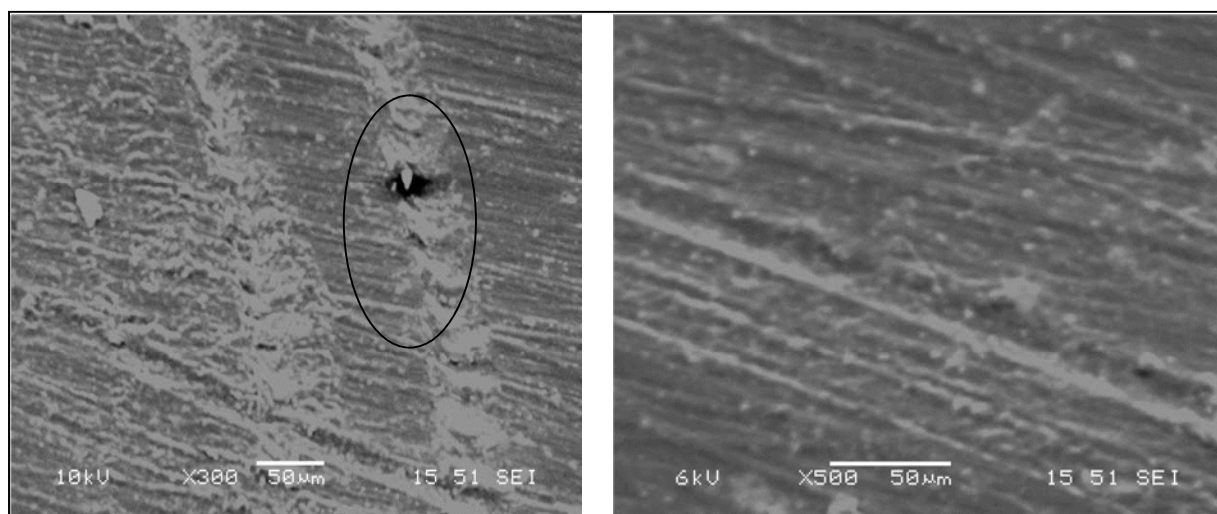


Figure VII.27: Morphologie de l'éprouvette de PP après contact avec l'huile d'olive à 20°C pendant 12 jours.

