

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire des génies pharmaceutique

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

- M<sup>elle</sup> SLIMANI Ahlem.
- M<sup>elle</sup> ZAIR Salwa.

### *Thème*

**Étude de l'effet de recyclage de PEHD sur la cinétique de migration de l'Irganox 1076 dans le simulant des aliments gras.**

Soutenue le 07/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr F. REZGUI	Professeur	Université A. Mira Bejaia	Président
Mme D. AMIMEUR	Maître de conférences classe B	Université A. Mira Bejaia	Examineur
Mr A. KERKOUR	Professeur	Université A. Mira Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

# *Remerciements*

*On remercie Dieu de nous avoir donné la force, et la volonté pour bien achever ce modeste travail.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr A.KERKOUR, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Notre profond respect va aux membres de jury pour avoir accepté de juger ce travail.*

*On adresse nos plus sincères remerciements, à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Enfin, nous remercions toutes nos familles et tous ceux qui nous sont chers.*

# *Dédicaces*

*A nos chères mères :*

*Vous avez su porter pour nous les soins et consentir les efforts pour notre éducation. Aucune dédicace ne saurait exprimer tout le respect et l'amour que nous vous portons, vous nous avez toujours fait confiance. Veuillez trouver en ce travail la consolation et le témoin de la patience.*

*À nos chers pères :*

*Malgré les grandes responsabilités que vous assumez dans vos travaux autant que pères de famille, vous avez toujours été près de nous, pour nous soutenir, nous suivre et nous encourager. Puisse ce travail diminuer vos souffrances et vous porter bonheur.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices.*

*À nos chers frères et sœurs :*

*Nous vous remercions pour tous les bienfaits que chacun a pu faire pour nous.*

*À nos familles.*

*À tous nos amis et camarades.*

*À tous ceux qui ont eu et qui ont confiance en nous.*

# Sommaire :

**Sommaire**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

**Introduction générale..... 1**

## **Chapitre I : Les polymères : Vieillessement et Stabilisation Application au Polyéthylène Haute Densité**

I.1 Généralités.....	3
I.1.1 Définition.....	3
I.1.2 Synthèse de polymères.....	3
I.2 Polyéthylène (PE).....	3
I.2.1 Définition de polyéthylènes.....	3
I.2.2 Structure de polyéthylène.....	4
I.2.3 Type de polyéthylène.....	4
I.3 Le polyéthylène haute densité (PEHD).....	4
I.3.1 Histoire de PEHD.....	4
I.3.2 Les propriétés de PEHD.....	5
I.3.4 Avantages et inconvénients du PEHD.....	6
I.3.4.1 Avantages.....	6
I.3.4.2 Inconvénients.....	6
I.3.5 Domaines d'application du PEHD.....	6
I.3.6 Mise en œuvre et applications du PEHD.....	7
I.4 Vieillessement des polymères.....	8
I.5 Stabilisation des polymères.....	9
I.5.1 Les stabilisants UV (Absorbants UV).....	9
I.5.2 Les antioxydants.....	10

## **CHAPIRE II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse**

II.1 Introduction.....	12
II.2 L'emballage alimentaire.....	13
II.2.1 La position des matières plastiques dans le secteur de l'emballage alimentaire.....	13
II.2.2 Les additifs des matières plastiques.....	14
II.2.3 Les conséquences de la migration des additifs.....	16
II.3 Interactions emballage /aliment.....	16
II.3.1 L'absorption.....	17
II.3.2 La migration.....	17
II.3.3 La perméation.....	18
II.4 Fondement sur la migration polymères/aliments.....	18
II.4.1 Migration à partir d'un polymère.....	18
II.4.2 Coefficient de partage à l'interface polymère /aliment.....	19
II.4.3 La dispersion de la molécule diffusante.....	19
II.5 Les facteurs influençant la migration.....	19
II.5.1 La nature des constituants du polymère.....	20
II.5.1.1 Poids molaire.....	20
II.5.1.2 Polarité et hydrophobicité.....	21
II.5.2 La nature et l'état du polymère.....	21
II.5.2.1 Température de transition vitreuse (Tg) et volume libre.....	22
II.5.3 La cristallinité du polymère dans l'emballage.....	22
II.5.4 Le milieu au contact.....	23
II.5.5 La température.....	23
II.6 Physique de la migration.....	24
II.6.1 Stimulante de l'aliment.....	24
II.7 Diffusion dans les polymère finis.....	24
II.7.1 Présentation du problème.....	24
II.7.2 condition générale d'application du monde.....	25

II.7.3 Cas ou le volume de l'aliment est très grande.....	27
II.8 Le coefficient de diffusion.....	28
II.8.1 Approche Worst-case.....	28
II.8.2 Approche déterministe.....	30
II.9 Le Coefficient de partage.....	30
II.10 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires.....	32
II.10.1 Directive 2002/72/CE.....	33
II.10.2 Directive 85/572/CEE.....	35
II.11 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible .....	35
II.11.1 Domaine spectral .....	35
II.11.2 Principe .....	35

### **Chapitre III : Partie expérimentale**

Introduction.....	37
III- Matériel et Méthodes d'analyse.....	37
III-1 Matériel .....	37
III-1-1 Le polyéthylène haute densité (PEHD).....	37
III-1-2 L'Irganox 1076.....	37
III-1-2-1 Propriétés physiques et chimiques.....	38
III-1-2-2 Etude toxicologiques (Toxicité aiguë).....	38
III-1-2-3 Etude écologiques.....	39
III 3-1 Evaluation de la toxicité aquatique.....	39
III-2 Méthodes expérimentales.....	39
III-2-1 Extrusion.....	39
III-2-2 Préparation du PEHD récupéré .....	39
III-2-3 Recyclage de PEHD et élaboration des différentes formulations.....	40
III-2-4 Préparation des films .....	40
III-3 Techniques et caractérisation .....	41
III-3-1 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible .....	41
III-3-1-1 Domaine spectral .....	41
III-3-1-2 Principe .....	41

III-3-2 Mode opératoire.....	42
III-4 Résultats et discussions.....	42
III-4-1 Courbe d'étalonnage.....	42
III-4-2 Etude de la migration.....	45
III-4-2-1 Modélisation de la migration.....	45
III-4-3 Résultat.....	48
III-4-3-1 Etude de la migration en fonction de cycle de recyclage .....	48
III-4-3-2 Etude la migration en fonction de la température.....	65
III-5 Interprétation .....	79
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>83</b>

## LISTE DE FIGURES :

<b>Figure I.1</b> Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène..	4
<b>Figure I.2</b> schéma de pénétration d'un solvant dans un polymère.....	8
<b>Figure II.1</b> Répartition de la demande européenne en plastique par secteur.....	12
<b>Figure II.2</b> utilisation mondiale des matériaux d'emballages.....	13
<b>Figure II.3</b> répartition de la production mondiale de plastiques en 2010.....	14
<b>Figure II.4</b> Transferts de matières emballage/aliment.....	17
<b>Figure II.5</b> Schématisation du phénomène de diffusion dans un polymère fini.....	25
<b>Figure II.6</b> Profil de la concentration d'un migrant (contaminant) dans l'épaisseur du système emballage-aliment.....	31
<b>Figure II.7</b> Effet du coefficient de partage ( $K_{P,F}$ ) sur la migration dans l'eau ( $K_{P,F}=1000$ ) et dans l'éthanol ( $K_{P,F}=1$ ) et l'huile d'olive ( $K_{P,F}=1$ ) pour un même coefficient de diffusion.....	32
<b>Figure II.8</b> Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible.....	36
<b>Figure III.1</b> : Structure chimique de l'Irganox 1076.....	38
<b>Figure III.2</b> : Représentation du procédé de préparation du PEHD récupéré (R000r).....	40
<b>Figure III.3</b> : Spectroscopie UV.....	41
<b>Figure III.4</b> : Evolution de la bande spécifique de l'Irganox 1076, localisée à 275 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg (0% à 1%) non recyclé, analysé par UV...	43
<b>Figure III.5</b> : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans un film zéro cycle de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	43
<b>Figure III.6</b> : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans un film un cycle de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	44
<b>Figure III.7</b> : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans un film deux cycles de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	44
<b>Figure III.8</b> : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans un film trois cycles de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.....	45
<b>Figure III.9</b> : Organigramme de déroulement du programme.....	47
<b>Figure III.10</b> : Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R301 (recyclé trois fois), suivi par UV visible.....	49

<b>Figure III.11</b> : Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film recyclé et non recyclés à 40°C a-R001, b-R101, c-R201, d-R301, e-Résumant.....	52
<b>Figure III.12</b> : Evolution de la vitesse de diffusion en fonction du nombre de cycle à 40°C.	52
<b>Figure III.13</b> : Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycles à 40°C.....	53
<b>Figure III.14</b> : Evolution de coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycle à 40°C.....	54
<b>Figure III.15</b> : Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R001 (non recyclé) à 60°C, suivi par UV visible.....	55
<b>Figure III.16</b> : Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film recyclé et non recyclés à 60°C a-R001, b-R101, c-R201, d-R301, e-Résumant.....	57
<b>Figure III.17</b> : Evolution de la vitesse de diffusion en fonction du nombre de cycles à 60°C.....	58
<b>Figure III.18</b> : Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycle à 60°C.....	59
<b>Figure III.19</b> : Evolution de coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycle à 60°C.....	59
<b>Figure III.20</b> : Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R101 (recyclé une fois), suivi par UV visible.....	56
<b>Figure III.21</b> : Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film recyclé et non recyclés à 79°C a-R001, b-R101, c-R201, d-R301, e-Résumant.....	62
<b>Figure III.23</b> : Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycle à 79°C.....	63
<b>Figure III.24</b> : Evolution de coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycle à 79°C.....	63
<b>Figures III.25</b> : Evolution de $t_{1/2}$ à 40°C, 60°C, 79°C en fonction de nombre de cycles de recyclage et de la température.....	65
<b>Figure III.26</b> : Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films non recyclés à différentes températures.....	66
<b>Figure III.27</b> : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température à zéro cycle de recyclage.....	67
<b>Figure III.28</b> : Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la température pour zéro cycle.....	67
<b>Figure III.29</b> : Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température à zéro cycle.....	68

<b>Figure III.30:</b> Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau à zéro cycle de recyclage.....	68
<b>Figure III.31 :</b> Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés une fois à différentes températures.....	69
<b>Figure III.32 :</b> Evolution de coefficient de diffusion en fonction de température à un cycle de recyclage.....	70
<b>Figure III.33 :</b> Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la de températures de migration pour un cycle de recyclage.....	71
<b>Figure III.34 :</b> Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour un cycle de recyclage.....	71
<b>Figure III.35 :</b> Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recycle une fois.....	72
<b>Figure III.36 :</b> Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés deux fois à différentes températures.....	73
<b>Figure III.37 :</b> Evolution de coefficient de diffusion en fonction de température pour deux cycles de recyclage.....	74
<b>Figure III.38 :</b> Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la de températures de migration pour deux cycle de recyclage.....	74
<b>Figure III.39 :</b> Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour deux cycles de recyclage.....	75
<b>Figure III.40 :</b> Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé deux fois.....	75
<b>Figure III.41 :</b> Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés trois fois à différentes températures.....	76
<b>Figure III.42 :</b> Evolution de coefficient de diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés trois fois.....	76
<b>Figure III.43 :</b> Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la température de migration pour les matériaux recyclés trois fois.....	78
<b>Figure III.44 :</b> Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour trois cycles de recyclage.....	78
<b>Figure III.45 :</b> Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recycle trois fois.....	79

**Figures III.46:** La comparaison le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclés et non recyclés.....82

## LISTE DES TABLAEUX :

<b>Tableaux I.1 :</b> Propriétés mécaniques du PEHD.....	5
<b>Tableaux I.2 :</b> Nom, fonction chimique, masse moléculaire (M) et température de fusion (T <sub>f</sub> )de quelques antioxydants commerciaux du PE.....	11
<b>Tableaux II.1 :</b> Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques	15
<b>Tableaux II.2 :</b> Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire.....	21
<b>Tableaux II.3 :</b> Simulants des aliments utilisés en accord avec la directive 85/572/CEE .....	24
<b>Tableaux II.4 :</b> Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.....	29
<b>Tableaux II.5 :</b> Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.....	30
<b>Tableau III.1 :</b> Evolution des paramètres de migration en fonction du nombre de cycle à 40°C.....	52
<b>Tableau III.2 :</b> Evolution des paramètres de migration en fonction du nombre de cycle à 60°C.....	58
<b>Tableau III.3 :</b> Evolution des paramètres de migration en fonction du nombre de cycle à 79°C.....	63
<b>Tableau III.4 :</b> Evolution de t <sub>1/2</sub> à 40°C, 60°C, 79°C en fonction de nombre de cycle.....	64
<b>Tableau III.5 :</b> Evolution des paramètres de migration en fonction de la température à zéro cycle de recyclage.....	66
<b>Tableau III.6 :</b> Evolution des paramètres de migration en fonction de la température à un cycle de recyclage.....	70
<b>Tableau III.7 :</b> Evolution des paramètres de migration en fonction de la température à deux cycles de recyclage.....	74
<b>Tableau III.8 :</b> Evolution des paramètres de migration en fonction de la température à trois cycles de recyclage.....	77
<b>Tableau III.9 :</b> Résultats finaux de l'étude et de la modélisation de la migration de l'Irganox 1076 dans le PEHD recyclé et non recyclé.....	80

<b>Tableau III.10 :</b> Evolution des paramètres des modèle de Piringer et de Limm et en fonction de la température.....	81
--	----

## Liste des abréviations

### Liste des abréviations

**Abs** : Absorbance

**ABS** : Acrylonitrile-butadiène-styrène

**BASF** : BadischeAnilin- & Soda-Fabrik

**Conc** : Concentration du composé diffusant

**Dp** : coefficient de diffusion

**Ea** : Énergie d'activation de diffusion

**Ep** : Énergie d'activation apparente pour le processus de perméation

**EVA** : Ethylène-Acétate de Vinyle

**EVOH**: Ethylène-Alcool vinylique

**HALS**: Hindered Amine Light Stabiliser

**hv**: l'énergie du photon

**Ir-76** : Irganox 1076

**LMG** : Limites de migration globale

**LMS** : Limites de migration spécifique

**M** : Masse molaire

**PA** : Polyamides

**PE** : Polyéthylène

**PEBD** : Polyéthylène base densité

**PEHD** : Polyéthylène haut densité

**PEMD** : Polyéthylène moyenne densité

**PETBD** : Polyéthylène très basse densité

**PM** : Poids molaire

**PP** : Polypropylène

**PS** : Polystyrène

**PT** :Polythiophène

## Liste des abréviations

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**PVdC** : Poly (chlorure de vinylidène)

**RMSE** : Racine de l'erreur quadratique moyenne

**SABIC** : Saudi Basic Industries Corporation

**SB** : Styrène-Butadiène

**SML** : Limite Spécifique de Migration

**T** : Température

**t** : Temps de diffusion

**T<sub>f</sub>** : Température de fusion

**T<sub>g</sub>** : Température transition vitreuse

**UV** : Ultraviolets

**$\alpha'$ , **K**** : paramètres d'ajustement

**$\Delta h_{cond}$**  : Enthalpie molaire de condensation

**$\Delta h_{mix}$**  : Enthalpie du mélange

**$\Delta H_s$**  : Enthalpie de sorption

**$\epsilon$**  : sorption du limonène

# **Introduction Générale**

## **Introduction générale :**

Dans les dernières décennies, les matériaux polymères ont partiellement remplacé les matériaux traditionnels tels que le papier, le métal, le verre et le bois dans les domaines de l'habillement, l'électricité, l'électronique, l'automobile, l'aéronautique, le loisir, l'emballage de la nourriture, les produits sportifs, etc. [1].

L'accroissement dans l'utilisation des polymères comme matériaux d'emballage et au contact avec les aliments est dû à ces différents avantages. En effet, comparés au verre et au métal par exemple, les polymères sont plus flexibles, plus légers, moins cher et nécessitant moins d'énergie pour leur production et leur transformation. Toutefois, les matériaux polymères présentent plusieurs inconvénients. Ils sont moins résistants à la chaleur et à la lumière, plus perméables que le verre et le métal à l'eau et la migration de petites molécules

Les polyoléfines représentent, en volume, environ les deux tiers de la production mondiale de polymères thermoplastiques. Cette famille est composée des différents types de polypropylènes et polyéthylènes. Parmi ces derniers, on retrouve le polyéthylène haute densité (PEHD) qui est un matériau largement répandu dans le monde [2].

Depuis sa découverte dans les années 1960, le PEHD a su s'imposer dans de nombreuses applications particulièrement dans les emballages alimentaires, du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication. Aujourd'hui, lorsqu'on achète une bouteille de lait, un sac plastique réutilisable, un flacon de shampoing ou encore un bidon de lessive, il y a de grandes chances qu'ils soient fabriqués en polyéthylène haute densité [2].

Le présent travail a pour finalité de suivre la migration d'un additif de la classe d'antioxydants primaires, l'irganox 1076, ayant un seuil limite de migration (SML) égal à 6 ppm et cela à partir d'un PEHD ayant au préalable subi jusqu'à trois cycles de recyclage.

La migration rapide et/ou prématurée de ce stabilisant dans le simulant D, qui remplace les aliments gras, peut engendrer une consommation d'un aliment emballé contenant une concentration supérieure au SML de cet additif. Ceci est susceptible d'occasionner des dommages pour la santé du consommateur.

Le choix de suivre la migration à partir d'un polyéthylène haute densité recyclée est justifié par le fait que ce type de matériaux est de plus en plus autorisé dans l'emballage des aliments.

## Introduction générale

Néanmoins, l'éventuelle fragilisation de ce type de polymères au cours des cycles de recyclage est susceptible de lui faire perdre graduellement ces diverses propriétés en particulier mécaniques, physiques, rhéologiques, etc. De plus, l'absence d'information sur l'historique du matériau pourra occasionner la migration de molécules inconnues dans des proportions pouvant être dangereuses pour la santé du consommateur.

L'objectif de notre travail consiste en l'étude de la migration d'un antioxydant phénolique (Irganox 1076) dans notre matériau à base de PEHD recyclé et non recyclé.

L'étude est réalisée dans différentes conditions expérimentales afin de voir l'effet de la température et le nombre de cycles de recyclage sur le processus de migration de notre stabilisant.

Pour atteindre notre objectif, nous diviserons ce mémoire en deux parties distinctes :

La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous diviserons en deux chapitres :

- Le premier chapitre est intitulé « Les polymères : vieillissement et Stabilisation des Applications au polyéthylène haute densité ».
- Le second chapitre est intitulé les polyéthylènes dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse »

La partie pratique quant à elle est consacrée à la présentation des matériaux utilisés, la préparation des formulations, les modes opératoires de suivi de la migration en fonction du nombre de cycle, de la température et du temps ainsi de la modélisation de cette dernière.

Le mémoire est clôturé par une conclusion générale retraçant les principaux résultats trouvés ainsi que par les références bibliographiques utilisées

# **Chapitre I**

## **Les polymères vieillissement, stabilisation, application au polyéthylène haute densité**

## **CHAPITRE I : LES POLYMÈRES VIEILLISSEMENT, STABILISATION, APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ.**

### **I. Généralités :**

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

#### **I.1.1 Définition :**

Le terme polymère désigne une famille de matériau. D'un point de vue chimique, les polymères sont des macromolécules, c'est-à-dire de longues chaînes de groupes chimiques appelés monomères reliées entre elles par des liaisons covalentes [3].

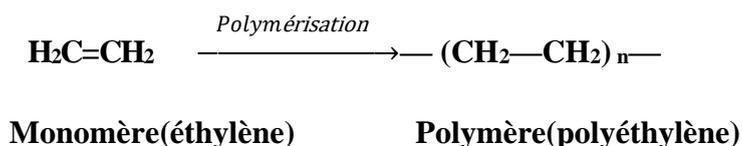
#### **I.1.2 Synthèse de polymères :**

Lors de la synthétisation d'un polymère, les chaînes peuvent adopter une conformation régulière et ordonnée ou un arrangement aléatoire et plus chaotique. La première forme est appelée phase cristalline. Les chaînes sont alors orientées dans la même direction et avec un espacement régulier dans les trois directions de l'espace de telle sorte qu'une maille cristalline périodique peut être définie. À l'inverse, on appelle phase amorphe les zones ayant une répartition plus aléatoire, en forme de pelote, où les chaînes voisines sont enchevêtrées les unes dans les autres. Dans un polymère, les deux phases sont généralement présentes simultanément [3].

### **I-2 Polyéthylène (PE) :**

#### **I-2-1 Définition :**

Le polyéthylène, ou polythène (sigle générique PE), est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un matériau semi-cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène [4].



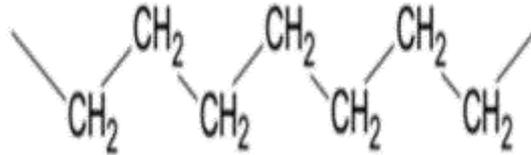
C'est le plus important polymère de synthèse, devant le polypropylène (PP), le polychlorure de

**CHAPITRE I : LES POLYMÈRES VIEILLISSEMENT, STABILISATION,  
APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ.**

vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). Sa production mondiale était d'une quarantaine de millions de tonnes en 2010[4].

### **I-2-2 Structures du polyéthylène :**

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif-(CH<sub>2</sub>)-, comme le montre la **figure I.1**.



**Figure I.1** : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène [4].

### **I.2.3 Types de polyéthylène :**

Il existe différents types de polyéthylène. Ils sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires :

- PE-BD, polyéthylène basse densité.
- PE-BDL, polyéthylène à basse densité linéaire.
- PE-HD, polyéthylène haute densité.
- PE-UHPM, polyéthylène à masse molaire élevée.
- PE-R, polyéthylène réticulé.
- PE-RHD, polyéthylène réticulé à haute densité.
- PE-MD, polyéthylène à moyenne densité.
- PE-TBD, polyéthylène à très basse densité [5].

### **I.3 Le polyéthylène haute densité (PEHD):**

Un polymère thermoplastique de grande diffusion, le polyéthylène fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité et le polypropylène [6].

#### **I.3.1 Histoire de PEHD :**

Le polyéthylène de haute densité est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des cosmomonomies. Les premières unités de production datent du milieu des années cinquante. La première fut construite en 1955 par la société Phillips

**CHAPITRE I : LES POLYMÈRES VIEILLISSEMENT, STABILISATION,  
APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ.**

au Texas. Ce fut ensuite Hoechst qui démarra la première unité selon le procédé Ziegler en 1956. Dans les années soixante, des améliorations furent apportées au procédé Ziegler par l'utilisation de catalyseurs super actifs permettant de supprimer la coûteuse opération d'élimination des résidus catalytiques.

Les développements les plus récents proviennent des procédés de polymérisation en phase gazeuse : BASF construisit sa première unité en 1964, Union Carbide a définitivement amélioré le procédé en phase gazeuse et l'a industrialisé dans les années quatre-vingt et, aujourd'hui, de nombreux licenciés utilisent cette technologie. D'autres procédés en phase gazeuse ont été développés et améliorés par la suite [6].

### **I.3.2 Les propriétés de PEHD:**

Le PEHD est solide, opaque en forte épaisseur et transparent en film. Il est résistant à l'humidité et a la plupart des produits chimiques (sauf ceux ayant un contenu aromatique et une teneur en chlore). Le PEHD peut être soumis à des températures pouvant atteindre 120°C, ce qui permet de l'utiliser comme emballage stérilisable par vapeur [7]. Quelques propriétés importantes de PEHD sont rassemblées dans le Tableau suivant :

**Tableau I.1:** Propriétés mécaniques du PEHD [8].

<b>Propriétés</b>	<b>Unités</b>	<b>PEHD</b>
<b>Masse volumique</b>	g/cm <sup>3</sup>	0,945-0,970
<b>Contrainte au seuil d'écoulement (traction)</b>	Mpa	26-34
<b>Contrainte à la rupture</b>	Mpa	26-40
<b>Allongement</b>	%	20-1000
<b>Rupture</b>		
<b>Modèle d'élasticité (traction)</b>	Mpa	800-1300
<b>Dureté de shore D</b>	/	63-67

Les propriétés mécaniques sont améliorées si les macromolécules sont orientées dans le sens de l'effort par la technique de mise en œuvre choisie. À masse volumique donnée, plus la masse molaire augmente, plus la ductilité (allongement à la rupture et contrainte à la rupture) est importante.

### **I.3.4 Avantages et inconvénients du PEHD :**

#### **I.3.4.1 Avantages :**

- Mise en œuvre aisée.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire.
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [9].

#### **I.3.4.2 Inconvénients :**

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [9].

### **I-3-5 Domaines d'application du PEHD :**

Le PEHD doit répondre à plusieurs applications aux usages très variés et qui sont :

#### **• Films :**

- La sacherie ;
- L'industrie : les emballages, films pour la construction ;
- L'hygiène : couches-bébés ;
- L'agriculture : serres, tunnels...

#### **• Objets moulés :**

Dans le domaine des objets moulés, le polyéthylène haute densité s'est développé dans le secteur industriel : manutention, eaux, bouchonnage, et dans les applications techniques telles que le mobilier urbain.

**• Extrusion-soufflage :** Le domaine de l'extrusion-soufflage est réservé principalement au polyéthylène haute densité pour fabriquer des : bouteilles, flacons, bidon de lait, récipients pour lessive, détergents...