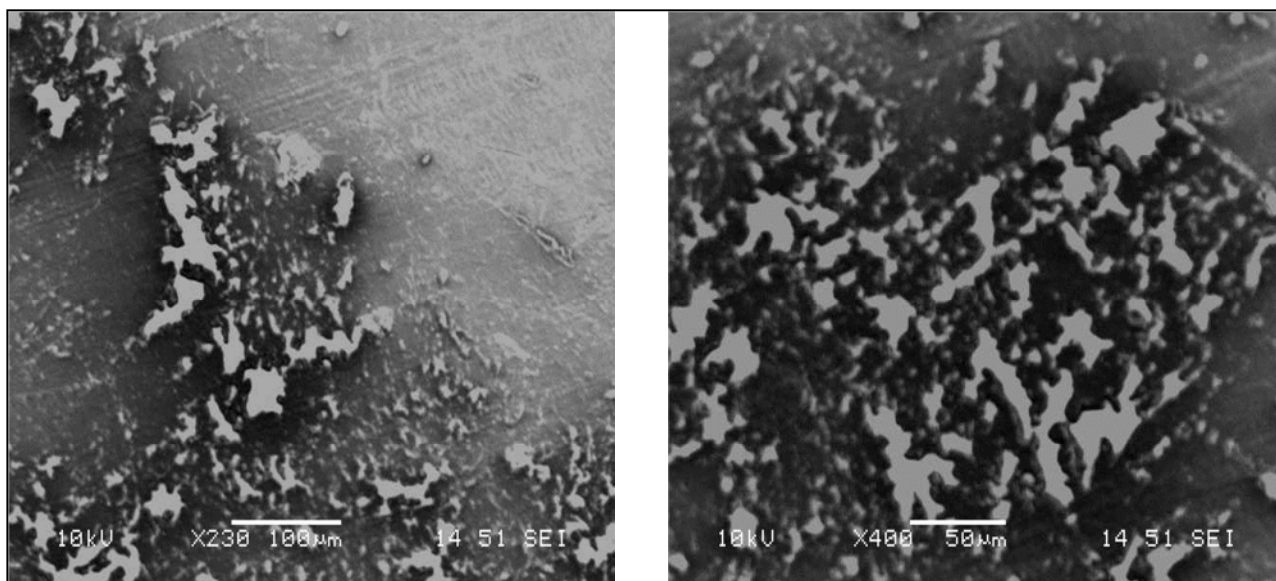


Figure VII.28: Morphologie de l'éprouvette de PP après contact avec l'huile d'olive à 40°C pendant 12 jours.

➤ Cas du PET

Les figures ci-dessous représentent les images obtenues des échantillons de PET témoins ainsi que ceux après tests de migration effectuée à 20 °C et 40 °C.

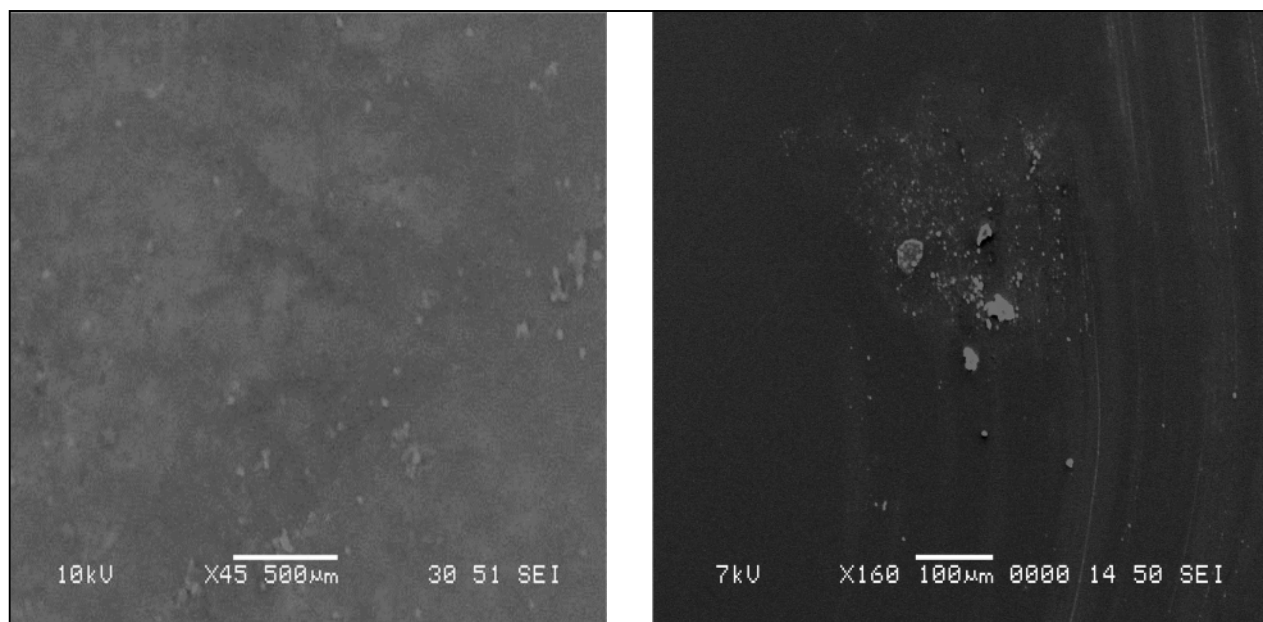


Figure VII.29: Morphologie de l'éprouvette de PET (témoin) avant contact avec l'huile d'olive.

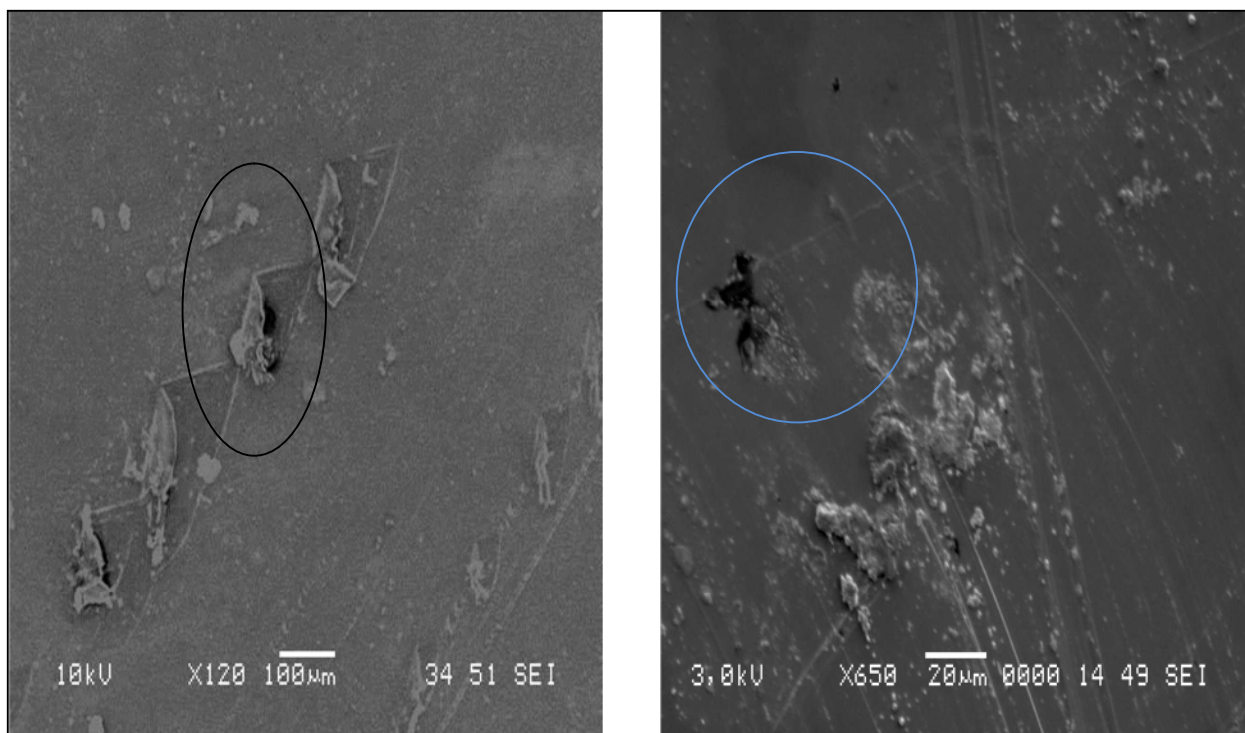


Figure VII.30: Morphologie de l'éprouvette de PET après contact avec l'huile d'olive à 20 °C pendant 12 jours.