**CHAPITRE I : LES POLYMÈRES VIEILLISSEMENT, STABILISATION,  
APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ.**

- **Tuyaux :** Dans l'application des tuyaux, le polyéthylène haute densité est employé pour la réalisation de tuyauteries de gaz, et pour les tuyaux sous pression, eau chaude, chauffage par le sol [10].

### **I.3.6 Mise en œuvre et applications du PEHD:**

Les principales techniques de mise en œuvre du PEHD sont :

#### **❖ Injection :**

Cette technique est utilisée dans la production des articles de manutention, articles ménagers et bouchons (bouchons bi vis) [11].

On peut distinguer :

- L'injection simple.
- L'injection bimatière.
- Lacto-injection de gaz dans le PEHD.

#### **❖ Extrusion-soufflage:**

Cette technique permet d'obtenir, en grandes séries, à coup intéressant, les corps creux les plus divers dont le volume peut aller de quelques millilitres (flacons pharmaceutiques) à plusieurs mètres cubes (réservoirs à mazout, fosses septiques) [11].

#### **❖ Extrusion en continu (Extrusion de tubes):**

Il s'agit d'une des applications les plus techniques du polyéthylène haute densité. On distingue les applications « pression » pour la distribution du gaz, l'adduction d'eau potable, l'irrigation, les applications industrielles et les applications sans pression pour le gainage de câbles, l'évacuation, etc.

Pour la fabrication de films, le polyéthylène haute densité, utilisé seul ou en mélange avec d'autres polyéthylènes, est mis en œuvre sur les machines d'extrusion-gonflage [11].

#### **❖ Moulage par rotation :**

La roto moulage est particulièrement bien adapté à la production de pièces creuses, ouvertes ou fermées, de grand volume, ou bien de pièces plus petites, mais dont les séries ne peuvent justifier l'investissement d'un moule d'extrusion-soufflage. Les applications sont assez nombreuses dans les domaines les plus variés : fosses septiques, cuves à engrais, conteneurs à produits chimiques, poubelles, bateaux, articles de signalisation routière (par exemple délinéateurs), réservoirs à carburants, etc. [11].

#### **❖ Enduction :**

Pour l'enduction de tissus divers, cols de chemise par exemple, on utilise des poudres issues du broyage de polyéthylène haute densité. Les produits utilisés ont en général une fluidité

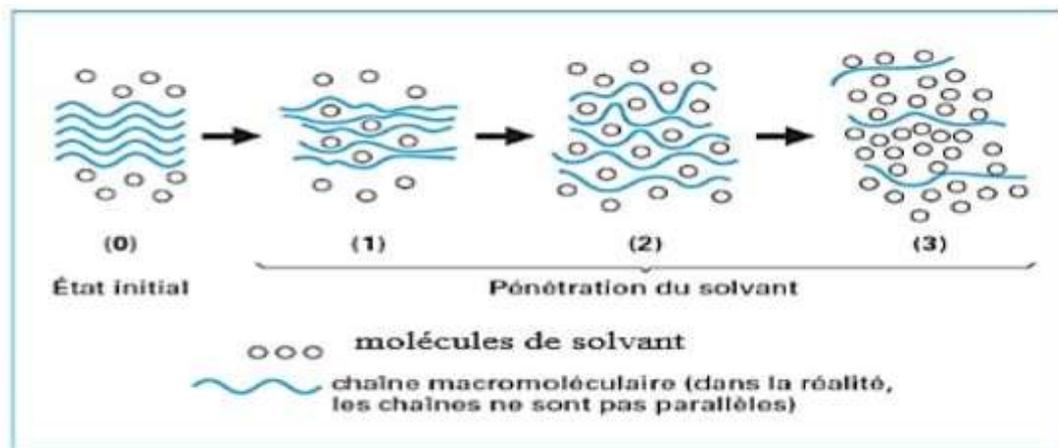
élevée [11].

#### **I.4 Processus de vieillissement :**

Le vieillissement des thermoplastiques se manifeste par une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés physiques, chimiques ou mécaniques. Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques [12].

##### **I.4.1 Le vieillissement physique :**

Le vieillissement physique d'un polymère n'altère pas sa composition chimique. Cette notion recouvre l'ensemble des modifications lentes qui touchent la structure physique du matériau et qui pourraient se traduire par une variation dimensionnelle ou juste une réorganisation interne des chaînes polymères. Une augmentation de la cristallinité, une relaxation de contraintes thermiques ou mécaniques, un gonflement par absorption de petites molécules (eau, N<sub>2</sub>, hydrocarbures...), une migration d'additifs... sont autant de phénomènes que subissent les polymères en cours de vieillissement sans que leur chimie n'en soit affectée [13].



**Figure I.2 :** schéma de pénétration d'un solvant dans un polymère[13].

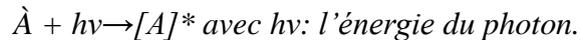
##### **I.4.2 Vieillissement chimique :**

Le vieillissement chimique concerne quant à lui tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il' agit le plus souvent d'un vieillissement en traîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de

**CHAPITRE I : LES POLYMÈRES VIEILLISSEMENT, STABILISATION,  
APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ.**

dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique [12].

- **Le vieillissement photochimique** : c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbant A à l'état excité [A]\*, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental [12].



- **Le vieillissement hydrolytique** : s'accompagnant d'une hydrolyse, entraînent des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante. La vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.
- **Le vieillissement thermochimique** : qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.
- **Le vieillissement radiochimique** : par des radiations ionisantes de forte énergie (X,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécano chimique), etc.[14]

### **I.5 Stabilisation des polymères :**

Les stabilisants concèdent la conservation des propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils se confrontent au vieillissement, c'est-à-dire excluent ou retardent le processus responsable altération de la structure pendant la mise on œuvre ou lors de l'utilisation des matériaux.

On distingue deux principaux types de stabilisant du PE :

#### **I.5.1 Les stabilisants UV (Absorbants UV) :**

Les stabilisants pour polymères sont utilisés seuls ou en combinaison pour empêcher l'oxydation, la fission en chaîne, les recombinaisons incontrôlées et les réactions de réticulations causées par la photo-oxydation des polymères. Les polymères deviennent altérés

**CHAPITRE I : LES POLYMÈRES VIEILLISSEMENT, STABILISATION,  
APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ.**

par l'impact direct ou indirect de la chaleur ou de la lumière ultraviolette. Les absorbeurs d'UV dissipent l'énergie lumineuse absorbée des rayons UV sous forme de chaleur par transfert intramoléculaire réversible de protons. Cela réduit l'absorption des rayons UV par la matrice polymère et réduit donc le taux d'altération [15].

**I.5.2 Les antioxydants :**

La stabilisation du polyéthylène peut être effectuée par une grande variété d'antioxydants. Ces derniers sont souvent classés selon leur mécanisme d'action ou selon leur température de fonctionnement :

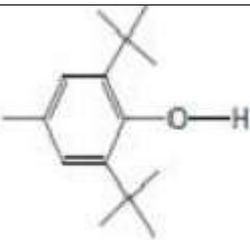
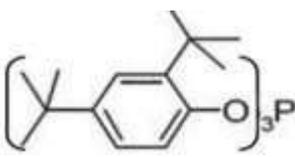
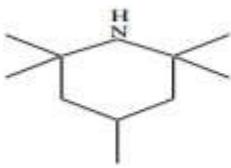
- On appelle les antioxydants agissant à haute température des antioxydants de mise en œuvre. Il s'agit, principalement, des phosphites organiques et des composés organosoufrés.
- Les antioxydants à large gamme de température sont également désignés par le nom d'antioxydants de fonctionnement. Ils assurent la durée de vie de la pièce. Les plus courants sont les phénols encombrés et les amines secondaires aromatiques.
- Les antioxydants fonctionnant à basse température sont les plus opérants à température ambiante en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV). Il s'agit principalement des amines encombrées plus couramment appelées HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) [16].

Le nom, la fonction chimique et les propriétés physiques de quelques antioxydants commerciaux du PE sont rapportés au (**Tableau I-2**). Les antioxydants sont peu solubles dans les matrices polymères. C'est pourquoi, dans le PE, leur pourcentage n'excède guère 1.0% massique [17].

**CHAPITRE I : LES POLYMÈRES VIEILLISSEMENT, STABILISATION,  
APPLICATION AU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ.**

**Tableau I-2 :** Nom, fonction chimique, masse moléculaire (M) et température de fusion (T<sub>F</sub>) de quelques antioxydants commerciaux du PE.

La lettre (R) désigne un segment aliphatique [17].

<b>Antioxydants</b>				
<b>Famille</b>	<b>Fonction chimique</b>	<b>Nom commercial</b>	<b>M(g/mol)</b>	<b>T<sub>F</sub>(°C)</b>
<b>Phénols encombrés</b>		BHT Irganox	220	70
		Irganox 1076	531	50
		Irganox 1081	358	85
		Irganox 1010	1177	115
		Irganox 1035	643	63-78
<b>Phosphites organiques</b>		Irgafos168	646	182
<b>Composés Organosoufres</b>		DLTDP (R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> )	514	42
		DSTDP (R=C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> )	683	65
<b>Amines en encombrés (HALS)</b>		Tinuvin	315	140
		Chimassorb944	2000 à 3000	11- 135
		Chimassorb81	326	48

**Chapitre II**

**Les polymères dans les  
emballages alimentaires :  
Description, Toxicité,  
Modélisation et Techniques  
d'Analyse**

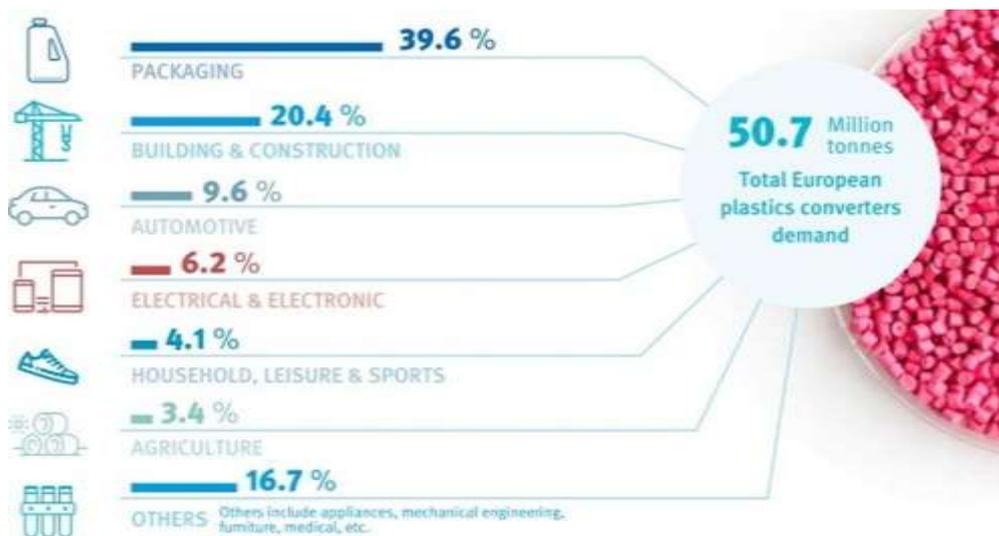
## CHAPITRE II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse.

### II.1 Introduction :

Avec une croissance continue de plus de 60 ans, la production mondiale de plastiques a atteint 370 millions de tonnes en 2019, soit une augmentation de 2,5% par rapport à 2018.

L'emballage représente le secteur d'application le plus important pour l'industrie des plastiques et représente 39,6% de la demande totale de matières plastiques en Europe (figure II.1). Les statistiques actuelles montrent que les principaux utilisateurs de ces emballages sont l'agroalimentaire, très largement en tête (avec deux tiers du marché : 65%) devant les produits d'entretien, l'hygiène santé beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ 13%, 12% et 10% du marché [18].

Par type de polymères, le polyéthylène représente 29,8% de la demande en plastique en Europe en 2019, ainsi, il s'avère clairement que le polyéthylène est de loin le matériau le plus utilisé, expliquant subséquemment, notre choix qui s'est porté sur le polyéthylène haute densité comme matrice de base.



**Figure II.1 :** Répartition de la demande européenne en plastique par secteur [19] .

## II.2 L'emballage alimentaire:

L'emballage alimentaire est défini comme tout objet constitué de matériaux de toute nature, destiné à contenir et à protéger des marchandises données 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 [20].

On reconnaît plusieurs altérations des produits alimentaires:

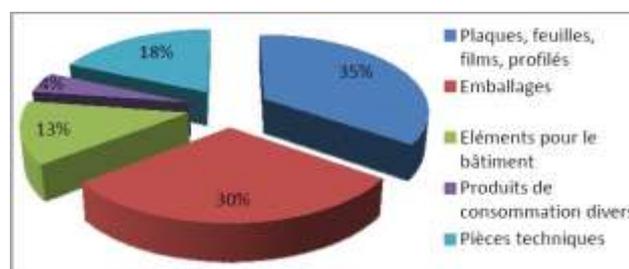
- Actions physiques (gel, écrasement au cours de la récolte ou du transport, flétrissement par déshydratations...).
- Détériorations chimiques (brunissement, rancissement par oxydation, rassisement du pain et des pâtes).
- Altérations dues à l'évolution naturelle des aliments (ramollissement exagéré des fruits, brunissement...).
- Altérations d'origine microbienne [21].

L'emballage va concourir à la conservation du produit en entretenant sa qualité sanitaire et organoleptique le plus longue possible en retardant ou excluant les effets des mécanismes d'altérations physico-chimiques ou microbiennes.

Dans le but d'anticiper la dégradation de la qualité de l'aliment, le choix des emballages doit être approprié afin de prévenir toute prise ou perte d'eau des aliments sensibles à l'eau, éluder l'amplification de microorganismes ou également borner les réactions physico-chimiques, comme pour autant, réduire la modification du profil aromatique de ces aliments et leur convenabilité

### II.2.1 La position des matières plastiques dans le secteur de l'emballage alimentaire :

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, les matériaux plastiques ont pris ces dernières années, une part de plus en plus importante dans le marché. Le secteur de l'emballage représente en quantité 30% de l'utilisation de matières plastiques [22], **Figure II.2.**

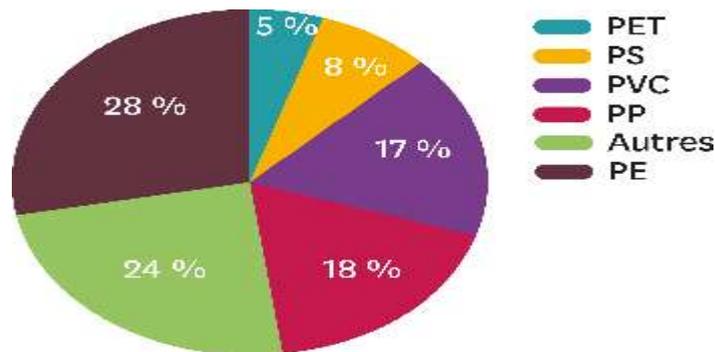


**Figure II.2 :** Répartition des quantités de plastique livrées par secteurs [22].

**CHAPITRE II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse.**

Les principaux polymères utilisés dans ces domaines sont [23] :

- Polyéthylène(PE)
- Polythiophène (PT)
- PET
- Éthylène-Acétate de vinyle(EVA)
- Éthylène-alcool vinylique(EVOH)
- Polyamides(PA)
- Polychlorure de vinyle(PVC)
- Poly (chlorure de vinylidène) (PVdC)
- Polystyrène(PS)
- Styrène-butadiène(SB)
- Acrylonitrile-butadiène-styrène(ABS)



**Figure II.3 :** Répartition de la production mondiale de plastiques en 2010 [24].

Nous focaliser plus spécifiquement sur le PE et le PS, pour qui représente respectivement 28% et 08% des plastiques de base utilisés en 2010. (**Figure II.3**).

### **II.2.2 Les additifs des matières plastiques :**

La durée de vie des plastiques est limitée dans le temps. Ceux-ci subissent divers phénomènes de vieillissement qui peuvent être liés à des facteurs physiques ou chimiques tels que des sollicitations mécaniques, des agents chimiques ou la température. Pour éviter ce genre de phénomènes, faciliter la mise en œuvre ou donner des propriétés supplémentaires (brillance, couleur...), les matériaux plastiques sont complétés au cours de leur fabrication à l'aide de substance appelée additifs [25]

Les types et taux d'additifs utilisés dans un matériau donné dépendent de sa nature et de son utilisation. Ces types sont illustrés dans le tableau suivant (**II.1**) :

**CHAPITRE II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse.**

**Tableau II.1 : principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques [25].**

Type de molécule	Effet recherché	Natures des Molécules	Taux usuels
Antioxydants	Contre- vieillissement oxydation (O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )	Dérivés phénoliques, amines aromatiques	<0,5%
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones, benzothiazoles, ccomplexes organométalliques	<5%
Charges	Spécifique : tenue choc, thermique, chimique Glissement, abrasion...	Talc, calcaire, graphite...	<50%
Colorants	Donner un aspect coloré	Pigments minéraux (oxyde de Ti,Fe,Cr,Cd,Mb,...) et organiques (noir de C)	<1%
Antistatiques	Dissiper l'énergie électrostatique	Dérivés mains, ammonium Quaternaire, alkylphénol, alkylsulfonate	<2%
Lubrifiants Internes	Faciliter le moulage, surfaces brillantes	Stéarate de Ca ou de Zn, oléamines, érucylamines, acides palmitique, stéarique	<2%
Lubrifiants externes	Faciliter la séparation du moule	Cires, paraffines, stéarates	<2%

### **II.2.3 Les conséquences de la migration des additifs:**

Les différentes familles d'additifs engendrent des risques toxicologiques. Pour éviter l'intoxication des consommateurs, la migration des additifs depuis les matériaux destinés au contact alimentaire vers les aliments est très contrôlée, notamment au niveau européen. Le respect des limites de migration spécifiques et globales (LMS et LMG) doit être vérifié pour tous les matériaux plastiques destinés au contact alimentaire. Cette vérification ne peut toutefois pas se faire sans une bonne connaissance de l'identité des additifs utilisés dans la fabrication des matériaux. Cette information n'étant généralement pas transmises aux organismes de contrôle et aux utilisateurs des emballages plastiques, responsables des tests, il apparaît nécessaire aujourd'hui de disposer de méthodes de déformulation (détermination de la composition initiale) de ces matériaux pour connaître l'identité des substances utilisées et leurs quantités initiales [26].

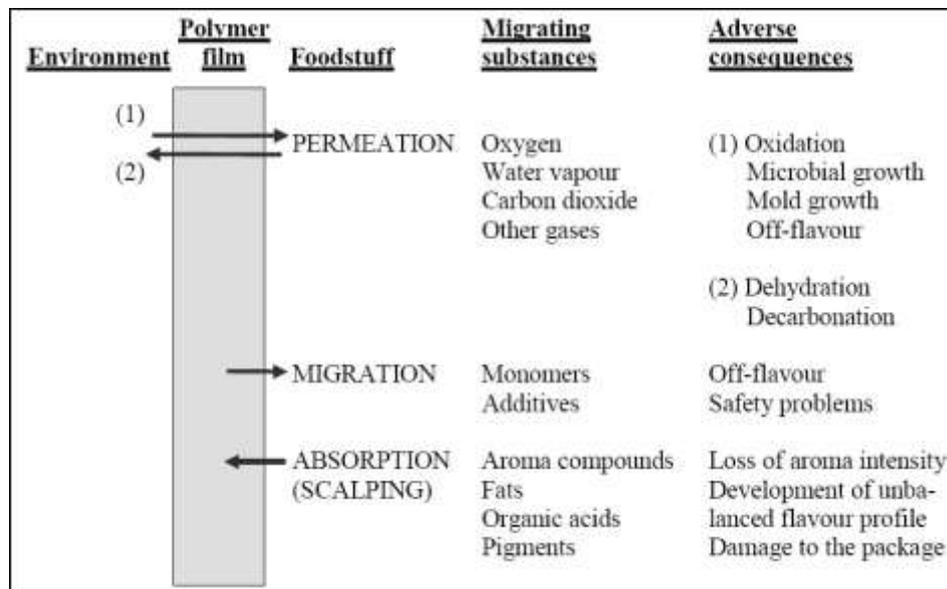
- **Limite de migration spécifique :** Il correspond à la quantité maximale d'une substance qui est autorisée dans les denrées alimentaires, le but étant que le matériau destiné à entrer en contact avec des aliments ne présente pas de risque pour la santé. Le fabricant doit garantir que les matériaux et objets qui ne sont pas encore en contact avec des denrées alimentaires respecteront ces limites lorsqu'ils seront mis en contact avec des denrées dans les pires conditions de contact prévisibles. Par conséquent, la conformité des matériaux et objets qui ne sont pas encore en contact avec des aliments doit être évaluée, et des règles doivent être fixées pour la réalisation des essais [27].

- **Limite de migration globale :** La migration globale est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire. Elle est définie comme la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment à son contact, appelé migrant. La LMG est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm<sup>2</sup> de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants [27].

### **II.3 Interactions emballage/aliment:**

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques [28]. Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment: la perméation, la sorption et la migration.

Ces trois types de phénomènes sont éclaircis dans la **figure II.4**:



**Figure II.4 :** Transferts de matières emballage/aliment [29].

### **II-3-1 La sorption :**

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi 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 [30]. 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 [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 comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants [33].

### **II.3.2 La migration :**

Dans le domaine de l'emballage en général et celui des produits alimentaires en particulier, on entend par le terme migration le transfert de substances provenant de la paroi de l'emballage vers le produit emballé par des effets de nature physico-chimique.

En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas uniquement dans le sens de l'emballage vers le produit emballé, mais également une adsorption voire même une absorption de certains composés des produits emballés à la surface. De plus, il est possible que les arômes ou les substances actives diffusent à travers la paroi de certains emballages. Il est important de distinguer la migration spécifique, qui concerne le transfert de composants

identifiés et quantifiés, et la migration globale qui regroupe la totalité des composés de la paroi qui se sont immiscés dans le produit alimentaire. Il est difficile de définir la nature de tous les produits (nocive ou non toxique), leur nombre...etc. [34].

### II.3.3 La perméation:

La perméabilité aux gaz, aux vapeurs et aux liquides d'un film en matière plastique est un phénomène d'ordre physico-chimique qui comporte une absorption (par affinité ou par solubilité) des molécules de gaz, de vapeurs ou de liquides par les premières couches d'un film au contact, suivie d'une diffusion de ces molécules à l'intérieur de la matière, et enfin, d'une désorption au niveau de l'autre face du film [34].

### II.4 Fondement sur la migration polymères/aliments:

La migration peut se décrire comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut s'engendrer pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment [35].

L'évolution de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrite en trois étapes vigoureusement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes [36] :

- La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient diffusion(D).
- La salvation de l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage(K).
- La dispersion de la molécule migrante dans l'aliment qui dépend de la solubilité et du coefficient de diffusion.

#### II.4.1 Migration à partir d'un polymère :

Le coefficient de diffusion ( $D_p$ ) indique la vitesse de déplacement d'une substance à travers chaque phase. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment est gouvernée par la deuxième loi de Fick (II.1) [37]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots (II.1) [37]$$

**C** : Concentration du composé migrant  
**x** : Position dans le matériau  
**t** : Le temps.  
**D<sub>p</sub>** : coefficient de diffusion

#### **II.4.2 Coefficient de partage à l'interface polymère/aliment:**

Le coefficient de partage représente l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment-polymère. Le coefficient de partage (K) de chaque migrant est défini par le rapport entre la concentration en équilibre dans le polymère (C<sub>p</sub>) et dans l'aliment (C<sub>s</sub>), montré par l'équation (II.2):

$$k_p = \frac{C_p}{C_s} \dots\dots\dots (II.2) [37]$$

En termes de sécurité alimentaire, une valeur de K élevée limite la migration de substances de l'emballage vers l'aliment. Il n'est donc pas souhaitable d'avoir des coefficients de partage bas pour éviter la perte des arômes et le goût des aliments conditionnés [37].

#### **II.4.3 La dispersion de la molécule diffusante :**

Selon Lau et Wong [36], au-delà de l'interface du polymère, les molécules se dispersent dans l'aliment au hasard. Le fait de mélanger ou agiter le produit conditionné pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique.

Cependant, les principaux facteurs qui affectent la dispersion sont la solubilité du migrant en vers l'aliment et le coefficient de diffusion de chaque molécule.

### **II.5 Les 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.

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.

**CHAPITRE II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse.**

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

### **II.5.1 La nature des constituants du polymère:**

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition (monomère, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les additifs (stabilisants et adjuvants technologiques), utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé [38].

De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques telles que des impuretés des monomères, des produits de dégradation des additifs et des polluants du PET recyclé, peuvent être aussi présentes dans le polymère. Ces composés sont aussi d'éventuels migrants et beaucoup d'entre eux restent encore à identifier [38].

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules [39]. Le poids molaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse molaire augmente.

#### **II.5.1.1 Poids molaire :**

La diffusion est influencée par le poids molaire et le volume molaire des molécules : plus le poids molaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. Il a été montré que les esters à chaînes courtes ( $C_8$  à  $C_{12}$ ) diffusaient plus rapidement à travers un film de polychlorure de vinyle (PVC) que ceux à plus longues chaînes ( $C_{14}$  à  $C_{18}$ ) à  $50^\circ\text{C}$  [40]. De plus, les esters de méthyle diffusent plus rapidement que les esters d'éthyle dans les mêmes conditions, car l'encombrement stérique du groupe éthyle est plus important.

Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau (II.2) ont été listées :

**Tableau II.2:** Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire [39].

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

D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids molaire supérieur à 1000 g/mol ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent pas un risque pour la santé humaine [41].

#### **II.5.1.2 Polarité et hydrophobicité:**

Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes les deux liées.

La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par son constant diélectrique. Pour exemple, le constant diélectrique de l'hexanoate d'éthyle est d'environ 4 alors qu'elle est d'environ 80 pour l'eau. Il est possible de classer les familles de composés d'arôme dans l'ordre de polarité décroissant suivant : acides, alcools, esters, éthers, aldéhydes, cétones, hydrocarbures aromatique, hydrocarbures aliphatiques insaturés et hydrocarbures aliphatiques saturés. Les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) du composé et du polymère sont proches [42]. Par exemple, la sorption du limonène ( $\epsilon = 2,30$ ) dans un film de PE ( $\epsilon = 2,26$ ) est donc plus importante que la sorption de l'hexanol ( $\epsilon = 13,30$ ) dans ce même film.

#### **II.5.2 La nature et l'état du polymère:**

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

cristallin (PET, PVC, PA). Par contre, le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante [43].

### **II.5.2.1 Température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) et volume libre :**

La transition vitreuse est la phase au cours de laquelle le polymère amorphe passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. À cette phase correspond une température appelée température de transition vitreuse, dont l'abréviation est T<sub>g</sub>. Quand le polymère est refroidi en dessous de sa T<sub>g</sub>, il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère est utilisé à une température supérieure à sa T<sub>g</sub>, il est à l'état caoutchouteux, donc mou et flexible.

Dans les polymères semi-cristallins (PP, PE, PET...), le volume libre est lié à la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) de la partie amorphe. En effet, le volume libre du PE augmente avec la T<sub>g</sub> lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [44]. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du volume libre et de la T<sub>g</sub> sur les transports dans les matériaux polymères. En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre [45]. La diffusivité échange de façon importante au niveau de la T<sub>g</sub>. La plastification, par l'eau par exemple, réduit la T<sub>g</sub> et provoque une augmentation du volume libre ce qui entraîne une augmentation des transferts, inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la T<sub>g</sub> et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts [46].

### **II.5.3 La cristallinité du polymère dans l'emballage:**

Les phénomènes de diffusion ont été décrits au moyen de deux modèles : un modèle de volume libre et un modèle moléculaire. Dans les deux cas, la diffusion est basée sur l'existence d'une reptation entre les microcavités ou les vides de la phase amorphe des polymères semi-cristallins. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces. La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en diminuant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. En effet, la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes et allonge le chemin de diffusion. C'est pour cette raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion [47].

De plus, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité [43].

**II.5.4 Le milieu au contact :**

En termes d'interaction, il existe une possibilité de pénétration du milieu de contact dans l'emballage polymérique en fonction de leurs affinités, par exemple les matières grasses dans les polyoléfines ou bien l'eau dans le PET [48]. Cette introduction des molécules dans l'ensemble des chaînes macromoléculaires entraîne une baisse de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du polymère et accélère la diffusion [49]. Une autre conséquence de la pénétration de solvant dans le polymère est le gonflement. Le gonflement endommage la structure interne du polymère ce qui implique que la sorption des autres constituants de l'aliment est facilitée [50].

**II.5.5 La température :**

Barrer [51] a été le premier à montrer que la diffusion de petites molécules dans les polymères caoutchouteux était un processus activé thermiquement. Un grand nombre de données dans la littérature suggère que les coefficients de transport dépendent de la température, à une pression donnée, via la loi d'Arrhenius sur une gamme étroite de températures:

$$S(T) = S_0 \exp \left( - \frac{\Delta T_s}{RT} \right) \dots\dots\dots (\text{II.3}) [50]$$

$$D_p(T) = D_0 \exp \left( - \frac{E_a}{RT} \right) \dots\dots\dots (\text{II.4}) [50]$$

$$E_p(T) = P_0 \exp \left( - \frac{E_p}{RT} \right) \dots\dots\dots (\text{II.5}) [50]$$

Les termes exponentiels représentent les valeurs limites des différents coefficients de transport pour une agitation moléculaire infinie (T → ∞).

E<sub>p</sub> représente l'énergie d'activation apparente pour le processus de perméation et est égale à la somme de E<sub>a</sub>, l'énergie apparente d'activation du processus de diffusion, et ΔH<sub>s</sub>, l'enthalpie nécessaire à la dissolution d'une mole de perméant dans la matrice :

$$E_p = E_a + \Delta H_s \dots\dots\dots (\text{II.6}) [50]$$

Cette enthalpie de sorption peut être exprimée comme suit :

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix} \dots\dots\dots (\text{II.7}) [50]$$

L'effet de la température sur la perméabilité est principalement déterminé par l'impact de la température sur la diffusivité et la sorption. La diffusivité augmente généralement avec la température aussi bien pour les gaz permanents que pour les gaz condensables et les composés

**CHAPITRE II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse.**

organiques volatils [52]. Comme la sorption montre plus de variations avec la température, si la variation du coefficient de diffusion avec la température prime sur celle de la sorption, la perméabilité augmentera avec la température et vice versa.

## **II.6 Physique de la migration :**

### **II.6.1 Simulant de l'aliment :**

Dans la pratique, il est parfois difficile de suivre l'évolution de la migration dans un aliment réel. Pour pouvoir faciliter à l'expérimentateur le suivi et l'étude de la migration dans les expériences pratiques, la directive 85/572/EEC [53] de la commission européenne définit quatre simulants des aliments (Tableau 4). Ils sont appelés : le simulant A, le simulant B, le simulant C et le simulant D. Ces simulants remplacent dans les expérimentations pratiques respectivement : les aliments aqueuses ( $\text{PH} > 4$ ), les aliments acides ( $\text{PH} < 4$ ), les aliments alcoolisés et les aliments gras. Le Tableau 4. Illustre la constitution des différents simulants et donne quelques exemples d'aliments remplacés.

**Tableau II.3 :** Simulants des aliments utilisés en accord avec la directive 85/572/CEE[53].

Simulant	Constitution	Exemples d'aliments remplacés
Simulant A	Eau distillée (ou eau avec une qualité équivalente).	Eau, miel.
Simulant B	Acide acétique 3% massique dans une solution aqueuse.	Vinaigre, jus de fruits.
Simulant C	Ethanol 10% volumique dans une solution Aqueuse	Liqueurs, vins.
Simulant D	Huile d'olive, éthanol à 95% volumique, iso-octane.	Viande, fromage.

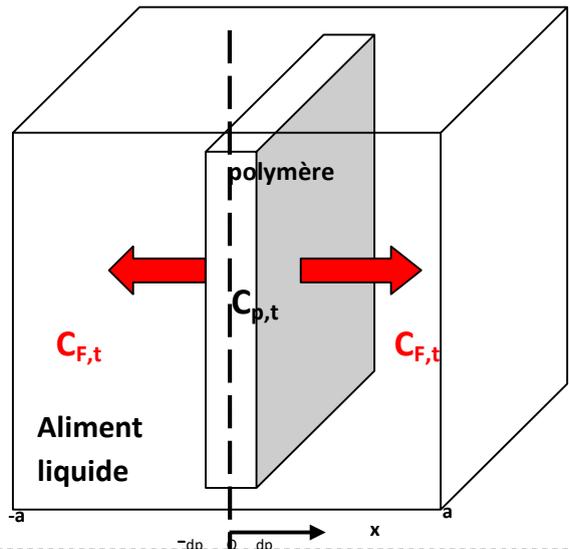
## **II.7 Diffusion dans les polymères finis :**

### **II.7.1 Présentation du problème :**

Soit une migration s'effectuant dans une seule direction,  $x$ , perpendiculaire à la surface d'un polymère fini. Soit  $D_p$ , le coefficient de diffusion du migrant à travers le polymère (*Figure 5*).

Dans le cas où  $D_p$  est constant, le terme convectif est nul et en absence de réaction chimique on trouve l'équation (II.1) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots (II.1) [37]$$



*Figure II.5: Schématisation du phénomène de diffusion dans un polymère fini.*

**II.7.2 Conditions générales d'application du modèle :**

Les conditions générales d'application du modèle, en plus de celles mentionnées ci-dessus, sont les suivantes :

Le matériau polymère (**P**) est monocouche et homogène. Il est en contact avec l'aliment (ou son simulant) sous forme d'un film ou d'une feuille finie d'épaisseur constante ( $d_p$ ).

1. L'aliment en contact (ou son simulant) (**F**), présente un volume fini ( $V_F$ ).
2. Le migrant est distribué homogènement dans le polymère (**P**).
4. Il n'y a aucune résistance de transfert de masse du migrant à la frontière entre le polymère (**P**) et l'aliment (ou son simulant) (**F**).
5. Il n'y a pas d'interaction entre le polymère (**P**) et l'aliment (ou son simulant) (**F**) et aucun gonflement du polymère (**P**) ne se produit par l'absorption de l'aliment (ou son simulant) (**F**) pendant la migration.;
6. La distribution du migrant dans l'aliment (ou son simulant) (**F**) est homogène. Sa quantité dans le polymère (**P**) et dans l'aliment (ou son simulant) (**F**) est constante pendant la migration.
7. Il existe un partage à l'interface entre le polymère (**P**) et l'aliment (ou son simulant) (**F**).

La solution de équation (I), dans les conditions mentionnées ci-dessus, a été développée par J.Crank [54] pour un polymère en contact avec un aliment fini :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{p,0}} = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right) \cdot \left[1 - \sum_{q_n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot \alpha \cdot (1+\alpha)}{1+\alpha+(\alpha \cdot q_n)^2} \cdot \exp\left(-\frac{q_n^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2}\right)\right] \dots\dots\dots (II.8)$$

Avec :

- $m_{F,t}$ : Masse du migrant dans l'aliment (**F**) à un temps t ; (mg)
- $m_{F,\infty}$  : Masse du migrant à l'équilibre dans la aliment ; (mg)
- $D_p$ : Coefficient de diffusion du migrant dans le polymère (**P**) ; (cm<sup>2</sup>/s)
- $t$  : Temps de migration ; (s)
- $d_p$  : Epaisseur du polymère (**P**) ; (cm)
- $q_n$  : Racine positive non nulle

Dans l'équation (8) :  $q_n$  et  $\alpha$  et sont exprimés par :

$$tgq_n = -\alpha \cdot q_n \dots\dots\dots (II.9)$$

$$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \cdot \frac{V_F}{V_P} \dots\dots\dots (II.10)$$

$$K_{P,F} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{F,\infty}} \cdot \frac{\rho_F}{\rho_P} \dots\dots\dots (II.11)$$

Avec :

- $K_{P,F}$  : Coefficient de partage du migrant entre le polymère (**P**) et l'aliment (ou sonsimulant) (**F**).
- $C_{p,\infty}$  : Concentration à l'équilibre( $t=\infty$ )du migrant dans le polymère(**P**);(mg/kg).
- $C_{F,\infty}$  : Concentration à l'équilibre( $t=\infty$ ) du migrant dans l'aliment (ou sonsimulant) (**P**) ; (mg /kg).
- $V_p$  : Volume du polymère (**P**) ; (cm<sup>3</sup>).
- $V_F$  : Volume de l'aliment (**F**); (cm<sup>3</sup>).
- $\rho_P$  : Masse volumique du polymere (g/ cm<sup>3</sup>).
- $\rho_p$ : Masse volumique du l'aliment ; (g/ cm<sup>3</sup>).

A partir de bilan de masse, nous obtenons d'après O. Pringer [55] :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{p,0}} = \frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} \cdot \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right) \dots\dots\dots (II.12)$$

La proportion massique de l'additif perdue du polymère sera alors :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{p,0}} = \left( \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \cdot \left[ 1 - \sum_{qn=1}^{\infty} \frac{2 \cdot \alpha \cdot (1+\alpha)}{1+\alpha+(\alpha \cdot q_n)^2} \cdot \exp\left( -\frac{q_n^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2} \right) \right] \dots\dots\dots \text{(II.13)}$$

Avec :  $m_{p,0}$ : masse migrante dans le film à  $t=0$  ;(mg).

Cette équation peut être écrite d'après [56,57] sous forme de densité de perte(masse perdue par unité de surface de polymère). Celle-ci sera :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = 0,1 \cdot C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot d_p \cdot \left( \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \cdot \left[ 1 - \sum_{qn=1}^{\infty} \frac{2 \cdot \alpha \cdot (1+\alpha)}{1+\alpha+(\alpha \cdot q_n)^2} \cdot \exp\left( -\frac{q_n^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2} \right) \right] \dots\dots\dots \text{(II.14)}$$

- $\frac{m_{f,t}}{A}$  : Rapporte correspondant a la densité de perte de migrants ;(mg /dm<sup>2</sup>)
- $C_{p,0}$ : concentration initiale du migrant dans le film ;(mg/kg)

**II.7.3 Cas ou le volume de l'aliment est très grand :**

Lorsque le volume de l'aliment est très grand ( $V_F \gg V_p$ ). Cela signifie que le polymère, qui est fini, est en contact avec un aliment infini. Cela implique que la concentration du migrant dans l'aliment est égale à zéro.

Mathématiquement cela signifié  $V_F$  tend vers  $V_F \rightarrow \infty$ . par conséquent, a partir de l'équation(11) relative au coefficient de partage, on obtient une valeur très grande de

$\alpha$  . C'est-à-dire :  $\alpha \gg 1$ .

Dans ces conditions, d'après [58-59], l'équation (08) plutôt complexe peut être simplifiée sous forme :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2} \cdot \exp\left( -\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_p \cdot t}{4d_p^2} \right) \dots\dots\dots \text{(II.15)}$$

D'après M. Hamdani et coll. [58], l'équation (15) donne les mêmes résultats que l'équation (08) si le volume de l'aliment ( $V_F$ ) dépasse 20 fois le volume du polymère ( $V_P$ ). L'équation (15), selon M. Hamdani et coll. [58], peut être d'avantage simplifiée dans deux cas de figures :

1. Lorsque  $\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} > 0,6$  pour un temps de contact long :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2}\right) \dots\dots\dots (\text{II.16})$$

2. lorsque  $\frac{m_{f,t}}{m_{f,\infty}} < 0.6$  pour un temps de contact long :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = \frac{2}{d_p} \sqrt{\frac{D_p \cdot t}{\pi}} \dots\dots\dots (\text{II.17})$$

**II.8Le coefficient de diffusion :**

La théorie la plus accordée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle concède la migration à la possibilité du migrant de trouver un trou voisin suffisamment grand à proximité pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, l'équation de prédiction du coefficient de diffusion basée sur cette théorie comporte plusieurs paramètres difficiles à prévoir ou à mesurer [60,61]. C'est pour cette raison que l'on rencontre actuellement une relation semi-empirique utilisant le coefficient de diffusion en fonction de la masse molaire du migrant et de la température dans les applications pratiques.

L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par contre, d'après les innombrables travaux en particulier celui de T. Naylor et coll. [62], est régit par une équation type Arrhenius.

$$D_R = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{II.4}) [62]$$

- D<sub>0</sub> : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température ; (cm<sup>2</sup>/s).
- E<sub>a</sub> : Énergie d'activation de diffusion ; (J/mol).
- R: Constante du gaz ; (J/mol K).
- T: la température ; (K).

Les valeurs de D<sub>0</sub> et E<sub>a</sub> peuvent être obtenues par extraction des données expérimentales.

**II.8.1 Approche worst-case :**

L'emploi de la modélisation pour des objectifs de réglementation doit toujours se placer du côté de la sécurisation de la consommation de l'aliment emballé. Il est intolérable que le matériau d'emballage soit accepté par un modèle de prédiction, quand il est refusé par les

**CHAPITRE II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse.**

expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ces collaborateurs [63,64,65,66] qui ont développé un modèle pour prédire la valeur de la migration qui est toujours plus élevée que les résultats expérimentaux.

C'est l'approche appelée en anglais "worst-case" ou en français "le pire des cas". Dans ce but, ils ont collecté des centaines de coefficients de diffusion mesurés et des résultats de migration expérimentaux reportés dans la littérature en particulier celle de P. Mercea [67] et K. Hinrichs et coll. [68]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

$$D_p = 10^4 \cdot \exp \left( A'_p - 0,135 M^{2/3} + 0,003 M - \frac{r + 10454}{T} \right) \dots\dots\dots \text{(II.18) [68]}$$

À'P et r : Paramètres spécifiques pour chaque polymère.

Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de A'p. Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène et le polyamide (**Tableau II.4**). Les valeurs de A'p ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir compte de l'effet de la température sur le polymère, le paramètre r (**Tableau II.4**) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [66,69].

**Tableau II.4** : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères [69].

<b>Polymère</b>	<b>À'p</b>	<b>r(K)</b>
<b>Polyéthylène basse densité et très basse densité; PEBD, PETBD</b>	11,5	0
<b>Polyéthylène haute densité; PEHD</b>	14,5	1577
<b>Polypropylène; PP (homo et Aléatoire)</b>	13,1	1577
<b>Polypropylène; PP (caoutchouc)</b>	11,5	0
<b>Polystyrène; PS</b>	0,0	0

### II.8.2 Approche déterministe :

W. Limm et H. Hollifield [69] ont suggéré une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfines. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

$$D_p = D_0 \exp[\alpha' M^{1/2} - (KM^{1/3}/T)] \quad \dots\dots\dots \text{(II.19) [69]}$$

- **M** : La masse molaire ; (g/mol).
- **T** : La température; (K).
- **D<sub>0</sub>, α' et K** : paramètres d'ajustement.

Les paramètres  $D_0$ ,  $\alpha'$  et  $K$  sont spécifiques pour chaque polymère (**Tableau II.5**). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, PEHD et PEBD vers l'huile de maïs [70]. Ce modèle a été testé pour un large nombre [71] de coefficients de diffusions trouvés dans la littérature. En général, il donne une prédiction variant entre approximativement 2 fois plus faible et 8 fois plus grande, avec un extrême de 4 fois plus faible et 37 fois plus haut que les valeurs expérimentales [72].

**Tableau II.5** : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines[72].

Polymère	Ln D0	α'	K
PP	-2,10	0,597	1335,7
PEHD	+0,90	0,819	1760,7
PEBD	-4,16	0,555	1140,5

### II.9 Le coefficient de partage :

Le coefficient de partage pratique d'un migrant entre un polymère et un aliment est exprimé, comme on l'a déjà signalé, par :

$$K_{P,F} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{F,\infty}} \cdot \frac{\rho_P}{\rho_F}, \quad \dots\dots\dots \text{(II.20)}$$

Où :  $C_{p,\infty}$  et  $C_{F,\infty}$  sont respectivement les concentrations à l'équilibre du migrant dans le polymère et l'aliment (en mg /kg) et  $\rho_p$  et  $\rho_F$  sont les masses volumiques respectives du polymère et de l'aliment (en g/cm<sup>3</sup>).

Cette formule, provient à partir du fait, qu'à l'équilibre ( $t \rightarrow \infty$ ), le potentiel chimique de la substance migrante dans le polymère  $\mu_P$  est égale au potentiel chimique du même

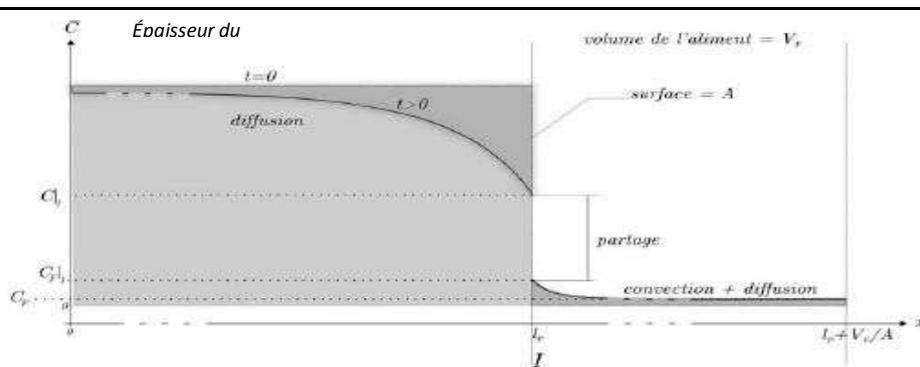
composante dans l'aliment  $\mu_F$ [73] .

La **Figure 6**. Illustre l'effet pratique de l'existence d'un partage entre le polymère et l'aliment [74].

- Le profil à  $t=0$  est de type échelon car le contaminant (migrant) est dispersé de manière homogène dans la matrice du polymère;

- Le profil à  $t>0$  montre une concentration décroissante du contaminant dans l'épaisseur du polymère en direction de l'aliment conduisant à une discontinuité à l'interface. Cette discontinuité traduit l'existence d'un partage dont la valeur du coefficient de partage  $K_{P,F}$  est supérieure à l'unité ( $K_{P,F} > 1$ ). Dans ce cas, le contaminant présente une affinité plus grande pour le polymère que pour l'aliment.

L'étendue de la discontinuité à  $t>0$  augmentera avec l'augmentation du coefficient de partage et vis versa. Dans le cas particulier où  $K_{P,F} = 1$ , la discontinuité va complètement disparaître.



**Figure II.6 :** Profil de la concentration d'un migrant (contaminant) dans l'épaisseur du système emballage-aliment. [53].

Bien que l'effet de la distribution du migrant entre le polymère (l'emballage) et l'aliment (ou son simulant) est aussi important que le coefficient de diffusion, il n'existe néanmoins qu'un nombre limité de recherches expérimentales sur le coefficient de partage en particulier[74, 75,76]. Ce nombre réduit de recherches est hélas insuffisant pour réaliser une étude statistique fiable pour pouvoir prédire la solubilité des monomères et additives dans les aliments. En plus, le développement de la théorie permettant de prédire la valeur du coefficient de partage initié par D. Krevelen [77] et J. Bicerano [78] ne donne pas jusqu'à présent, selon E. Helmroth et coll. [80], de résultats suffisamment fiables. Pour parer à ce manque, une estimation grossière du coefficient de partage, a été proposée par A. Baner

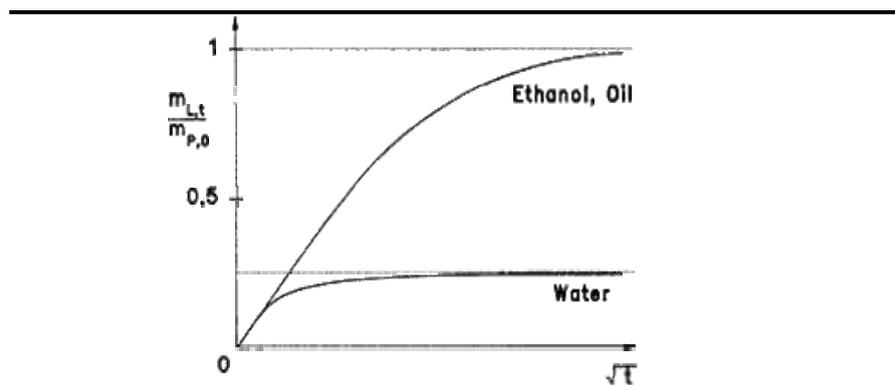
[76] qui en se basant sur les travaux expérimentaux déjà existants en particulier [80, 81, 82 ,83] a proposé une valeur de  $K_{P,F} = 1$  pour les migrants avec une haute solubilité dans lesaliments (ou

ses simulants) et une valeur de  $K_{P,F} = 1000$  pour les migrants ayant une faible solubilité.

C'est ainsi, les aliments non polaires et les simulants de type D (huile d'olive, l'éthanol 95%, isooctane, etc.), on leur attribue une valeur du coefficient de partage  $K_{P,F} = 1$  alors que les aliments polaires aqueux et les simulants de type A, B et C (eau distillée, acide acétique 3% massique et éthanol 10% volumique) ont leur attribue une valeur de  $K_{P,F} = 1000$ .

L'attribution d'office de valeurs de 1 ou 1000 au coefficient de partage peut néanmoins conduire à des écarts importants, dans la prédiction de la migration finale.

La **Figure 7**. Illustre l'effet du coefficient de partage sur la migration dans les aliments de type éthanol, huile ( $K_{P,F} = 1$ ) et les aliments aqueux ( $K_{P,F} = 1000$ ). Cette figure révèle en effet une différence importante dans la quantité migrante à l'équilibre (finale) pour une même valeur de coefficient de diffusion.



**Figure 7** : Effet du coefficient de partage ( $K_{P,F}$ ) sur la migration dans l'eau ( $K_{P,F} = 1000$ ) et dans l'éthanol ( $K_{P,F} = 1$ ) et l'huile d'olive ( $K_{P,F} = 1$ ) pour un même coefficient de diffusion [81].

## **II.10 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires :**

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments.

Depuis le 17 octobre 2004, l'aptitude des matériaux à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement **CE N°1935/2004**. L'article 3 de cette réglementation impose un principe d'inertie pour tous les matériaux destinés à entrer en contact avec les aliments. Les matériaux et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne puissent pas :

- Céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine.

**CHAPITRE II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse.**

- Entraîner une modification inacceptable de la composition de la denrée.
- Entraîner une altération des caractères organoleptiques de la denrée alimentaire.