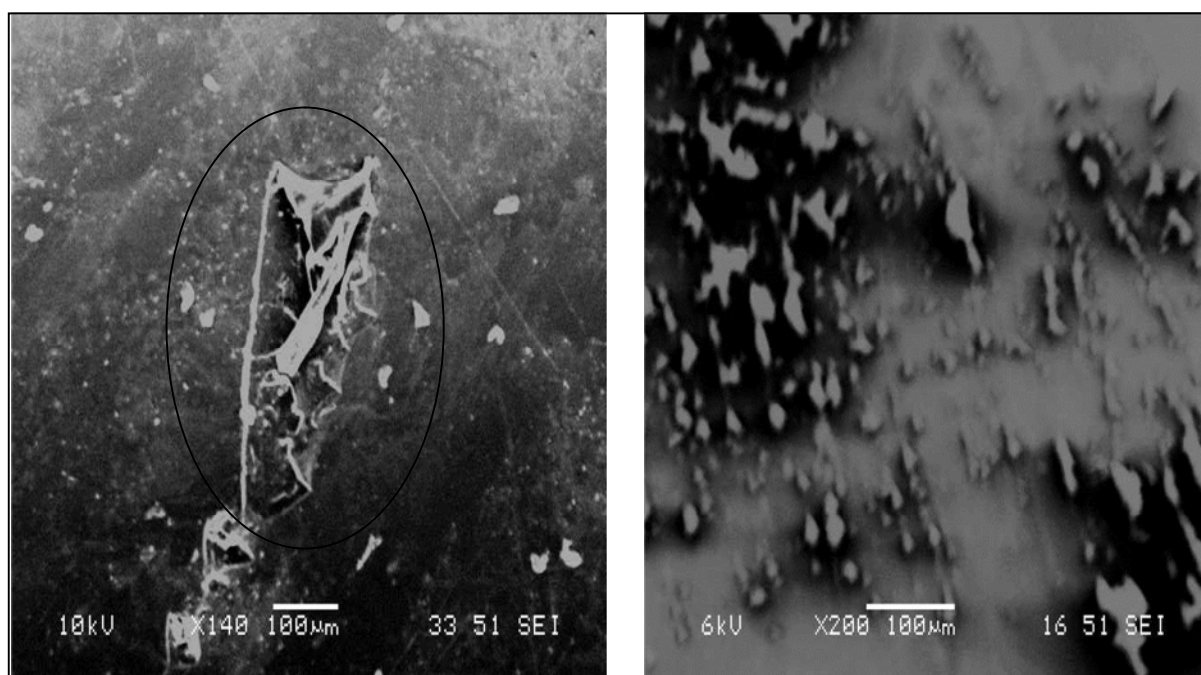


Figure VII.31: Morphologie de l'éprouvette de PET après contact avec l'huile d'olive à 40°C pendant 12 jours.

➤ Cas du PP non coloré

La figure VII.32 présente l'image effectuée sur une pastille de PP non coloré qui a subi les essais de migration pendant 12 jours.

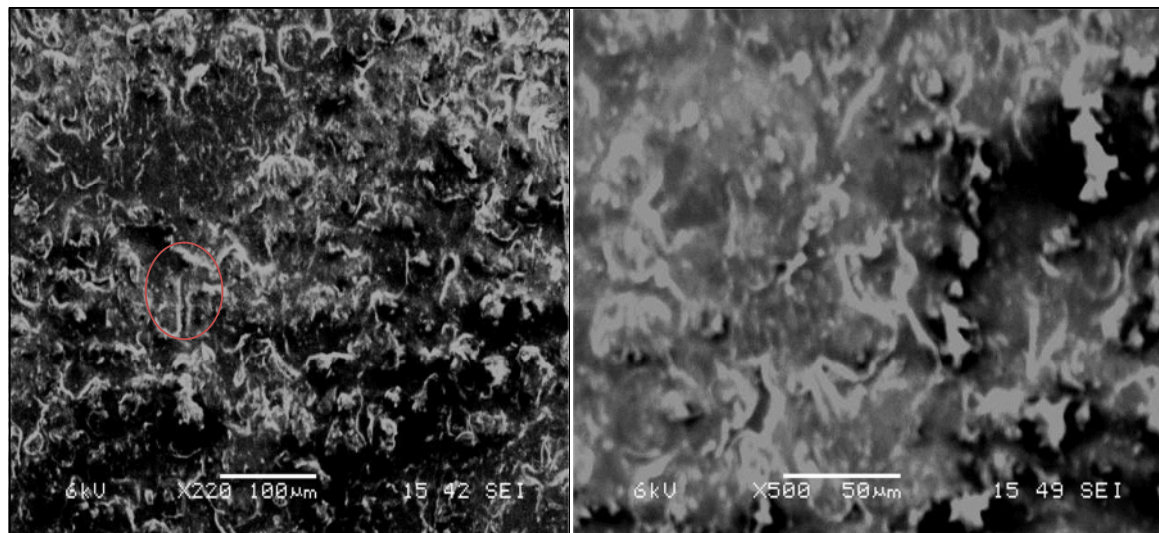


Figure VII.32: Morphologie de l'éprouvette de PP non coloré après contact avec l'huile d'olive à 40 °C pendant 12 jours.