Complétant ce règlement, il existe des directives spécifiques en fonction du matériau considéré. Ces directives établissent :

- Des listes de substances autorisées « listes positives » pour la fabrication,
- Des critères de pureté,
- Des conditions particulières d'emploi des substances ou du matériau fini,
- Des limites migration spécifiques à certains composés,
- Des limites de migration globale,
- Des dispositions sur la traçabilité,
- Des dispositions particulières sur l'étiquetage.

Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité. Dans les cas des matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire, la directive 2002/72/CE établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types des matériaux; complétée par la directive 82/711/CEE sur le contrôle de la migration et par la directive 85/572/CEE sur les simulants.

Depuis le 1 avril de 2011, le règlement (EU) N° 10/2011 publié au Journal Officiel de la Commission Européenne le 14 janvier a abrogé ces directives.

Cette nouvelle législation est entrée en vigueur le 1 mai 2011 et implique un élargissement au niveau du champ d'application et de la liste de constituants autorisés, ainsi qu'une modification des dispositions générales pour les contrôles de conformité. Sa mise en place comporte une période d'adaptation aux nouvelles dispositions, qui prendra fin le 31 décembre 2015. Les essais de migration sont réalisés selon la directive 82/711/CE jusqu'au 31 décembre 2012.

Ci-après, seront décrites les principales dispositions de la directive 2002/72/CE ayant servi d'appui pour la partie expérimentale de ce travail de recherche. Ensuite, les principales modifications du nouveau règlement N°10/2011 seront exposées.

### **II.10.1 Directive 2002/72/CE :**

Cette législation contient la liste de substances autorisées (liste positive) pouvant entrer dans la composition des matières plastiques avec leurs restrictions et/ou spécifications (LMS, QM, QMA et R) évaluées au regard de leur migration ou leurs potentiel toxique. Les substances qui ne sont pas sur cette liste sont soit interdites, soit n'ont pas été évaluées du fait du manque de données toxicologiques.

Il est possible d'inclure de nouveaux constituants dans les listes positives. Pour obtenir cette autorisation, il est nécessaire de fournir les principales dispositions fixées par les instances scientifiques agréées : les données physico-chimiques ainsi que des données toxicologiques

dans l'usage prévu permettant d'évaluer les risques pour la santé humaine.

Dans cette directive, la notion de migration globale et les dispositions pour sa mesure sont décrites:

- **Les limites de migration globale (LMG) :**

La migration globale est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire. Elle est définie comme la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment à son contact, appelé migrant. La LMG est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm<sup>2</sup> de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.

- **Les limites de migration spécifique (LMS) :**

La migration spécifique est la masse totale d'un constituant connu et bien identifié qui migre de l'emballage vers l'aliment, on parle de migrant. La LMS est basée sur des critères toxicologiques et peut s'exprimer en mg de migrant/kg d'aliment ou bien en mg de migrant/dm<sup>2</sup> de matériau. Cette limite est liée à la dose journalière tolérable (DJT), calculée selon la relation:  $LMS \text{ (mg/kg aliment)} = 60 \times DJT \text{ (mg/kg poids corporel/jour)}$  ou  $LMS \text{ (mg/kg)} = 6 \times LMS \text{ (mg/dm}^2)$  ou  $LMS \text{ (mg/dm}^2) = 10 DJT$ .

- **La concentration maximale dans le matériau d'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.

- **La concentration maximale par unité d'emballage (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.

- **La restriction (R) :**

C'est une restriction de la migration, pour les substances dont la migration est très faible et dont le dossier est acceptable sur la base d'un dossier toxicologique restreint, sans connaissance de la dose journalière tolérable (DJT). Comme précédemment indiqué, la directive 2002/72/CE était associée à des textes de référence qui spécifient les dispositions pour la réalisation des essais de migration dans des simulants alimentaires. Ces textes de référence sont les suivants :

➤ Directive 82/711/CE (modifiée par les directives 93/8/CEE puis 97/48/CE):

Établit les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être réalisés (temps de contact et température). Dans les cas de l'eau embouteillée en PET, pour laquelle

le temps de contact réel est supérieur à 24h, le test de migration doit être réalisé pendant 10

jours à 40°C.

➤ Directive 97/48/CE qui modifié la directive 82/711/CE:

précise que les essais de migration doivent toujours être réalisés selon les conditions de contact correspondantes au pire cas prévu pour les matériaux soumis à étude. Cette directive définit comment réaliser des essais de substitution et alternatifs, quand l'essai de migration n'est pas réalisable pour des raisons techniques liées à la méthode d'analyse.

### **II.10.2 Directive 85/572/CEE**

Précise la liste des simulant et indique comment faire le choix des simulants appropriés pour réaliser les essais de migration, en tenant en compte de la composition chimique des denrées alimentaires et aussi de leur état physique. Dans le cas de l'eau embouteillée qui a habituellement un pH supérieur à 4,5, le simulant A (l'eau distillée ou l'eau de qualité équivalente) doit être utilisé pour la réalisation des tests de migration.

### **I.11 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible :**

C'est une méthode directe qui est basée sur la mesure de l'absorbance des échantillons par un spectrophotomètre. Cette absorption correspond à une transition de type  $\Pi \rightarrow \Pi^*$  notamment des doubles liaisons comme les noyaux aromatiques de la chlorophylle.

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

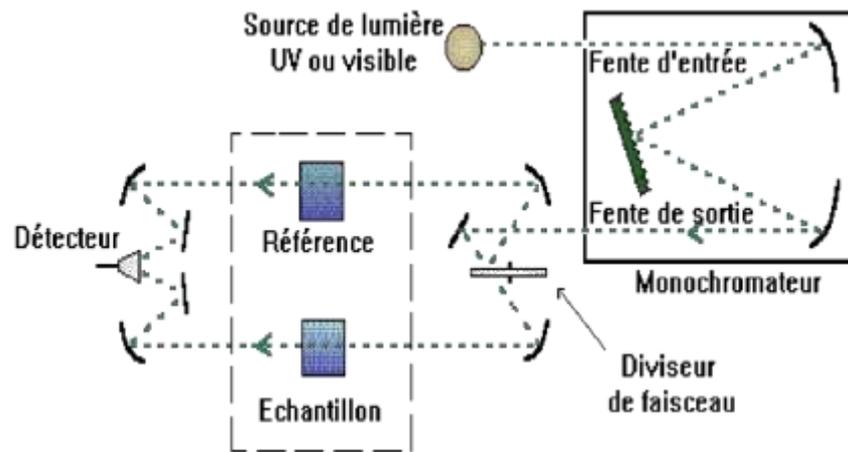
#### **II.11.1 Domaine spectral :**

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- Visible : 800 nm (rouge) -400nm (indigo)
- proche-UV: 400 nm -200nm
- UV-lointain:200nm -10nm

#### **II.11.2 Principe :**

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent enjeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000  $\text{cm}^{-1}$  soit 160 à 665  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaison. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [84].



**Figure II.8 :** Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible [85]

# **Chapitre III**

## **Etude expérimentale**

### **Introduction :**

Le but de cette partie expérimentale est d'étudier la possibilité de recycler le polyéthylène haute densité F00952 produite par SABIC (Arabie Saoudite) en suivant l'effet des cycles de recyclage sur la vitesse de migration d'un diffusant de la classe des antioxydants primaires de type phénolique (Irganox 1076). Ce dernier présente un seuil de toxicité égale à 6mg/kg de nourriture. L'aliment objet de l'étude est le simulant D correspondant à l'éthanol 95% volumique.

### **III- Matériel et Méthodes d'analyse :**

Nous allons, dans ce qui suit présenter les différents matériaux et méthodes utilisées pour traiter les déchets de polyéthylène ainsi que la technique d'analyse utilisée pour suivre la migration avant et après leur recyclage, à savoir la spectroscopie UV-visible

#### **III-1 Matériel :**

##### **III-1-1 le polyéthylène haute densité (PEHD) :**

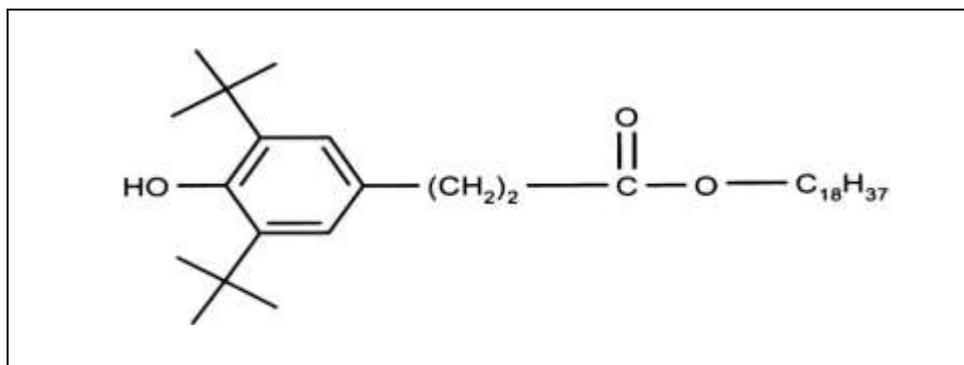
Le polyéthylène utilisé dans ce travail est le F00952 produit par SABIC (Arabie Saoudite) ; sous forme de granulés de couleur blanche destinée à la préparation des films par soufflage-gonflage. Ces caractéristiques sont :

- sa densité : 952 kg m<sup>-3</sup> (ASTM D1505)
- son indice de fluidité, il est de 0,05 g 10 mn<sup>-1</sup> (190°C, 2,16 kg) :

##### **III-1-2 L'Irganox 1076 :**

L'Irganox 1076, utilisé dans notre travail, est fabriqué par Ciba, un antioxydant phénolique à empêchement stérique. Selon Ciba Speciality Chemicals<sup>110</sup> ce dernier est très efficace, non décolorant, stabilisateur pour des substrats organiques tels que des matières plastiques, des fibres synthétiques, des élastomères, des adhésifs, des cires, des huiles et graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante. Il est inodore, stable à la lumière et a une excellente rétention de la couleur. Il a une bonne compatibilité avec la plupart des substrats, une faible volatilité et une haute résistance à l'extraction.

Les principales propriétés de l'additif sont données ci-dessous :



*Figure III.1 : Structure chimique de l'Irganox 1076*

- **Formule empirique :** C<sub>35</sub>H<sub>62</sub>O<sub>3</sub>
- **Nom chimique:** -3-(3,5-di-tert-butyle-4-hydroxyphényl) propionate d'octadecyle
- **Masse molaire:** 530 g/mol

### **III-1-2-1 Propriétés physiques et chimiques :**

- **État physique :** Granulés, fin
- **Couleur :** blanche
- **Odeur :** inodore
- **Valeur du pH:** 5,7 (1 % m, 20 - 25 °C) (sous forme de suspension)
- **Point de fusion:** 50 - 55 °C
- **Point d'ébullition:** non applicable
- **Point d'éclair:** 273 °C (DIN 51584)
- **Inflammabilité:** pas facilement inflammable
- **Pression de vapeur:** 26,6 Pa (250 °C)
- **Densité:** 1,02 g cm<sup>-3</sup> (25 °C)
- **Densité relative:** 1,012 (Ligne directrice 109 de l'OCDE)
- **Solubilité dans l'eau:** pratiquement insoluble
- **Coefficient de partage n-octanol/eau (log K<sub>ow</sub>):** > 6 (20 - 25 °C)
- **Auto-inflammabilité:** non-auto inflammable
- **Décomposition thermique:** > 350 °C

### III-1-2-2 Étude toxicologique (Toxicité aiguë) :

- *DL50 rat (par voie orale)* : > 5,000 mg kg-1
- *CL50 rat (par inhalation)*: > 1,800 mg m-3 pendant 4 h (Ligne directrice 403 de l'OCDE)
- *DL50 lapins (par voie cutanée)*: > 2,000 mg kg-1

### III-1-2-3 Étude écologique :

#### 3-1 Évaluation de la toxicité aquatique :

Les études de toxicité envers le milieu aquatique sont à ce jour incomplet, particulièrement l'exposition chronique. Les travaux réalisés, hormis ceux présentés par le fabricant, sont rares. Le fabricant prétend, sans donner de preuves que cet additif « avec de fortes probabilités » n'est pas nocif pour les organismes aquatiques et ne présente pas d'effet toxique pour les concentrations voisines de sa solubilité dans l'eau située à hauteur de 10 ppm correspondant à 10 mg Kg-1 ou 0,01% w/w 111. Les informations que nous avons pu recueillir 111 sur la toxicité de notre antioxydant sur cet environnement, qui sont à ce jour incomplète, sont présentées ci-dessous :

- **Toxicité vis-à-vis des poissons** : CL50 (96 h) > 100 mg l-1, Poissons
- **Invertébrés aquatiques**: CE50 > 100 mg l-1, Daphnia magna
- **Plantes aquatique(s)**: CE50 (72 h) > 30 mg l-1, Scenedesmus sp
  
- **Microorganismes/Effet sur la boue activée**: CE50 (3 h) > 100 mg l-1, boue activée
- **Effets chroniques sur les poissons**: Étude non réalisée
- **Effets chroniques sur les invertébrés aquatiques**: Pas de données disponibles sur la toxicité chronique pour les daphnies

### III-2 Méthodes expérimentales :

#### III-2-1 Extrusion :

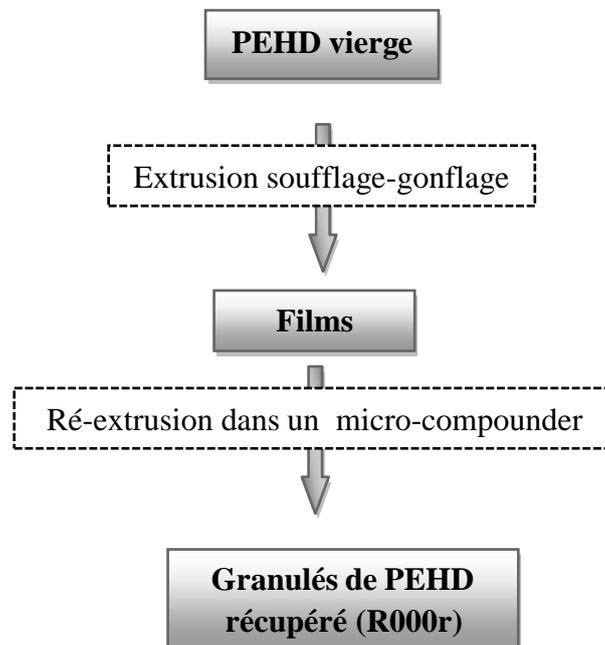
Les différents matériaux et formulations utilisés ont été préparés par Mme Ait Cherif dans un micro- compounder de marque (DSM Xplore), dont la température est maintenue à 210°C, avec une vitesse de rotation de 80 tr.mn<sup>-1</sup> et un temps de séjour de 7 mn.

#### III-2-2 Préparation du PEHD récupéré :

Dans une première étape, des granulés de PEHD vierge (noté R000) ont été extrudés par soufflage-gonflage (extrudeuse de marque TECOM EXK 75B/30D, sur un profil de températures 150- 170-180-185°C et 190°C pour la filière). Dans une seconde étape, les films extrudés ont été

## Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

lavés, séchés à température ambiante et découpés en petits flocons puis réextrudés dans un microcompoundé. L'extrudât obtenu est broyé en petits flocons. Le matériau préparé (le PEHD récupéré) est noté R000r (voir la figure .2).



*Figure III.2 : Représentation du procédé de préparation du PEHD récupéré (R000r)*

### **III-2-3 Recyclage de PEHD et élaboration des différentes formulations :**

Le PEHD récupéré, noté R000r a subi successivement trois cycles de recyclage. Au terme de chaque cycle, quatre formulations différentes ont été ainsi préparées. Il s'agit du PEHD stabilisé à 1% en Ir-76, et enfin du PEHD non stabilisé et non chargé.

En outre deux formulations à base de granulés de PEHD neutre commercial (sabic) ont été aussi préparées à savoir, le PEHD vierge, le PEHD vierge stabilisé avec 1% d'Ir-76.

De plus, dans un but d'talonnage, des formulations contenant respectivement 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1% mg/kg du stabilisant ont été préparées pour les PEHD recyclés.

### **III-2-4 Préparation des films :**

Pour pouvoir caractériser les différents matériaux formulés, des films d'une épaisseur  $120 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$  sont préparés dans une presse chauffante (presse à plateaux hydraulique, Carver), en chauffant le matériau broyé (les extrudât préalablement broyés en petits morceaux) entre deux plaques métalliques de  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  muni de feuilles de téflon à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 mn, ensuite une pression de 50 bars est appliquée sur elles pendant deux autres minutes.

### III-3 Techniques et caractérisation :

#### III-3-1 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée (figure III.3).



*Figure III.3 : Spectroscopie UV.*

##### III-3-1-1, Domaine spectral :

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

##### III-3-1-2 Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000  $\text{cm}^{-1}$  soit 160 à 665  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Dans notre étude l'analyse s'effectue directement sur les films préalablement placés sur le trajet du faisceau optique dans un porte-échantillon pour films.

De différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un Spectromètre UV-Visible « Évolution 600 », en mode absorbance entre 200 et 400 nm et un pas de 1 nm.

### III-3-2 Mode opératoire :

Des films des quatre formulations stabilisées à savoir ; le R001, le R101, le R201 et le R301 d'une épaisseur 0,012 cm sont découpés d'une dimension de 3 cm en longueur et 0,8 cm en largeur.

Chaque film est introduit dans un erlenmeyer d'une capacité de 50 ml contenant au préalable 20ml d'un simulant D (éthanol à 95% volumique).

Les erlenmeyers sont par la suite introduits dans trois étuves réglées respectivement à 40°C, 60°C et 79°C.

Les films sont périodiquement extraits pour analyse UV-visible.

Les temps expérimentaux choisissent s'étalent entre 0 à 10 jours.

### III-4 Résultats et discussions :

#### III-4-1 Courbe d'étalonnage :

L'étude quantitative de la concentration du stabilisant est rendue possible grâce au suivi de l'absorbance de sa bande spécifique située à 275nm comme la montre, par exemple, la Figure III.4 illustrant l'évolution de la bande spécifique de l'Irganox 1076, localisée à 275 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysés par UV dans les films non recyclés.

Comme le montrent les Figures III.5 et 6 et 7 et 8 les absorbances à 275 nm évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 1% massique (de 0 mg/kg à 10000 mg/kg) en additif dans les films recyclés et non recyclés.

Le résultat final obtenu est alors :

$$\text{Film non recyclé :} \quad \text{Conc} = 128.6. \text{ Abs}_{275\text{nm}} - 45.35 \quad (\text{III.1})$$

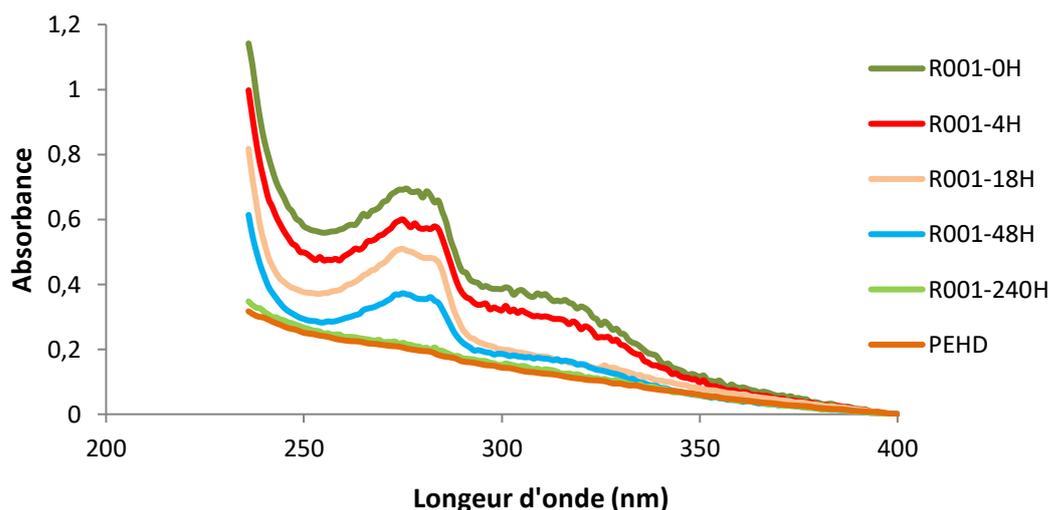
$$\text{Film avec un cycle de recyclage :} \quad \text{Conc} = 155. \text{ Abs}_{275\text{nm}} - 17.37 \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Film avec deux cycles de recyclage :} \quad \text{Conc} = 164. \text{ Abs}_{275\text{nm}} - 19.68 \quad (\text{III.3})$$

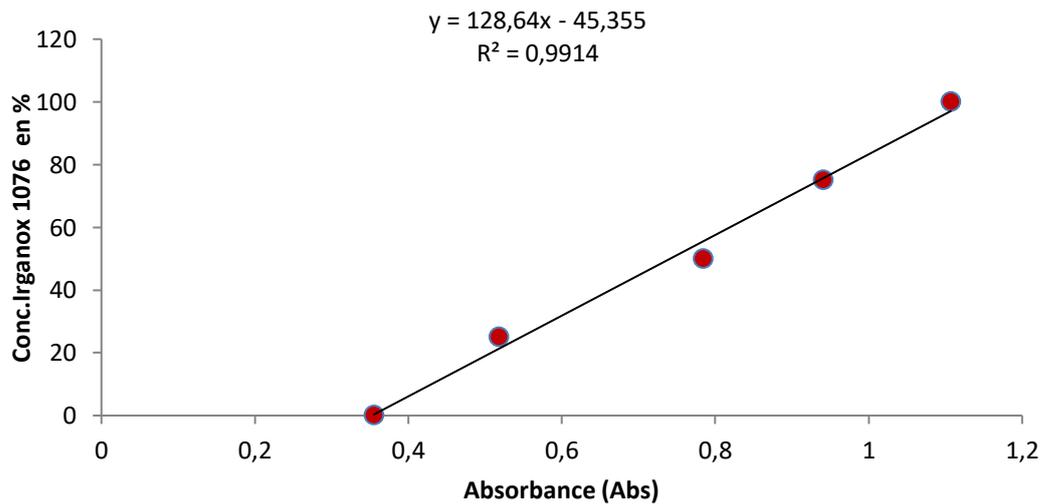
$$\text{Film avec trois cycles de recyclage :} \quad \text{Conc} = 158.3. \text{ Abs}_{275\text{nm}} - 18.31 \quad (\text{III.4})$$

Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous :

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

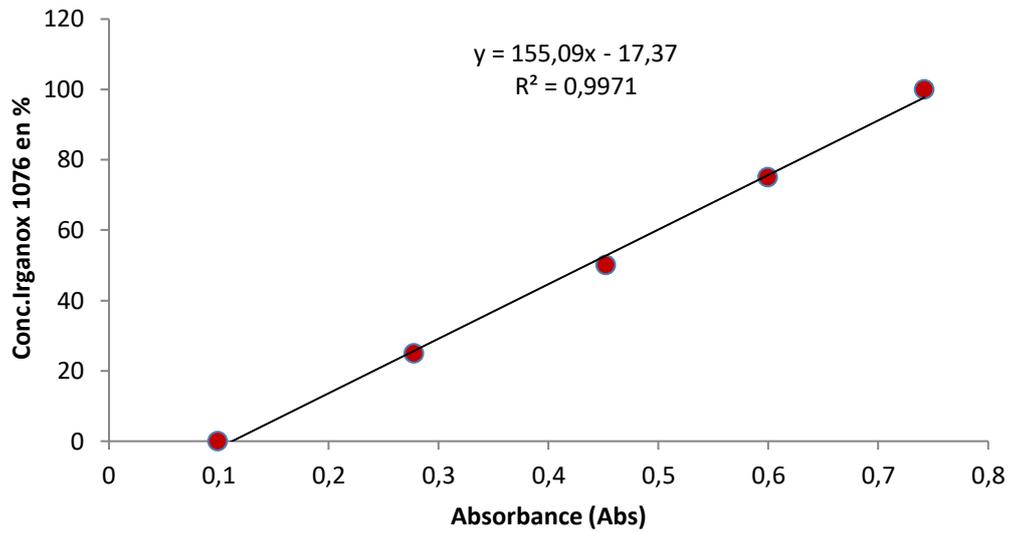


**Figure. III.4 :** Évolution de la bande spécifique de l'Irganox 1076, localisée à 275 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg (0% à 1%) non recyclés, analysés par UV.