Par comparaison des images des échantillons de PET et de PP coloré témoins à celles des échantillons ayant subi les essais de migration dans l'huile d'olive, on observe les faits suivantes:

- Les échantillons témoins présentent des surfaces lisses et claires surtout dans le cas de témoin du PET.
- Pour les échantillons qui ont subi les essais de migration, on remarque l'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur.
- Les surfaces des pastilles ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec le témoin qui présente une surface beaucoup plus lisse.
- A noter aussi que les déformations sont plus marquées à 40 °C dans les deux polymères ce qui confirme l'effet de la température sur le phénomène de migration et de sorption.
- Les trous observés sont plus importants dans le cas des échantillons de PP coloré et non coloré.

VII.4. Conclusion

Cette étude préliminaire a montré, à l'aide du suivi du taux de variation de masse des éprouvettes, la présence des interactions de type sorption et migration entre les éprouvettes en PP (coloré et non coloré) et le PET et le milieu simulateur (huile d'olive).

Le phénomène de migration est plus important dans le cas des éprouvettes en PET.

Les taux de variation de masse les plus importants ont été observés à 40°C ce qui a mis en évidence l'influence de la température

Les résultats de la SAA, de la spectroscopie IRTF et du MEB confortent les résultats obtenus lors de l'étude de la migration basée sur la variation de masse.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

C'est là où il apparait l'objectif de ce mémoire est d'étudier les différents phénomènes d'interactions contenu/contenant susceptibles d'avoir lieu entre les bouteilles à base de polyéthylène téréphtalate PET les barquettes fabriquées en polypropylène avec un milieu simulateur qui est l'huile d'olive.

L'étude du phénomène de migration a compris :

- Une étude préliminaire basée sur le suivi du taux de variation de masse des éprouvettes pour analyser le comportement des échantillons de PET et PP vis-à-vis du simulateur
- Une étude analytique basée sur les résultats des différentes techniques utilisées à savoir : la spectroscopie FTIR, la SAA et le MEB.

Les principales conclusions tirées de ce travail sont :

- ❖ Les résultats obtenus à partir des essais de variation de masse ont montré la présence de deux phénomènes d'interactions qui sont la migration et la sorption.
- ❖ Les résultats ont bien montré que la température favorise les interactions entre l'éprouvette polymérique et l'huile d'olive.
- ❖ L'analyse par spectroscopie FTIR a permis de mettre en évidence la migration des différents additifs grâce à une estimation semi quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact. La diminution des rapports d'absorbances relatifs aux additifs indique clairement leur migration.
- ❖ D'autre part, l'analyse par spectroscopie FTIR a montré que la migration est plus importante dans le PP coloré par rapport au PP non coloré.
- ❖ L'analyse par la SAA a montré qu'il y a migration du calcium et du fer vers le milieu simulateur.
- ❖ La microscopie électronique à balayage a permis de prouver l'existence des interactions entre les éprouvettes de PET et de PP, et le milieu simulateur. Ce phénomène est plus marqué à 40°C.