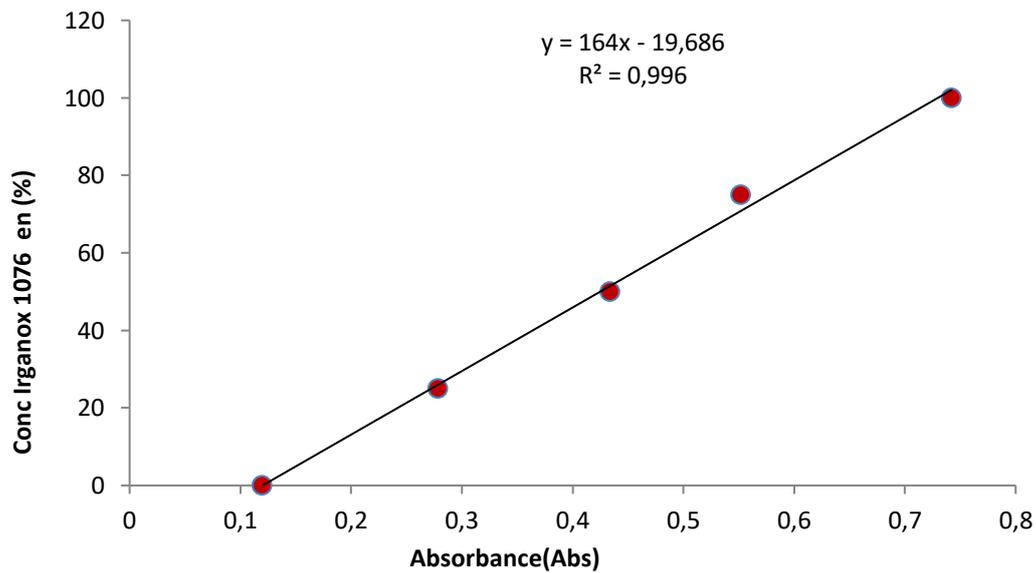


**Figure. III.5 :** Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans un film zéro cycle de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

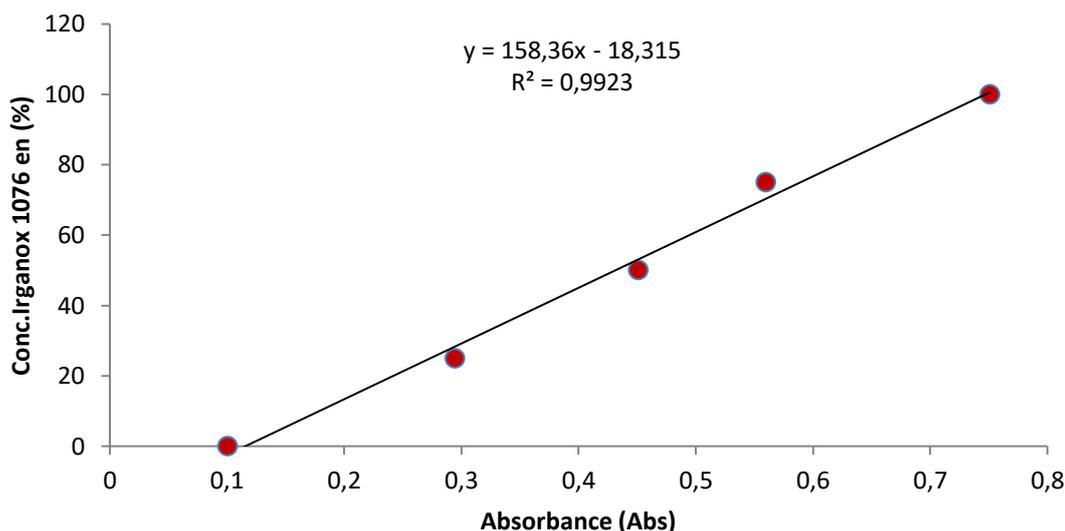
### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



*Figure. III.6 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans un film un cycle de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.*



*Figure. III.7 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans un film deux cycles de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.*



*Figure. III.8 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1035 dans un film trois cycles de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.*

### **III-4-2 Étude de la migration :**

L'expérience de migration est réalisée sur des films des différents matériaux préparés, stabilisés avec 1% d'Ir-76 et cela suivant le mode opératoire décrit ci-haut.

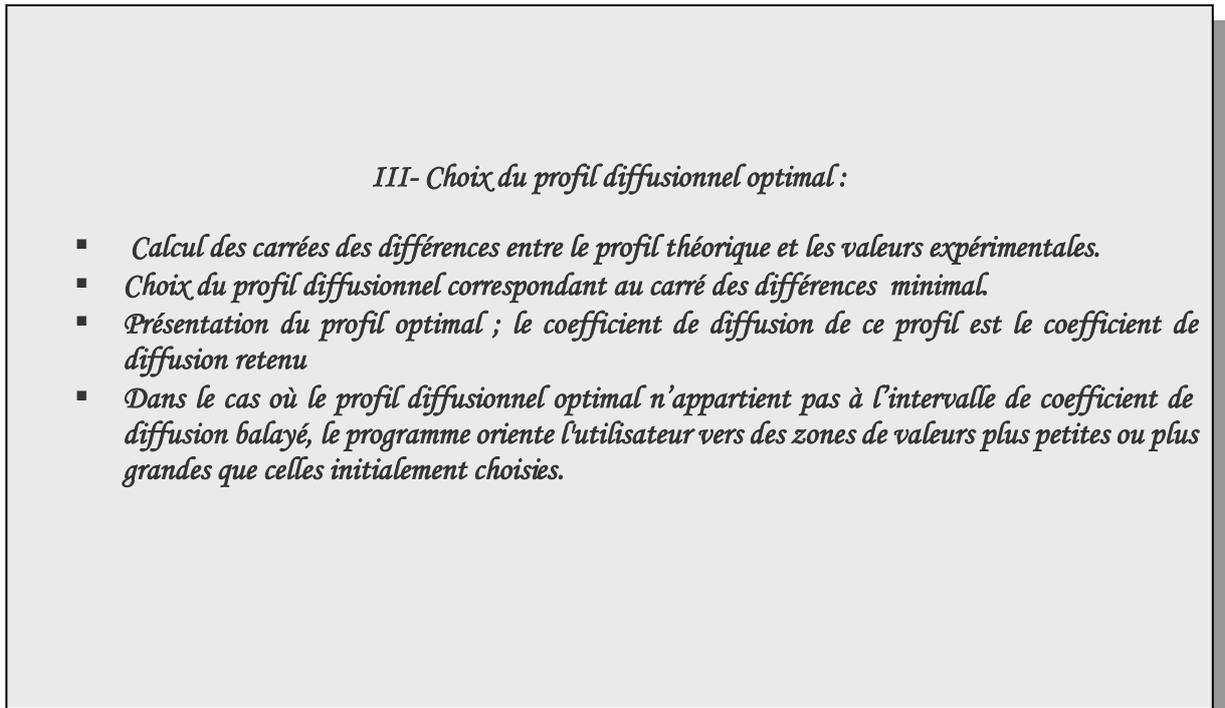
#### **III-4-2-1 Modélisation de la migration :**

La valeur du coefficient de diffusion est obtenue à partir des données expérimentales en utilisant un programme réalisé par M. KERKOUR celui-ci permet par la simple connaissance des valeurs expérimentales de migration la détermination de :

1. La valeur optimale du coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .
2. La masse de stabilisant perdue par le film en mg.
3. La densité migrante en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ .
4. La concentration du stabilisant dans la solution en  $\text{mg}/\text{l}$  et en  $\text{mg}/\text{kg}$ .
5. La concentration restante du stabilisant dans le film en  $\text{mg}/\text{kg}$ .
6. L'évolution du partage entre la solution et le polymère.
7. La concentration maximale initiale conseillée dans le film en  $\text{mg}/\text{kg}$ .
8. État instantané de toxicité de la solution.

L'organigramme du programme est présenté ci-dessous :





*Figure .III.9 : Organigramme de déroulement du programme.*

### III-4-3 Résultat :

#### III-4-3-1 Étude de la migration en fonction de cycle de recyclage :

Les résultats de la migration dans les formulations R001, R101, R201 et R301 sont données ci-après :

À  $T=40^{\circ}\text{C}$ ,

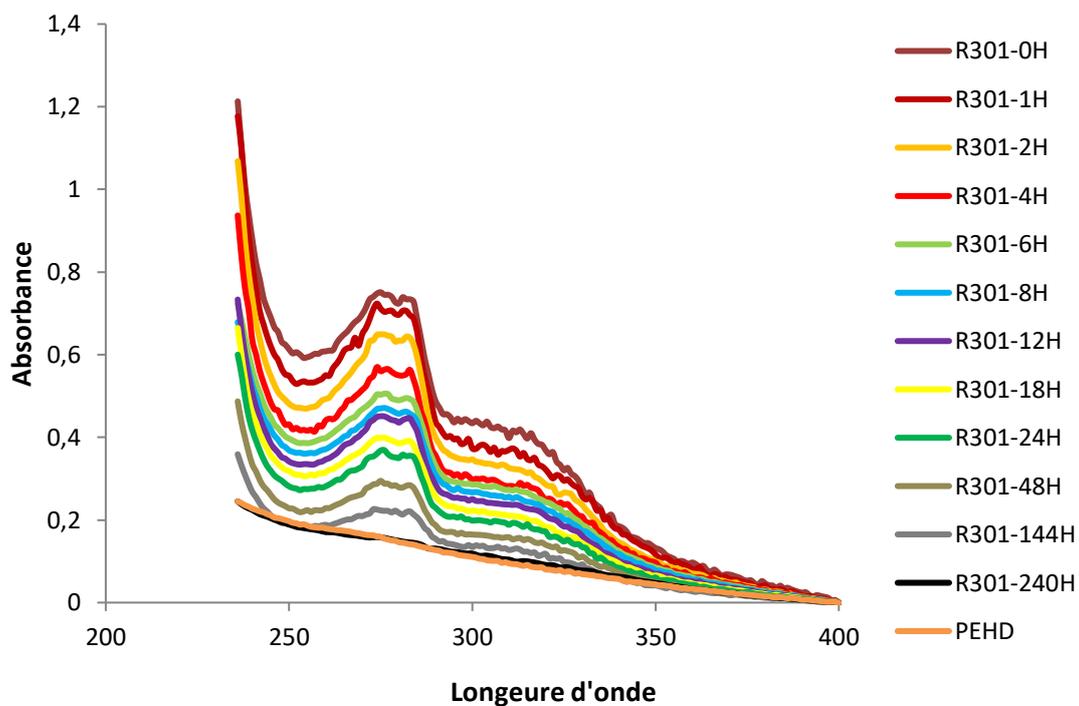
Les résultats de la migration pour des temps allant de 0 heure à 240 heures sont illustrés dans la figure III.10. Ceux-ci montrent que la migration est totale au bout de 10 jours (240 heures) dans les quatre matériaux. Cependant, on observe que la migration croît avec le nombre de cycles. En d'autres termes, la migration est plus importante dans le R301, puis dans le R201, ensuite dans le R101 et enfin dans le R001. Le temps correspondant à la migration de 50% de l'additif c.-a-d le  $t_{1/2}$  diminue avec le nombre de cycles de recyclage. En effet, on observe que ( $t_{1/2}$  de R001 = 32,09 heures >  $t_{1/2}$  de R101 = 9,93 heures >  $t_{1/2}$  R201=6,21 heures >  $t_{1/2}$  de R301= 6,10 heures (figure III-11 et tableau III-1)

Qualitativement, les résultats de la modélisation conformément à la seconde loi de fick développée par crack (formules II.18) montre que le coefficient de partage  $K_{P, F}=0$  dans les quatre matériaux. Les vitesses de diffusion des quartes de formulations calculées sont exposées dans le tableau III.1 et illustrées dans la figure III.11.

Nous constatons que le modèle est beau est bien de nature diffusionnelle, car les %RMSE sont très bas. Ceux-ci ne dépassent pas dans le pire des cas les 9%.

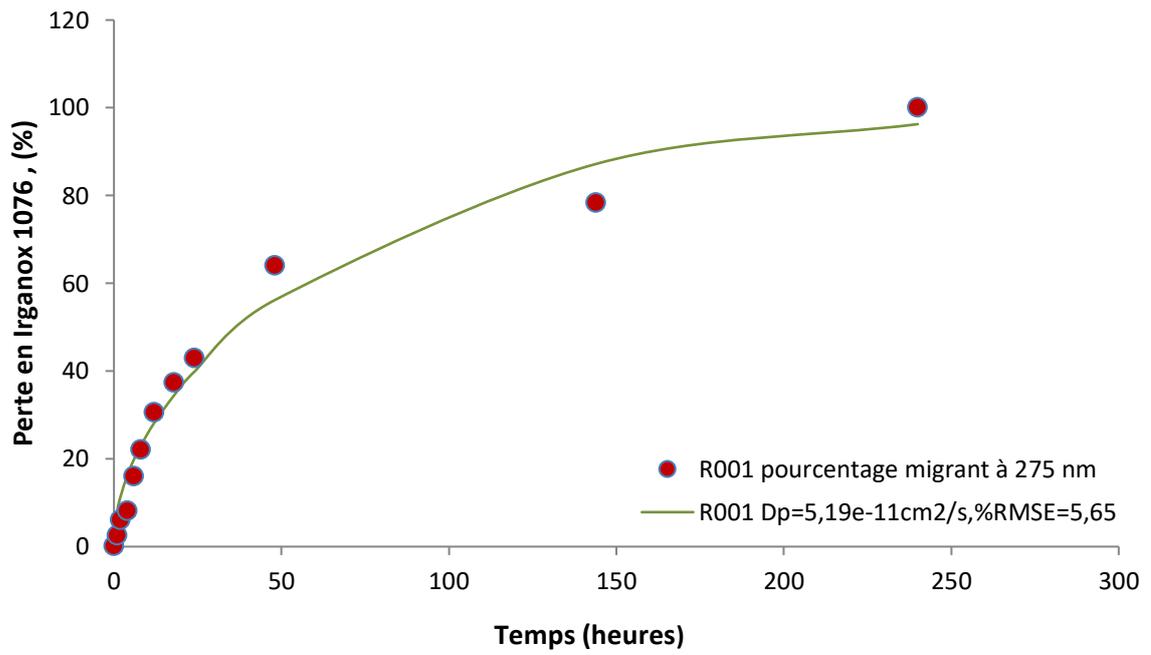
De plus, la vitesse de diffusion croît en fonction du nombre de cycles de recyclage. Elle est de  $D_p= 1,76.10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s dans le R301 contre seulement  $D_p= 5,19.10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s dans le R001. Elle se fait 3,33 fois plus élevée dans le R301.

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

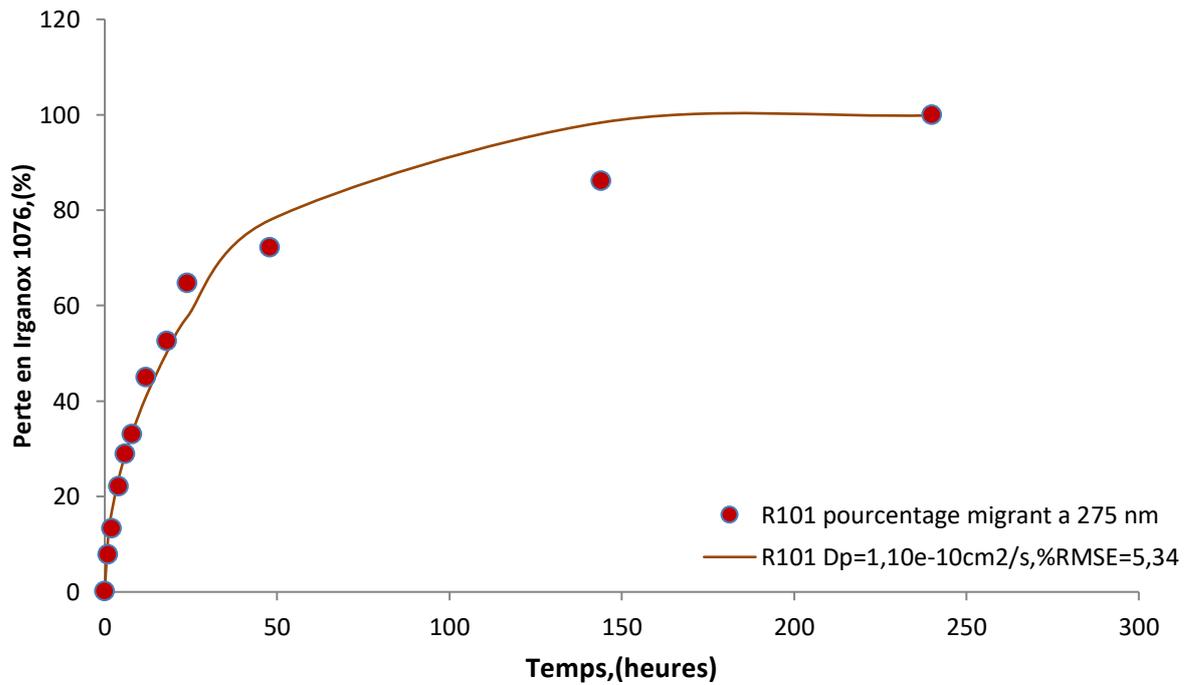


*Figure.III.10 : Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R301 (recyclé trois fois), suivi par UV visibles.*

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

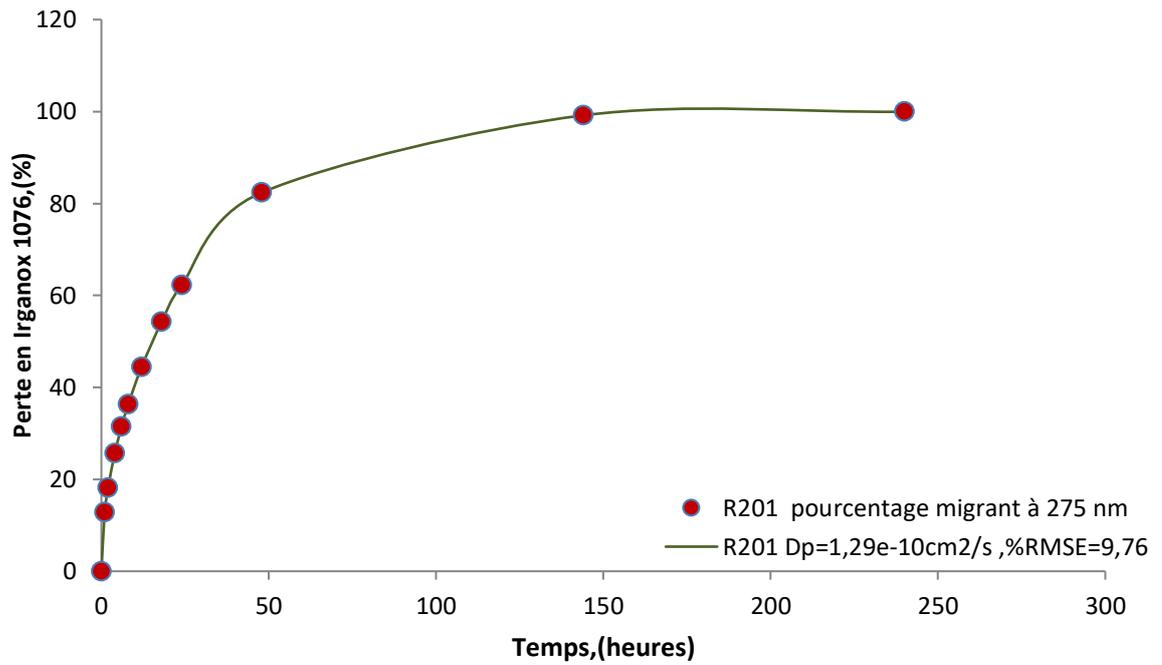


a-R001 à 40°C

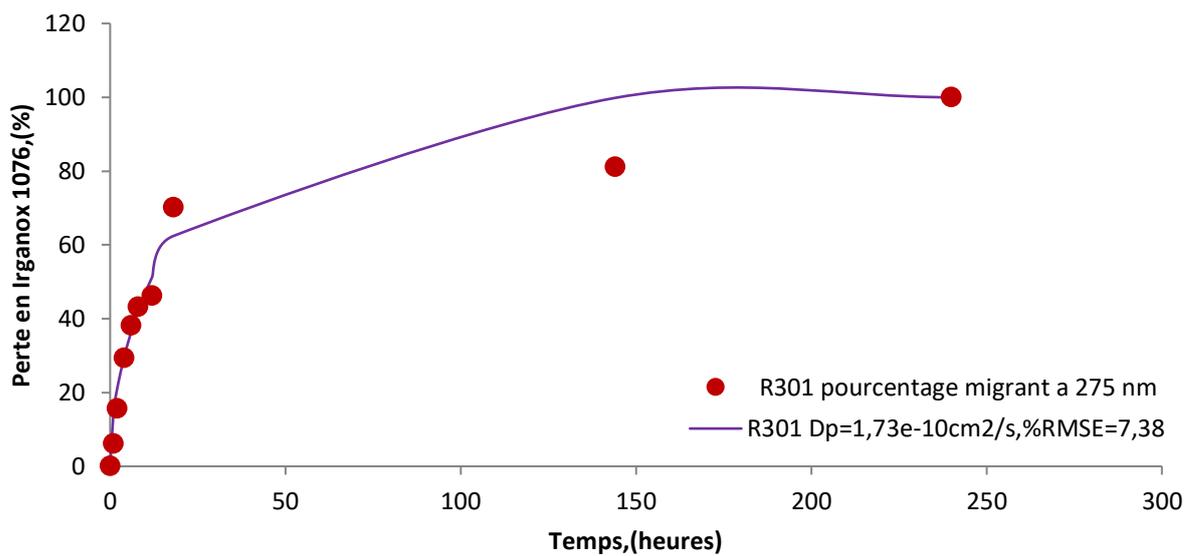


b-R101 à 40°C

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

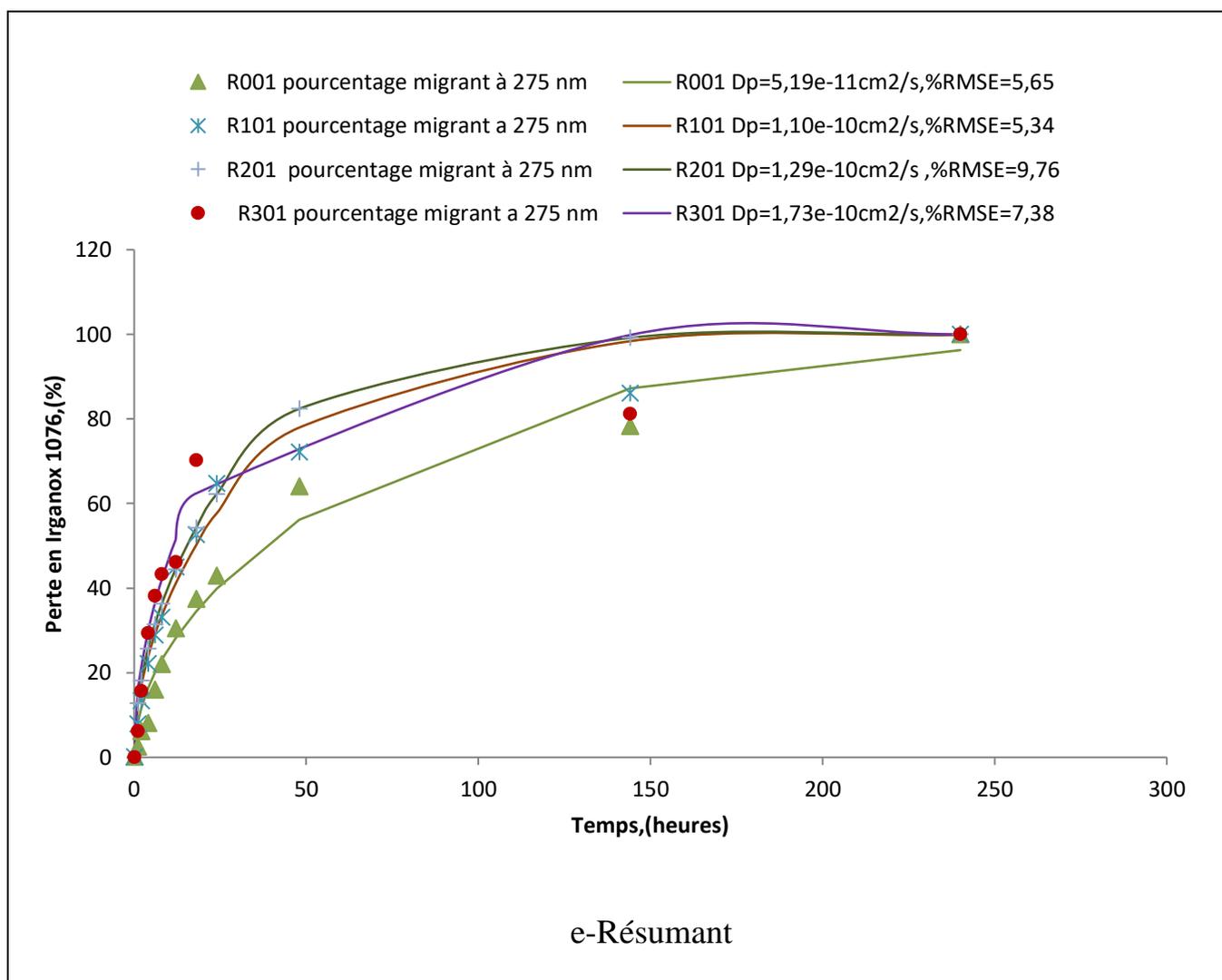


c-R201 à 40°C



d-R301 à 40°C

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



*Figure. III.11 : Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film recyclé et non recyclé à 40°C a-R001, b-R101, c-R201, d-R301, e-résumé*

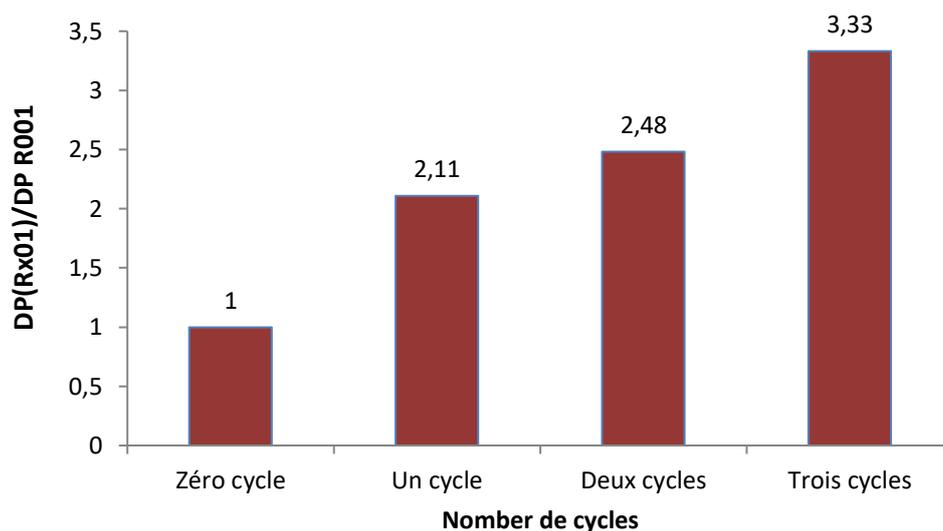
*Tableau III.1 : Évolution des paramètres de migration en fonction du nombre de cycle à 40°C.*

Nombre de cycle	D <sub>P</sub> à 40°C	t <sub>1/2</sub> (H)	D <sub>P</sub> (R <sub>x</sub> 01)/D <sub>P</sub> R001
Zéro cycle (R001)	5,19E-11	32,09	1
Un cycle (R101)	1,10E-10	9,93	2,11
Deux cycles (R201)	1,29E-10	6,21	2,48
Trois cycles (R301)	1,73E-10	6,10	3,33

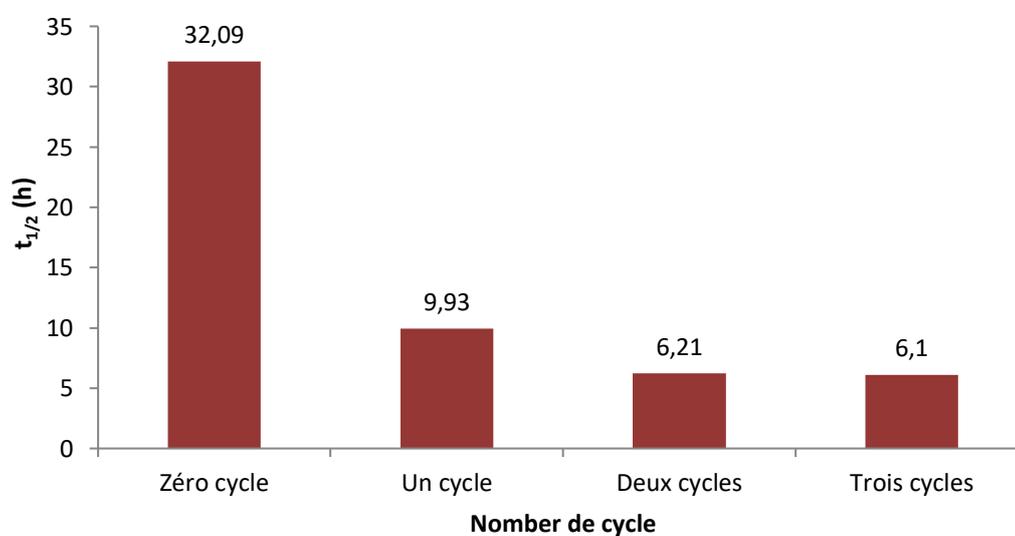
### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Nous constatons que le modèle est bel est bien de nature diffusionnelle, car les %RMSE sont très bas. Ceux-ci ne dépassent pas dans le pire des cas les 9%.