Conclusion générale

Afin d'enrichir ce travail, quelques recommandations sont proposées

- Identifier la nature des substances chimiques présentes dans l'emballage par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.
- Travailler avec un milieu simulateur synthétique dont la composition chimique est connue le miglyol par exemple.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] K. Barnes, Richard Sinclair, David Watson, Chemical Migration and Food Contact Materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, (2007).
- [2] H. MARCEL, Fonction d'emballage, Technique de l'ingénieur, (2002), ag6000, PP 3-14.
- [3] Conception et fabrication des emballages en matière plastique pour une valorisation optimisée, Chambre syndicale des Emballages en Matière Plastique (CSEMP), 2004, 33 pp.
- [4] R. Dimitrion , « Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement: emballage et environnement », 1996.
- [5] Z. Beauchesne , « Emballage alimentaire: enjeux et opportunités », (2008).
- [6] N. BENSLIMANE, « Contribution à l'élaboration d'un Plan de Contrôle des emballages plastiques en contact avec les denrées alimentaires », Thèse de master, Université Abou Bekr Belkaïd-Tlemcen, (2014).
- [7] E. Dumaine, « Les plastiques en débat », (2011).
- [8] R. ABOUTAYEB, « Emballages alimentaires », sciences et techniques des industries agroalimentaires, (2011).
- [9] Dossier CTAC « Guide de l'emballage alimentaire », Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation, (2009).
- [10] C. MOREL , « matière plastiques et adjuvants :hygiène et sécurité », INRS, (1986).
- [11] M. REYNE, « Plastiques : polymères, transformation et application », Eds Hermès, Paris, (1991), PP 185-224 .
- [12] L. CARETTE, « Généralités sur les adjuvants », Technique de l'ingénieur, (1993), A 3230, PP 1-3.
- [13] M. Reyene , « Aspect technico-économique de l'utilisation des emballages », technique de l'ingénieur, AM3020 ,(2002).
- [14] M. REYNE, « Emballage plastique », technique de l'ingénieur, 1993, a9780, PP 2
- [15] N. PATRICA, PROJET TROISIEME .
- [16] M. MAIRESSE, « Produits de dégradation thermique des matières plastiques », INRS, (1999), ND 2097-174-99, PP 45-57.
- [17] Corps gras, http://www.dictionnaire-environnement.com/corps_gras_ID3666.html.
- [18] B. DEBBOU, extraction et caractérisation chimique de l'huile d'argan, capturé par Mémo web www.memoireonline.com.
- [19] Radicaux libres, capturé par mémo web.
<http://www.sheabutter.com/FrShea/AGRadicauxLibres.htm>.
- [20] M, OLLE, « Analyse des corps gras », Technique de l'ingénieur, (2002), P 3325, PP 1-15.

- [21] Codex pour les huiles d'olive vierges et raffinées et pour l'huile de grignons d'olive raffinée. CODEX STAN, (1981).
- [22] L'huile d'olive de Tunisie (2000).
- [23] Huile d'olive extravierge , <http://www.extravierge.com/>.
- [24] Acide gras. http://tarweb.minfin.fgov.be/itarbel_ext/docs/h0015an1_F.htm.
- [25] D.Ollivier , C.Pinatel , J.Artaud , « Le Nouvel Olivier », N°44 ,(2005).
- [26] L.Konkol , « Contaminants levels in recycled PET plastic», Swinburne University of Technology, Victoria (Australia),(2004).
- [27] P-Y.PENNURUN, « Migration à partir des bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », Thèse de doctorat en chimie, université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, (2001).
- [28] C. BACHA CAMPA «Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(ethyleneterephtalate) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrats »,Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine ,(2011).
- [29] I.Severina, A-M.Riquetb, M-C.Chagnona. Évaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire, Cahier de nutrition et diététique, (2011), 46, PP 59-66.
- [30] J.Verdu, « Traité des matières plastiques: Vieillessement chimique ». Techniques de l'ingénieur, A3150,(1990).
- [31] O. ZAKI, Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène, Thèse de doctorat, université de Paris-Est, Paris, (2008), n°185.
- [32] A.Feigenbaum,« 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, (1998) , Paris, 71-103.
- [33] AFSSA, « Evaluation sanitaire des matériaux en polyéthylène », (2008).
- [34] A.M. RIQUET « Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur », INRA.
- [35] Duval, C. (2004), « Polypropylènes (PP) », Techniques de l'ingénieur, AM3320, PP 1-16, (2004).
- [36] D. Tripathi, « Pratical guide to polypropylene », Editions Lavoisier, Paris (France), (2002).
- [37] Plastique Moderne et Elastomères, (1995).
- [38] G.CHRETIEN, H.HATAT, « Initiation aux plastiques et aux composites », Paris, France : Eds Lavoisier TEC & Doc, Paris, (1990).
- [39]J. Aubray , « Les matières plastiques », http://sip2.acmayotte.fr/IMG/pdf/Les_Matieres_plastiques-2.pdf.