De plus, la vitesse de diffusion croît en fonction du nombre de cycles de recyclage. Elle est de  $D_p = 1,76 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  dans le R301 contre seulement  $D_p = 5,19 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  dans le R001. Elle se fait 3,33 fois plus élevée dans le R301. (Tableau III.1 et figures III.12 et 13).

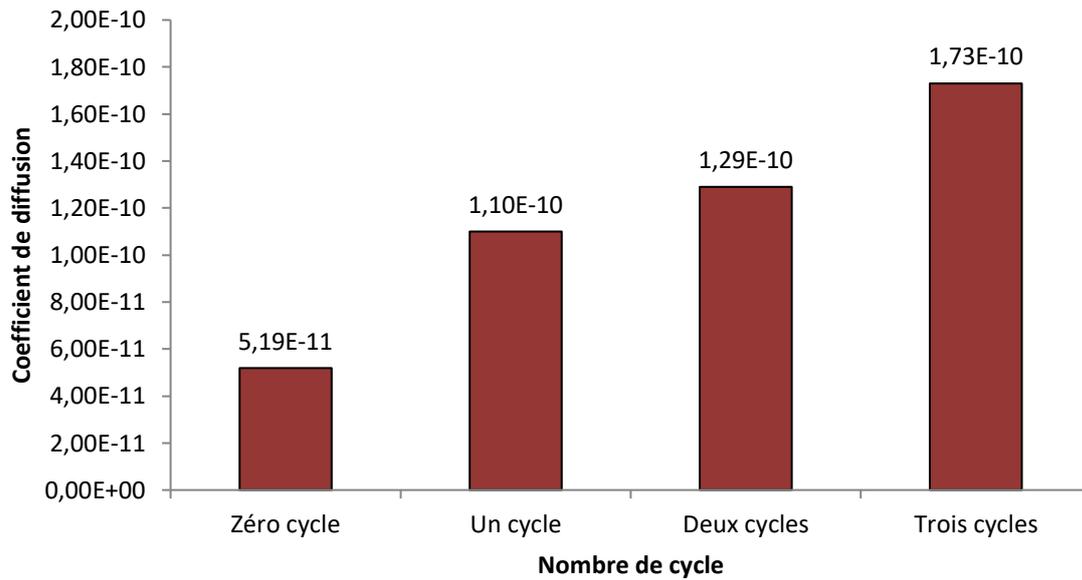


*Figure III.12 : Évolution de la vitesse de diffusion en fonction du nombre de cycles à 40°C.*



*Figure III.13 : Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction de nombre de cycles à 40°C.*

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



*Figure III.14 : Évolution de coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles à 40°C.*

#### **À T=60°C**

Les résultats de la migration pour des temps allant de 0 heure à 96 heures sont exposés dans les figures III.15 et 16 et synthétisés dans le tableau III.2.

Les figures III.15 et III.16 montrent que la migration est totale au bout de 4 jours (96 heures) dans les quatre matériaux, et on observe que la migration augmente avec l'augmentation du nombre de cycles comme à 40°C.

Les temps correspondant à la migration de 50% de l'additif sont exposés dans le tableau III.2 et figure III.18. Ces derniers diminuent avec l'augmentation du nombre de cycles en passant de  $t_{1/2}=9,66$  heures pour zéro cycle à  $t_{1/2}=5,60$  heures pour trois cycles.

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

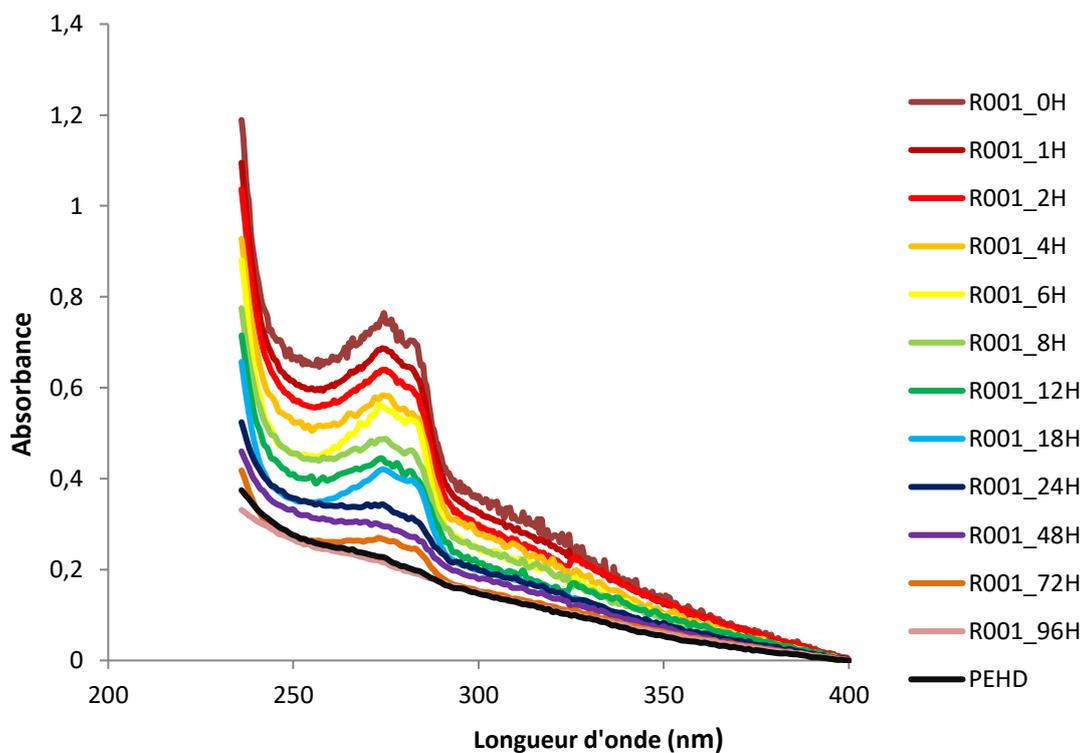
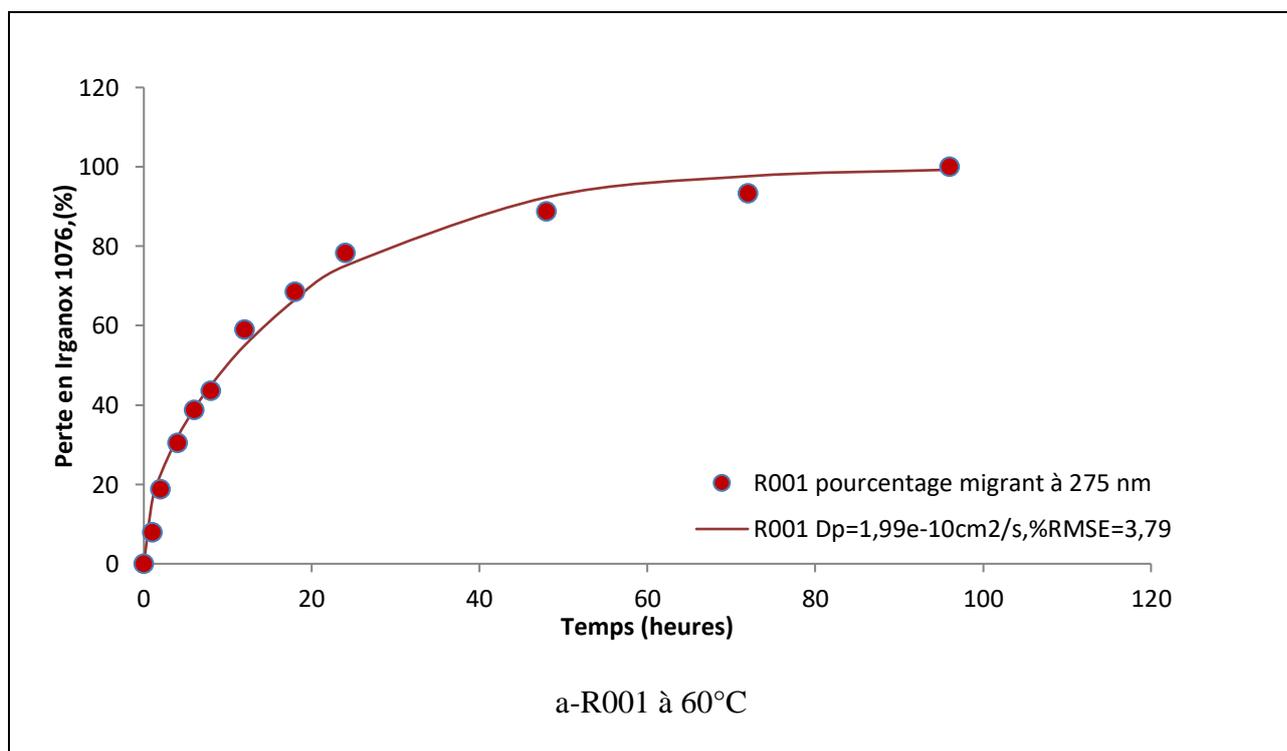
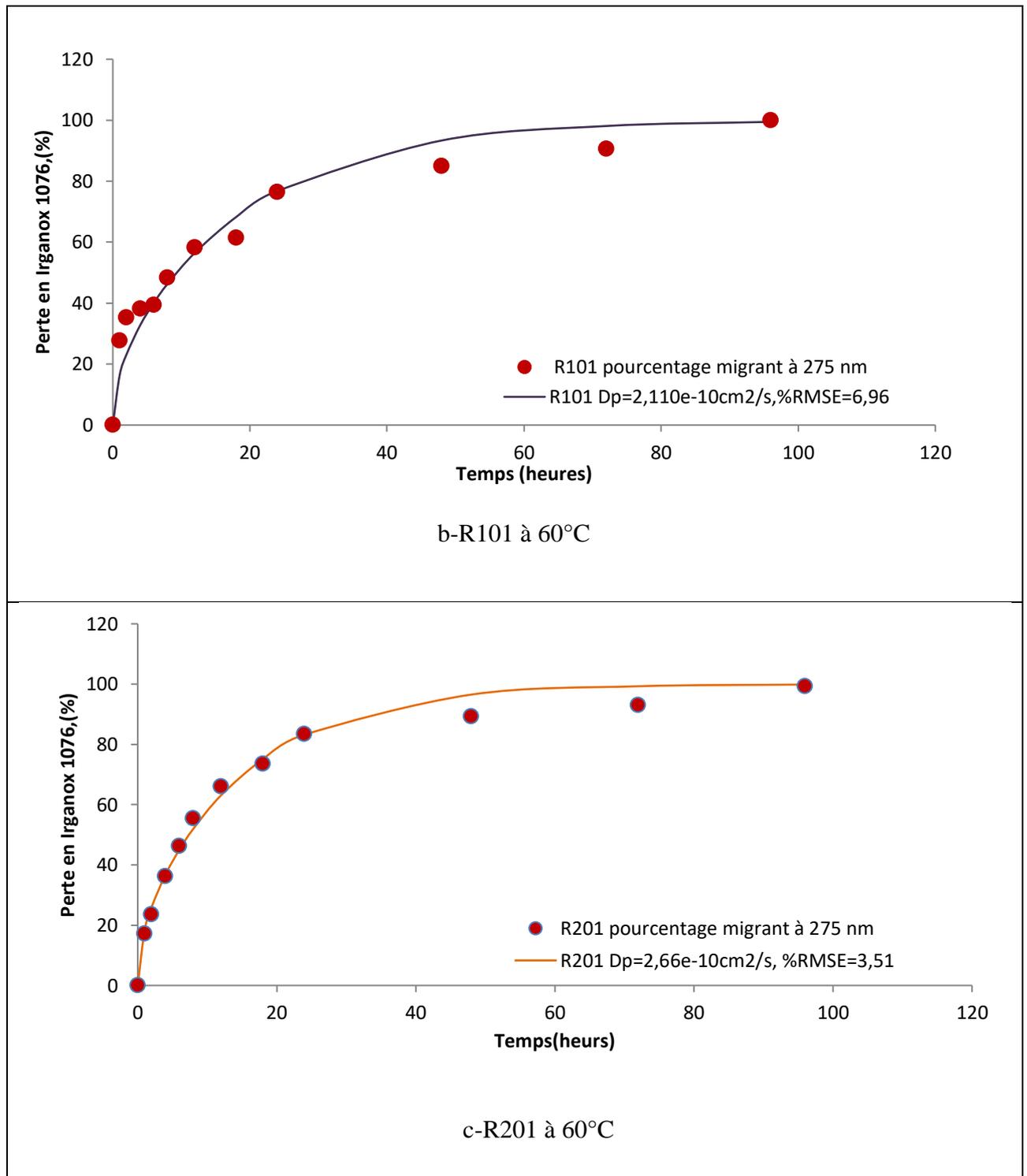


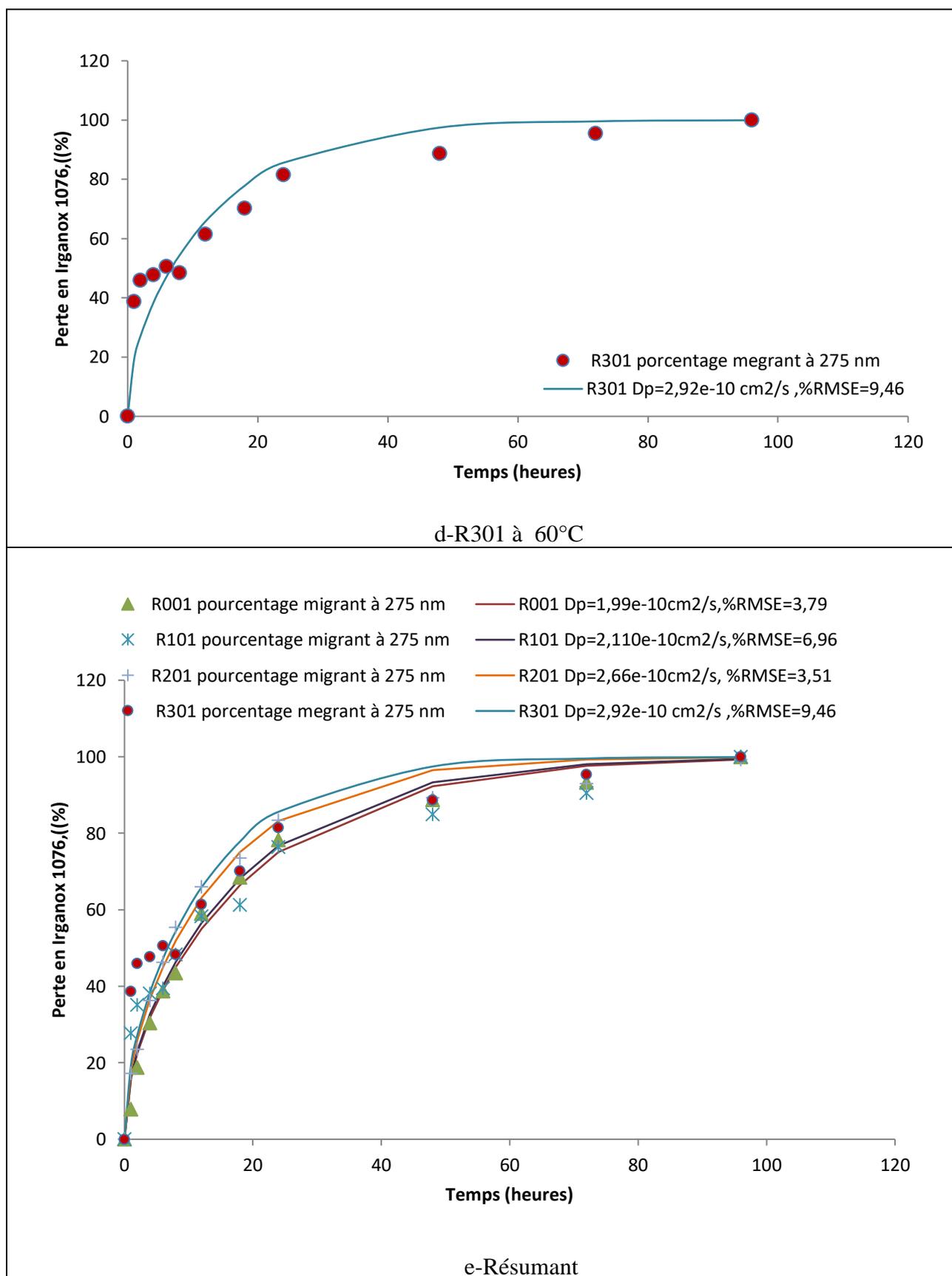
Figure III.15 : Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R001 (non recyclé) à 60°C, suivis par UV visibles.



### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



**Figure III.16 :** Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film recyclé et non recyclé à 60°C a-R001, b-R101, c-R201, d-R301, e-résumé.

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

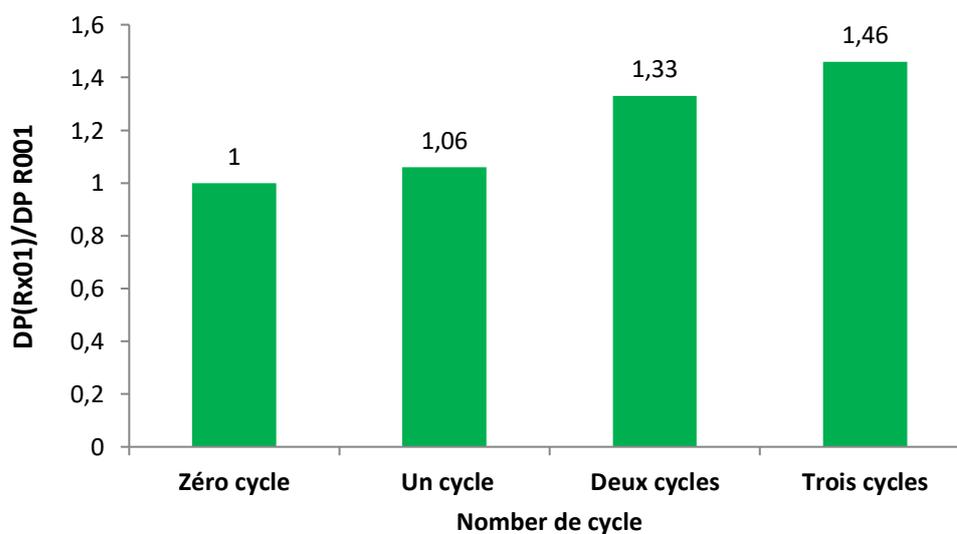
**Tableau III.2 :** Évolution des paramètres de migration en fonction du nombre de cycles à 60°C.

Nombre de cycle	D <sub>p</sub> à 60°C	t <sub>1/2</sub> (H)	D <sub>p</sub> (Rx01)/D <sub>p</sub> R001
Zéro cycle (R001)	1,99E-10	9,66	1
Un cycle (R101)	2,11E-10	8,65	1,06
Deux cycles (R201)	2,66E-10	6,80	1,33
Trois cycles (R301)	2,92E-10	5,60	1,46

Les résultats montrent, comme dans le cas à 40°C, que le coefficient de partage  $K_{P, F=0}$  correspondant dans les calculs à une migration totale de l'additif vers le simulant D.

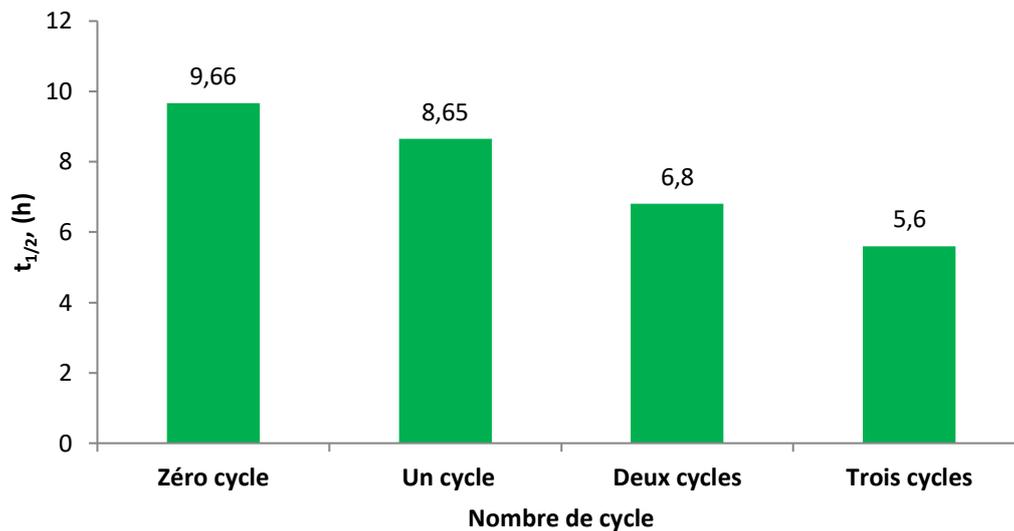
Les coefficients de diffusion dans les quatre matériaux calculés et exposés dans le tableau III. 2 et figures III.17 et 19 nous laissent croire que la migration est de nature diffusionnelle, car les valeurs de %RMSE sont basses. Ils varient entre 3,79% dans la formulation R001 à 6,96% dans la formulation R101 (figure III.15).

Le coefficient de diffusion augmente en fonction du nombre de cycles de recyclage, il passe de  $D_p = 1,99 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  dans le R001 à  $D_p = 2,92 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour 60°C dans le R301 (tableau III. 2 et figures III.17 et 19).

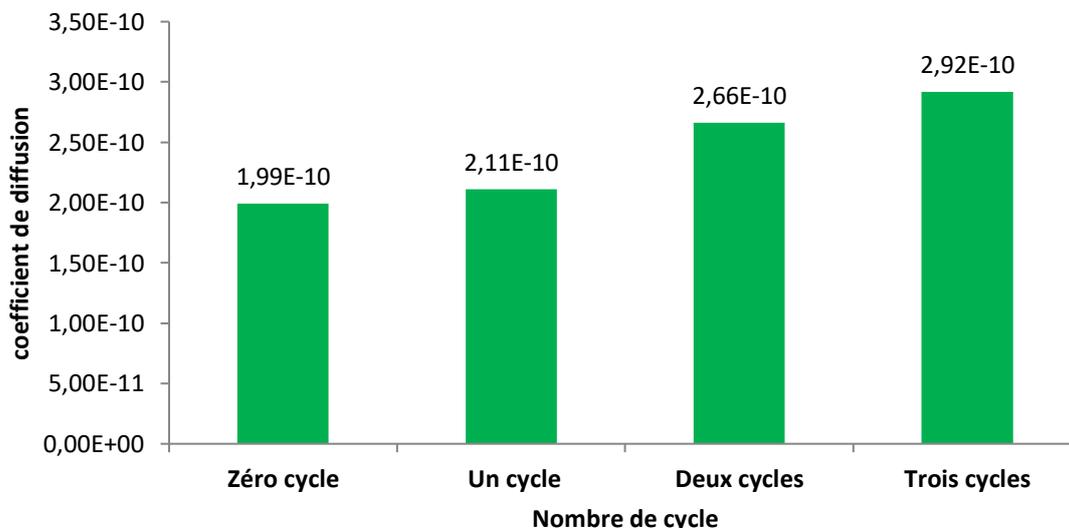


**Figure III.17 :** Évolution de la vitesse de diffusion en fonction du nombre de cycles à 60°C

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



*Figure III.18 : Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction de nombre de cycle à 60°C*



*Figure III.19 : Évolution de coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles à 60°C*

#### À T=79°C

Les résultats de la migration pour des temps allant de 0 heure à 72 heures (trois jours) sont exposés dans les figures III.20 et 21 et synthétisés dans le tableau III. 3.

Ceux-ci montrent que la migration est totale et complète après 3 jours (72 heures) dans les quatre matériaux. Cependant, on observe que la migration évolue avec le nombre de cycles. En d'autres termes, la migration est plus importante dans le R301, puis dans le R201, ensuite dans le R101 et enfin dans le R001 comme on l'a observé à 40°C et à 60°C.

Le calcul du  $t_{1/2}$  sont exposés dans le tableau 3. Celui-ci décroît avec l'augmentation du nombre de cycles en passant de 12.94 heures pour R001 à 2.92 heures pour R301.

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

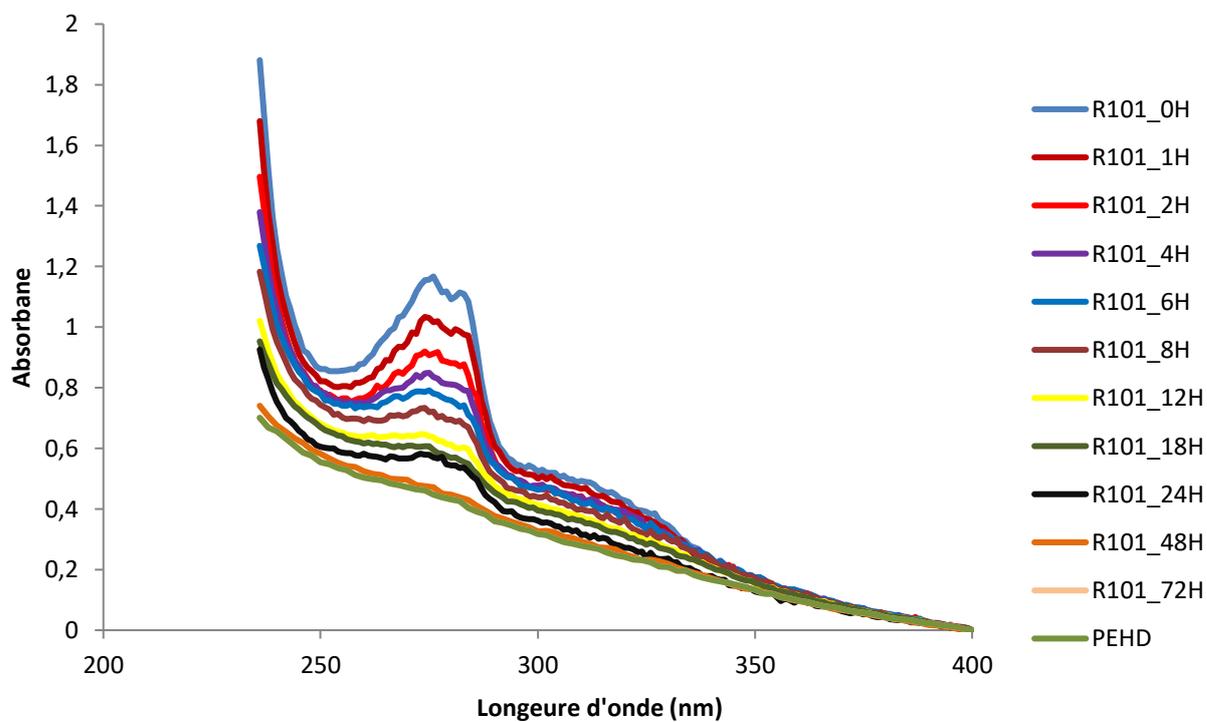
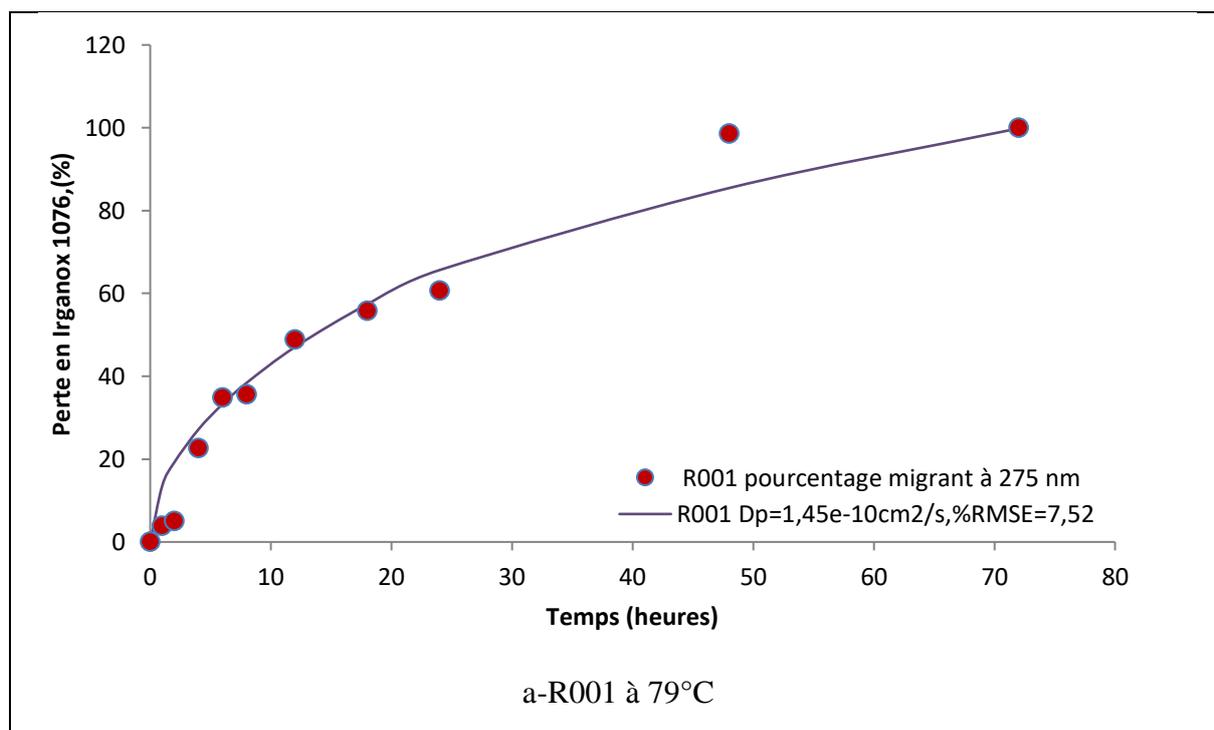
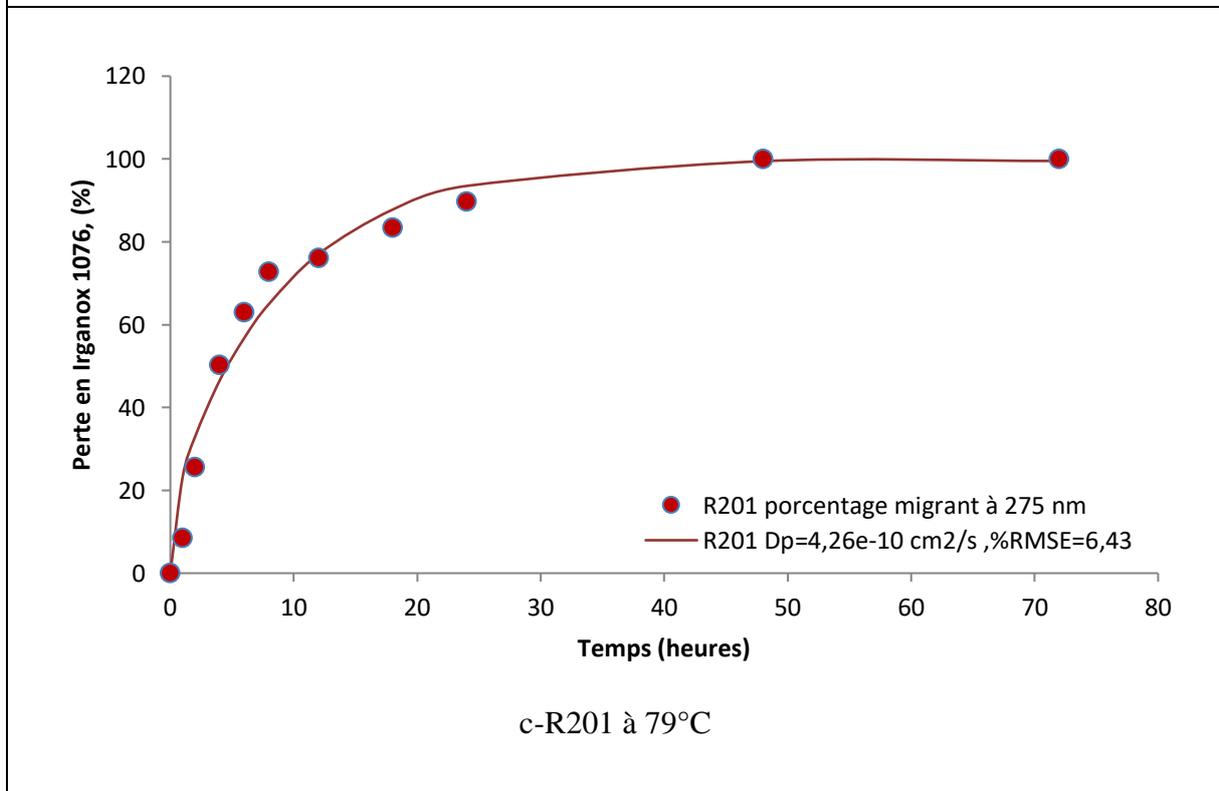
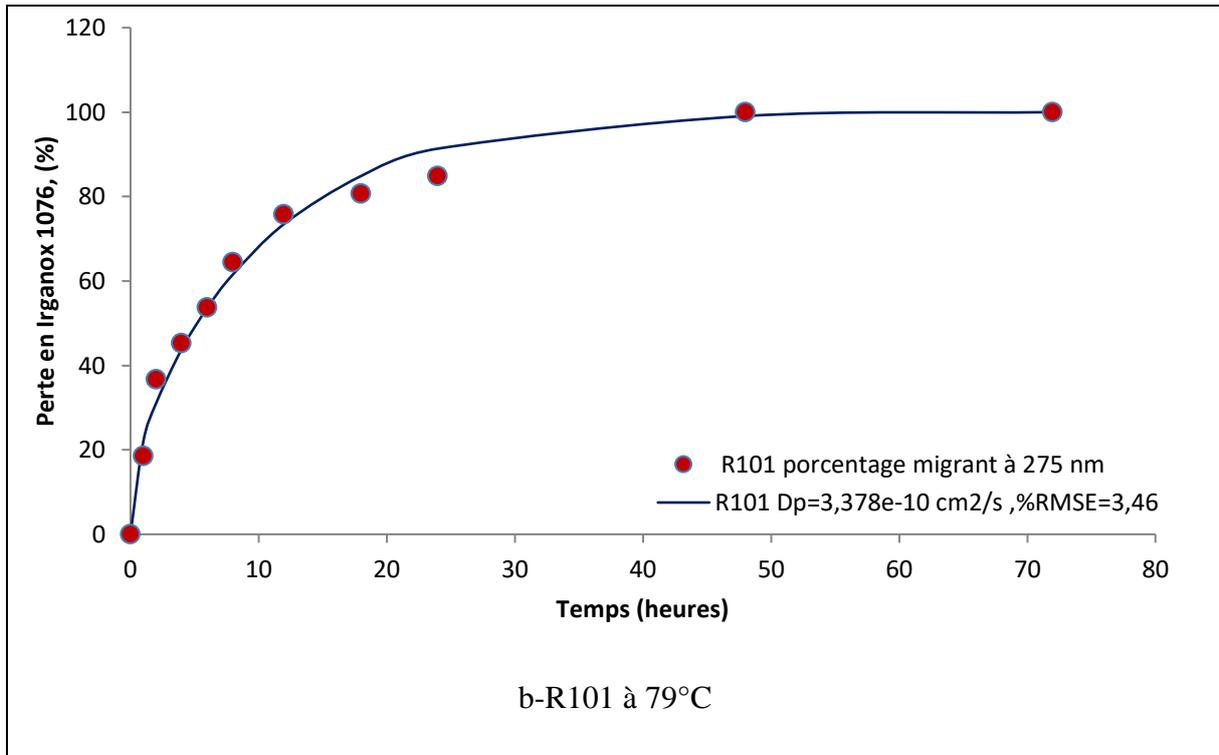


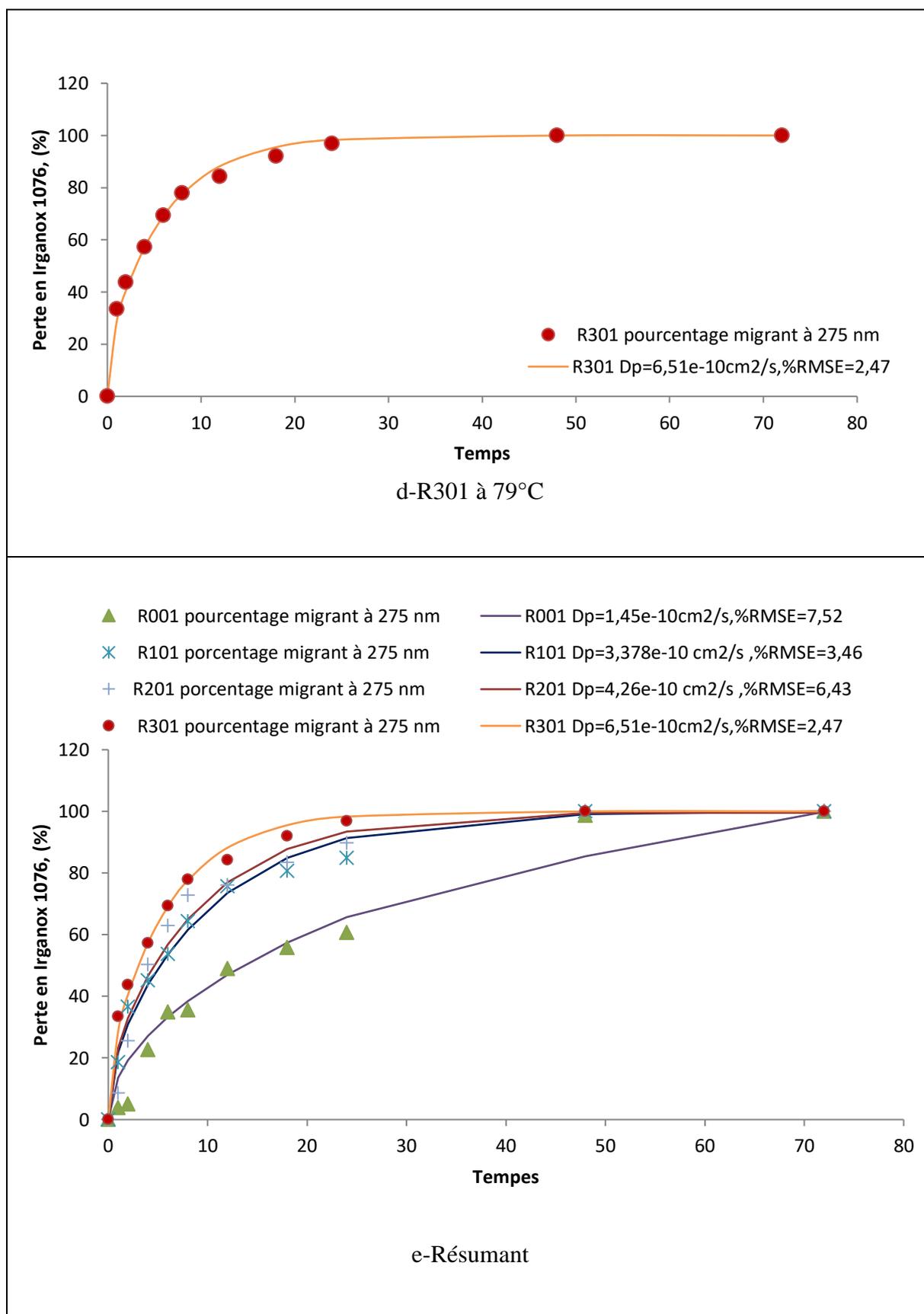
Figure III.20: Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R101 (recyclé une fois), suivi par UV visibles.



### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



**Figure III.21** : Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film recyclé et non recyclé à 79°C a-R001, b-R101, c-R201, d-R301, e-résumé

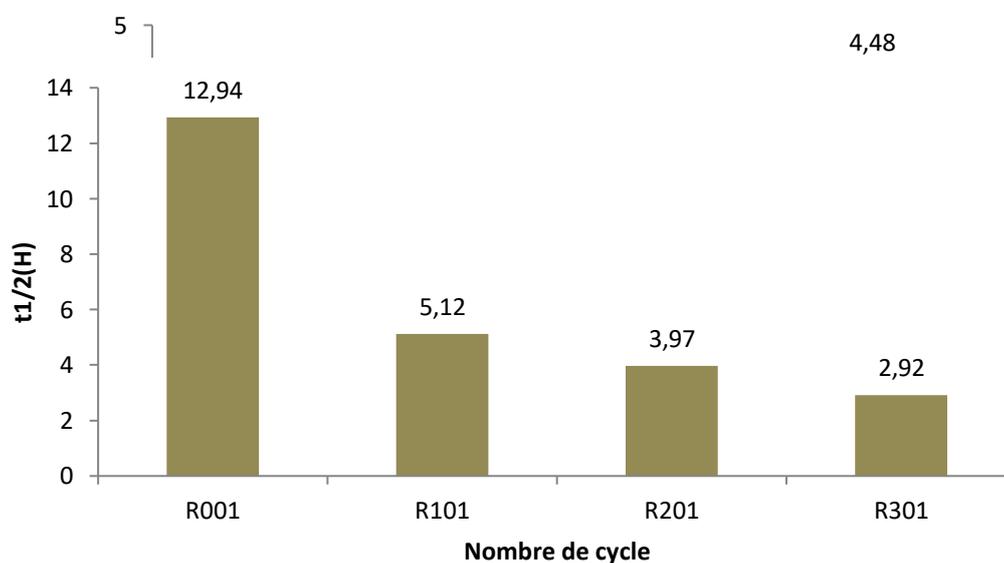
### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

**Tableau III.3 :** Évolution des paramètres de migration en fonction du nombre de cycle à 79°C.

Nombre de cycle	$D_p$ à 79°C	$t_{1/2}$ (H)	$D_p(Rx01)/D_p R001$
Zéro cycle(R001)	1,45E-10	12,94	1
Un cycle(R101)	3,37E-10	5,12	2,32
Deux cycles(R201)	4,26E-10	3,97	2,93
Trois cycles(R301)	6,51E-10	2,92	4,48

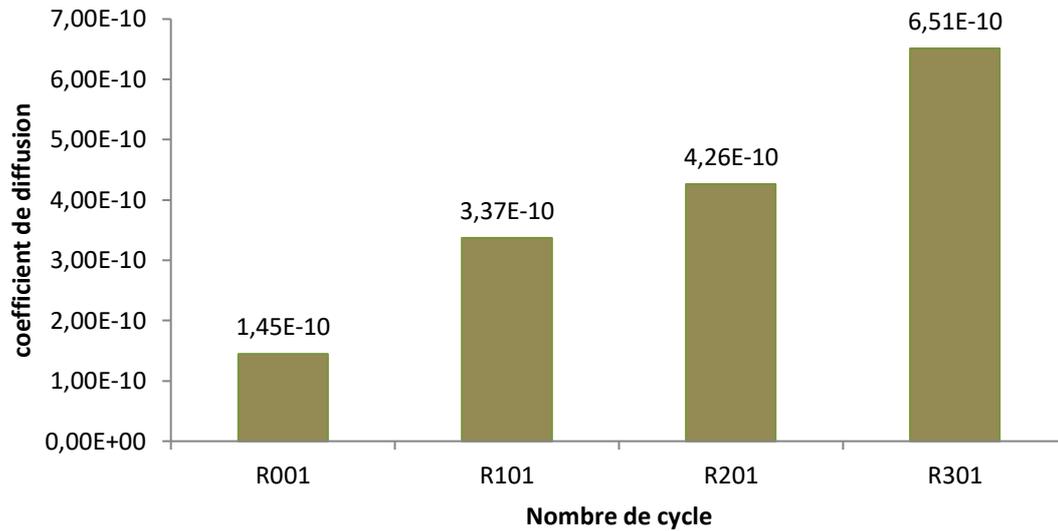
Les coefficients de diffusion dans les quatre matériaux calculés et énoncés dans le (tableau III.3 et Figures III.24), on remarque que ce dernier augment en fonction de nombre de cycle de recyclage, il passe de  $D_p = 1,45 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  dans le R001 à  $D_p = 6,51 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour 79°C dans le R301 (tableau III.3 et Figures III.24).