- [40] B.Fayolle, « Vieillissement physique des matériaux polymères », Techniques de l'Ingénieur, COR108,(2005).
- [41] Dexter, «UV stabilizers; Incyclopedia of chemical technology», 3ème edition, Interscience publication, New York,(1984).
- [42] Sophie PETIT-BOILEAU, « Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre,thèse »,Thèse de doctorat, L'UNIVERSITE PARIS 6,(2003).
- [43] QUENTIN, « PET ou polyéthylènetéréphtalate », Techniques de l'Ingénieur, J6488, (2004).
- [44] JABARIN, « Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallization from the melt», Journal of Applied Polymer Science,(1987), vol. 34, p. 85-96.
- [45] L.Nait Ali-Kako, « Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation », Thèse de doctorat en Science des matériaux-,Université de Montpellier, (2008).
- [46] Groupe français d'études et d'applications des polymères, « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire », (1982),PP 235-254.
- [47]J-P.ARLIE, « Thermoplastiques de grand tonnage : caractéristiques techniques et économiques », Paris, France : Eds Technip, (1987), 117 p.
- [48] L. Vouyovitch Van Schoors ,« Vieillissement hydrolytique des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate) - État de l'art », (2007).
- [49] L. Chevalier, Y. Marco, G. Régnier, Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET, Mécanique & industries 2, (2001), p. 229-248.
- [50] Dossier Enseignant, Cap Sciences, « Différents types de matières plastiques », (2006).
- [51]E. Aizenshtein , « Polyéthylène téréphtalate », (2010).
- [52] Document SUEZ Environnement, « Recyclage de l'environnement », (2010), www.suez-environnement.fr.
- [53] M.Deye M, « Quand le plastique redevient plastique », (2010).
- [54]F. Fraisse , « 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 », (2005).
- [55]A.Marie, « FEUILLE, Normalisation des plastiques », technique de l'ingénieur, AM3505 ,(2004) , PP 2-12.
- [56] A-G Melouet, « Maitriser ensemble l'emballage alimentaire », (2009).
- [57] P. Camus, «Inertie des matériaux aux contacts des produits alimentaires», Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 191-194, Avril (1996).
- [58] F. de CHAMPS, « Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé », techniques de l'ingénieur, réf AM 3 840.

- [59] LNE, « 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», (2012),<http://www.contactalimentaire.com/>.
- [60] François DE CHAMPS, Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments, technique de l'ingénieur,(2004),F1300,PP 2-12.
- [61] Documents de la CEE, « Norme générale pour l'étiquetage des denrées alimentaires préemballées », (2008).
- [62] DGCCRF : Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes, « Etiquetages des denrées alimentaires»,(2012).
- [63] J.VANDEGANS, A-M.KERSABIEC, M.HOENING, Spectroscopie d'absorption atomique, Technique de l'ingénieur, (1997), PE 2825, PP 1-48.
- [64] T.FLEICH, « La spectroscopie à transformée de fourier ». Support de cours de physique, université de Montréal, (2004).
- [65] J-L.GARDETTE, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique ». Technique de l'ingénieur, AM 3271, PP 1-17,(1998).
- [66]INFRA-RED, absorption spectroscopy, capturé par mémo web à partir de <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/irspec3.htm>
- [67] G. BÉRANGER., H. MAZILLE. « Approches scientifiques des surfaces. Caractérisation et propriétés». Techniques de l'Ingénieur, (2005), M 1425, PP (1-10).
- [68] Henri PAQUETON, « Microscopie électronique à balayage Principe et équipement », techniques de l'ingénieur, (2013), réf P865.
- [69] Fiche technique du PP, CEVITAL.
- [70] Fiche technique du PET, CEVITAL.
- [71] Fiche technique du Huile d'olive extra vierge (CHIALI).
- [72] V.JACOB, « Spectroscopie Infrarouge », IUT DE CHIMIE DE GRENOBLE, (2010).

Annexes

Annexes

Annexe 1. Variation du taux de masse des pastilles du PP coloré immergées dans l'huile d'olive à 20 C°.

Temps (Jours)	avant contact	après contact	taux
1	0,0327	0,0328	0,3058104
2	0,0374	0,0377	0,80213904
3	0,0298	0,0301	1,00671141
4	0,0322	0,0326	1,24223602
5	0,0316	0,0319	0,94936709
6	0,0312	0,0314	0,64102564
7	0,0345	0,0347	0,57971014
8	0,0366	0,0368	0,54644809
9	0,028	0,0282	0,71428571
10	0,0332	0,0334	0,60240964
11	0,0322	0,0323	0,3105901
12	0,0294	0,0296	0,68027211

Annexe 2. Variation du taux de masse des pastilles du PP coloré immergées dans l'huile d'olive à 40 C°.

Temps (Jours)	avant contact	après contact	taux
1	0,035	0,0353	0,85714286
2	0,0288	0,0292	1,38888889
3	0,0311	0,0316	1,60771704
4	0,0304	0,0309	1,64473684
5	0,034	0,0347	2,05882353
6	0,0371	0,0376	1,34770889
7	0,033	0,0334	1,21212121
8	0,0363	0,0368	1,37741047
9	0,0356	0,036	1,12359551
10	0,0305	0,0308	0,98360656
11	0,0358	0,0362	1,11731844
12	0,0328	0,0332	1,2195122

Annexes

Annexe 3. Variation du taux de masse des pastilles du PET immergées dans l'huile d'olive à 20C°.

Temps (Jours)	avant contact	après contact	taux
1	0,0264	0,0265	0,37878788
2	0,028	0,0282	0,71428571
3	0,0294	0,0296	0,68027211
4	0,0255	0,0257	0,78431373
5	0,0259	0,026	0,38610039
6	0,0194	0,0194	0
7	0,0229	0,0228	-0,43668122
8	0,0244	0,0243	-0,40983607
9	0,0213	0,0212	-0,46948357
10	0,0245	0,0244	-0,40816327
11	0,0258	0,0258	0
12	0,0244	0,0243	-0,40983607

Annexe 4. Variation du taux de masse des pastilles du PET immergées dans l'huile d'olive à 40C°.

Temps (Jours)	avant contact	après contact	taux
1	0,0211	0,0213	0,9478673
2	0,0281	0,0284	1,06761566
3	0,0266	0,027	1,5037594
4	0,0306	0,0311	1,63398693
5	0,0266	0,0271	1,87969925
6	0,026	0,0264	1,53846154
7	0,025	0,0252	0,8
8	0,0249	0,025	0,40160643
9	0,0235	0,0233	-0,85106383
10	0,0272	0,0269	-1,10294118
11	0,0234	0,0231	-1,28205128
12	0,0298	0,0295	-1,00671141

Annexes

Annexe 5. Variation du taux de masse des pastilles du PP non coloré immergées dans l'huile d'olive à 20C°.

Temps (Jours)	avant contact	après contact	taux
1	0,0343	0,0344	0,29154519
2	0,0393	0,0395	0,50890585
3	0,043	0,0433	0,69767442
4	0,038	0,0384	1,05263158
5	0,0375	0,0377	0,53333333
6	0,0379	0,0381	0,52770449
7	0,0388	0,039	0,51546392
8	0,0367	0,0369	0,54495913
9	0,0406	0,0408	0,49261084
10	0,0398	0,04	0,50251256
11	0,0369	0,0371	0,54200542
12	0,0429	0,0431	0,46620047

Annexe 6. Variation du taux de masse des pastilles du PP non coloré immergées dans l'huile d'olive à 40C°.

Temps (Jours)	avant contact	après contact	taux
1	0,0347	0,035	0,86455331
2	0,0367	0,037	0,81743869
3	0,0327	0,0331	1,22324159
4	0,0379	0,0385	1,58311346
5	0,0415	0,0422	1,68674699
6	0,039	0,0396	1,53846154
7	0,038	0,0384	1,05263158
8	0,0411	0,0414	0,72992701
9	0,0392	0,0394	0,51020408
10	0,0411	0,0413	0,486618
11	0,0436	0,0438	0,4587156
12	0,0374	0,0376	0,53475936

Annexes

Annexe 7 : Courbes d'étalonnage des métaux lourds analysés par SAA.