**Figure III.22 :** Évolution de la vitesse de diffusion en fonction du nombre de cycles à 79°C.



**Figure III.23 :** Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction de nombre de cycle à 79°C.

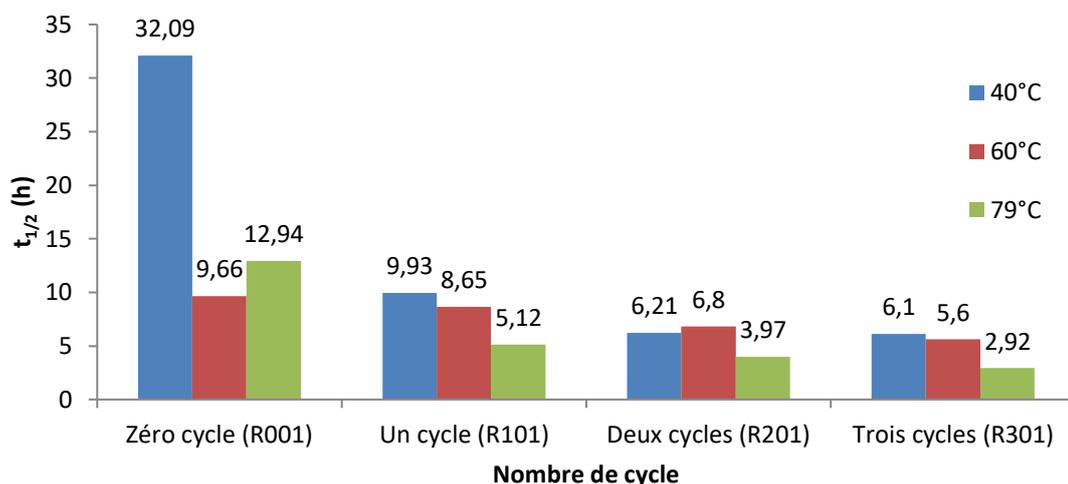
### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



*Figure III.24 : Évolution de coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles à 79°C.*

*Tableau III.4 : Evolution de  $t_{1/2}$  à 40°C, 60°C, 79°C en fonction de nombre de cycle.*

$t_{1/2}$ (h)	40°C	60°C	79°C
Zéro cycle (R001)	32,09	9,66	12,94
Un cycle (R101)	9,93	8,65	5,12
Deux cycles (R201)	6,21	6,80	3,97
Trois cycles (R301)	6,10	5,60	2,92



*Figures III.25: Evolution de  $t_{1/2}$  à 40°C, 60°C, 79°C en fonction de nombre de cycles de recyclage et de la température.*

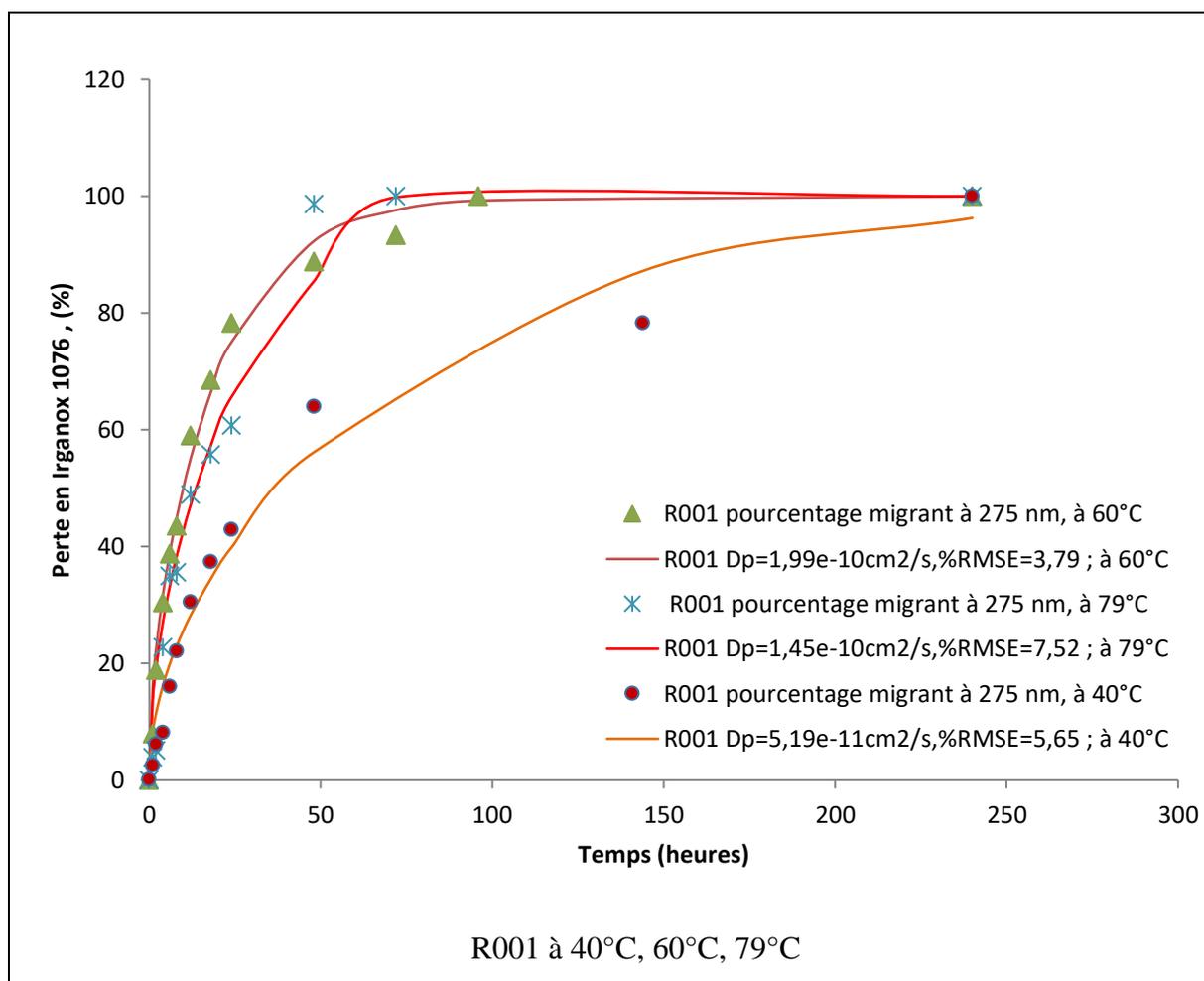
#### III-4-3-2 Étude de la migration en fonction de température :

Les résultats de la migration aux températures de 40°C, 60°C et 79°C pour les formulations R001, R101, R201, R301 pour des temps allant jusqu'à 10 jours sont donnés ci-après :

➤ **Dans un film non recyclé (zéro cycle de recyclage) :**

Les résultats de la migration pour un matériau non recyclé (zéro cycle de recyclage) à des températures différentes (40°C, 60°C, 79°C) sont exposés dans la figure III.26.

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



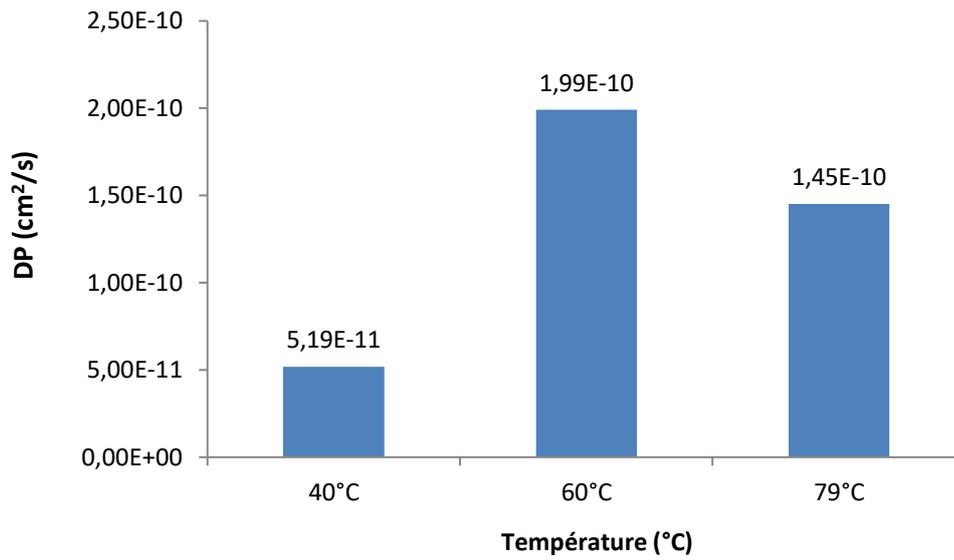
**Figure III.26 :** Évolution de la migration de l’Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films non recyclés à différentes températures.

La figure (III.26) montre que la migration augmente en fonction de la température. En effet, comme le montre le tableau III.5, le  $t_{1/2}$  diminue avec la l’accroissement de la température. Il passe de 32,09 heures 40° à 12,94 heures à 79°C. De plus, la vitesse de diffusion augmente aussi avec la température (tableau III.5). Elle évolue de 5,19E-11 cm<sup>2</sup>/s à 40°C pour atteindre 1,45E-10 cm<sup>2</sup>/s à 79°C.

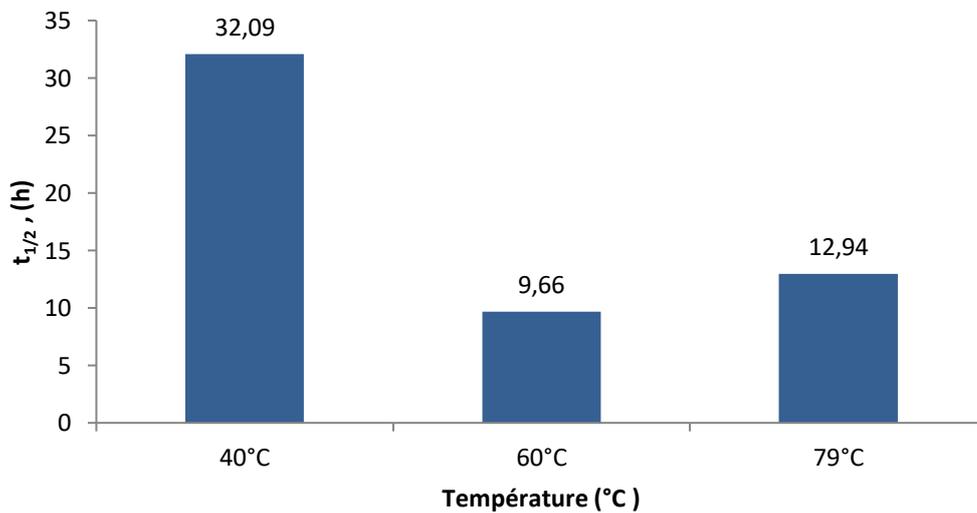
**Tableau III.5 :** Évolution des paramètres de migration en fonction de la température à zéro cycle de recyclage.

Température	D <sub>P</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	t <sub>1/2</sub> (H)	D <sub>P</sub> (R001) <sub>°T</sub> /D <sub>P</sub> (R001) <sub>40°C</sub>
40°C	5,19E-11	32,09	1
60°C	1,99E-10	9,66	3,83
79°C	1,45E-10	12,94	2,79

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

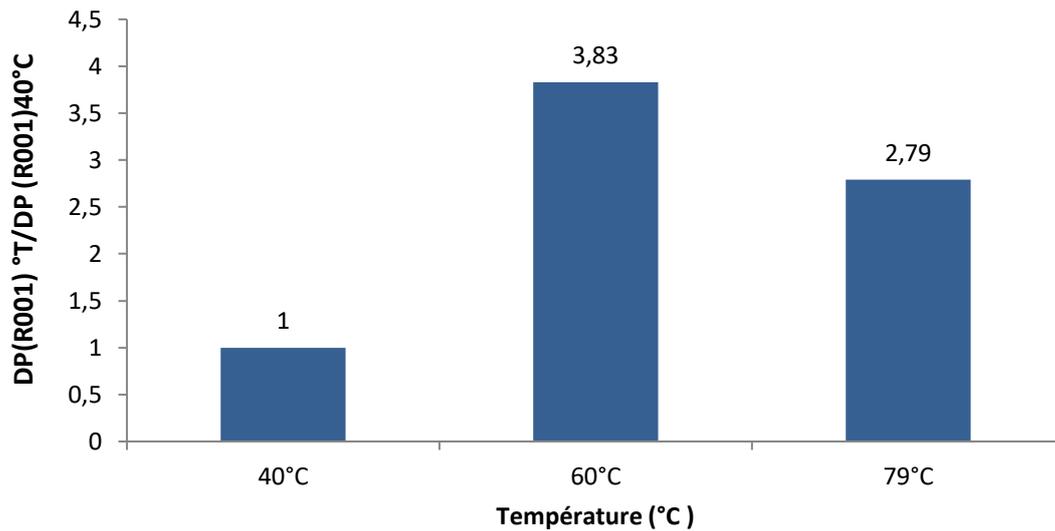


*Figure III.27: Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température à zéro cycle de recyclage.*



*Figure III.28 : Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction de la température pour zéro cycle.*

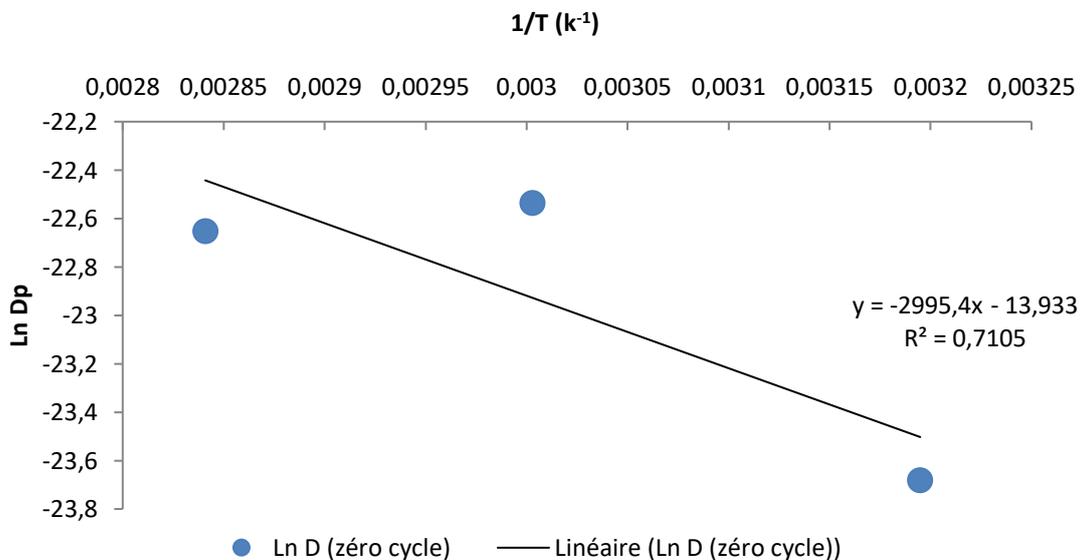
### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



*Figure III.29 : Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température à zéro cycle.*

L'utilisation de la loi type Arrhénius (équation III.1) permettant de suivre l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température aux valeurs expérimentales trouvées (Figure.30) permet de déterminer les paramètres cinétiques de la migration, qui sont l'énergie d'activation  $E_A$  et le facteur préexponentiel  $D_0$ .

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III-1})$$



*Figure III.30: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau à zéro cycle de recyclage.*

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

L'exploitation des résultats de la figure III.30 permet de déterminer l'équation type Arrhénius suivante :

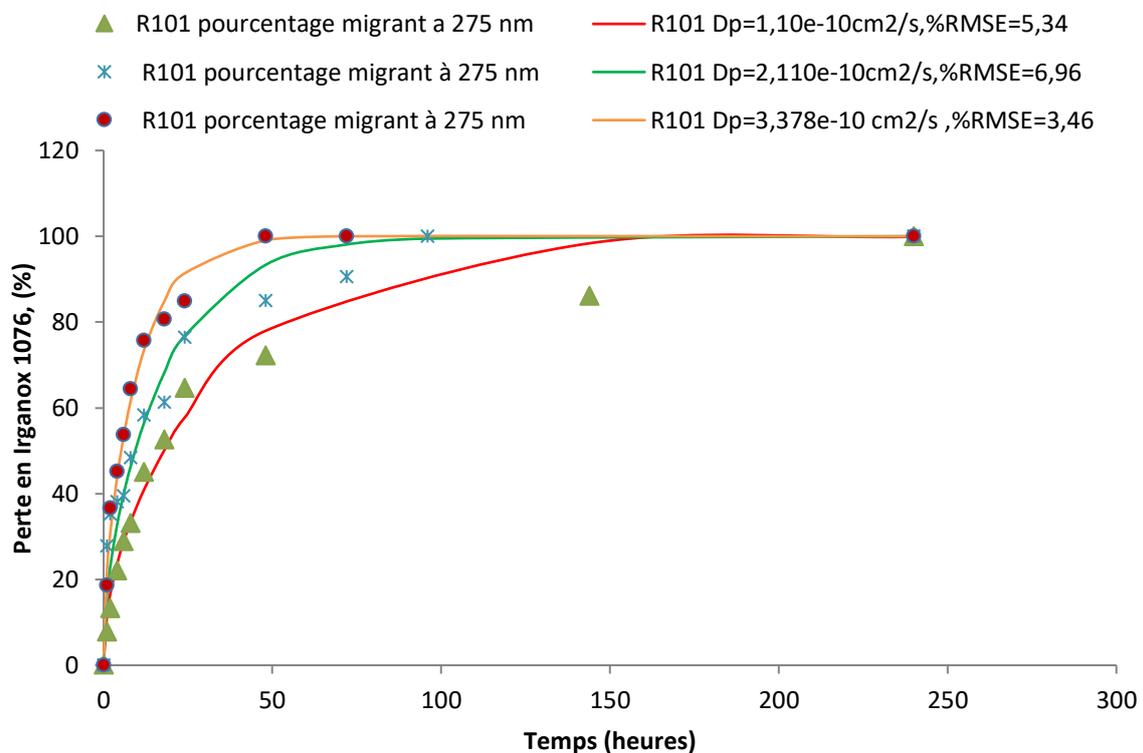
$$\ln D_p = 13,93 - \frac{2995}{T}$$

Avec :

- l'énergie d'activation  $EA=24,89$  kJ/mol
- La constante  $D_0= 1,12.10^6$  cm<sup>2</sup>/s
- ( $R^2=0,710$ ).

#### ➤ Dans les films recyclés une fois (un cycle de recyclage) :

Les résultats de la migration pour un matériau recyclé une fois (un cycle de recyclage) à de différentes températures (40°C, 60°C, 79°C) sont exposés dans la figure III.31.



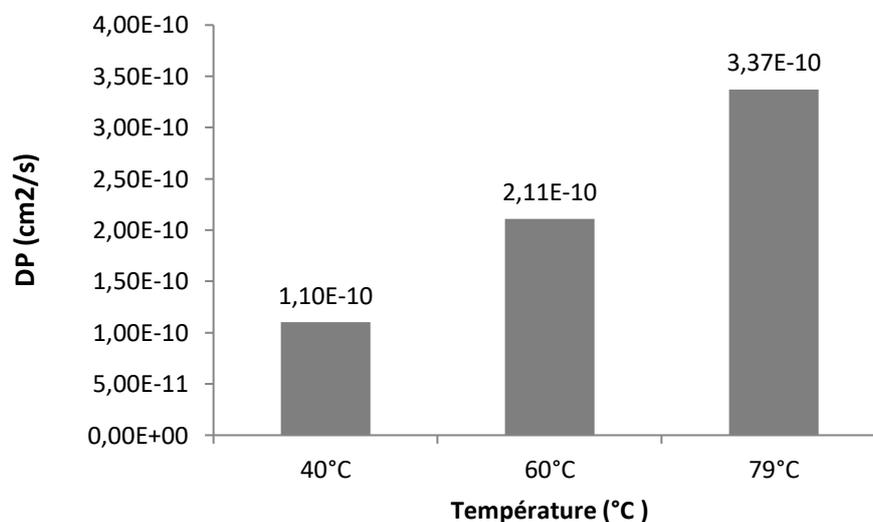
*Figure III.31 : Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés une fois à différentes températures.*

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

La Figure III.31 montre que la température agit tel et bien sûr la migration. En effet, le  $t_{1/2}$  diminue avec l'accroissement de la température (tableau III.6). Celui-ci passe de 9,93 heures à 40°C à 5,12 heures à 79°C. De plus, le coefficient de diffusion croît aussi avec la température (Figures III.31 et 32) et le (tableau III. 6). Il passe de  $1,10E-10$  cm<sup>2</sup>/s à 40°C pour atteindre  $3,37E-10$  cm<sup>2</sup>/s à 79°C.

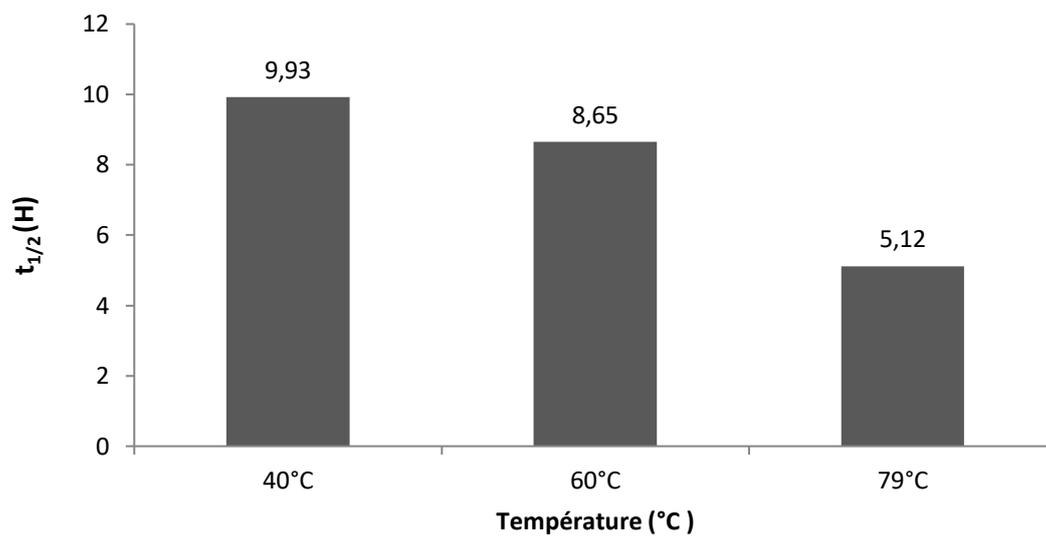
**Tableau III.6 :** Évolution des paramètres de migration en fonction de la température à un cycle de recyclage.

Température	D <sub>P</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	t <sub>1/2</sub> (H)	D <sub>P</sub> (R101) <sub>T</sub> /D <sub>P</sub> (R101) <sub>40°C</sub>
40°C	1,10E-10	9,93	1
60°C	2,11E-10	8,65	1,91
79°C	3,37E-10	5,12	3,06

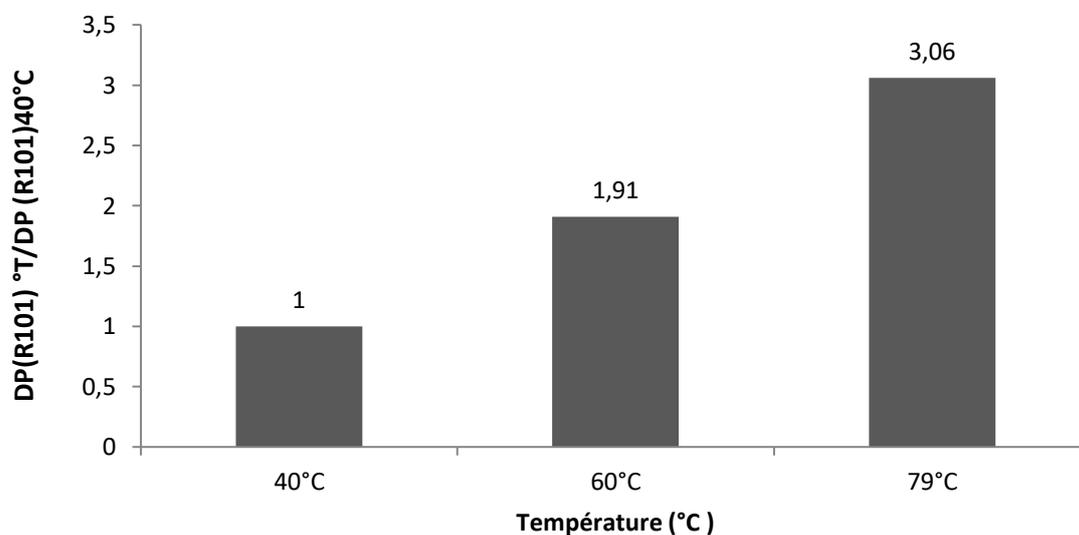


**Figure III.32 :** Évolution de coefficient de diffusion en fonction de température à un cycle de recyclage.

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

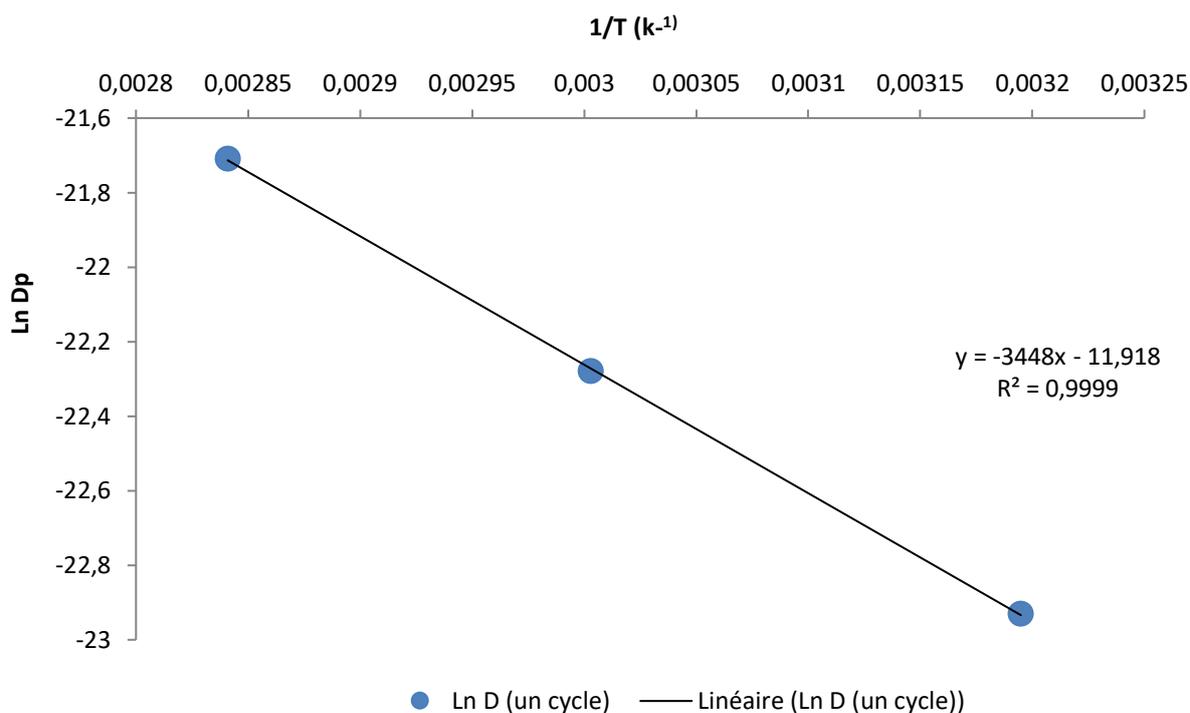


*Figure III.33 : Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction de la de températures de migration pour un cycle de recyclage.*



*Figure III.34 : Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour un cycle de recyclage.*

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



**Figure III.35 :** Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé une fois.

L'équation type Arrhénius découlant de l'exploitation des résultats de la figure III.34 suivante :

$$\ln D_p = 11,91 - \frac{3448}{T}$$

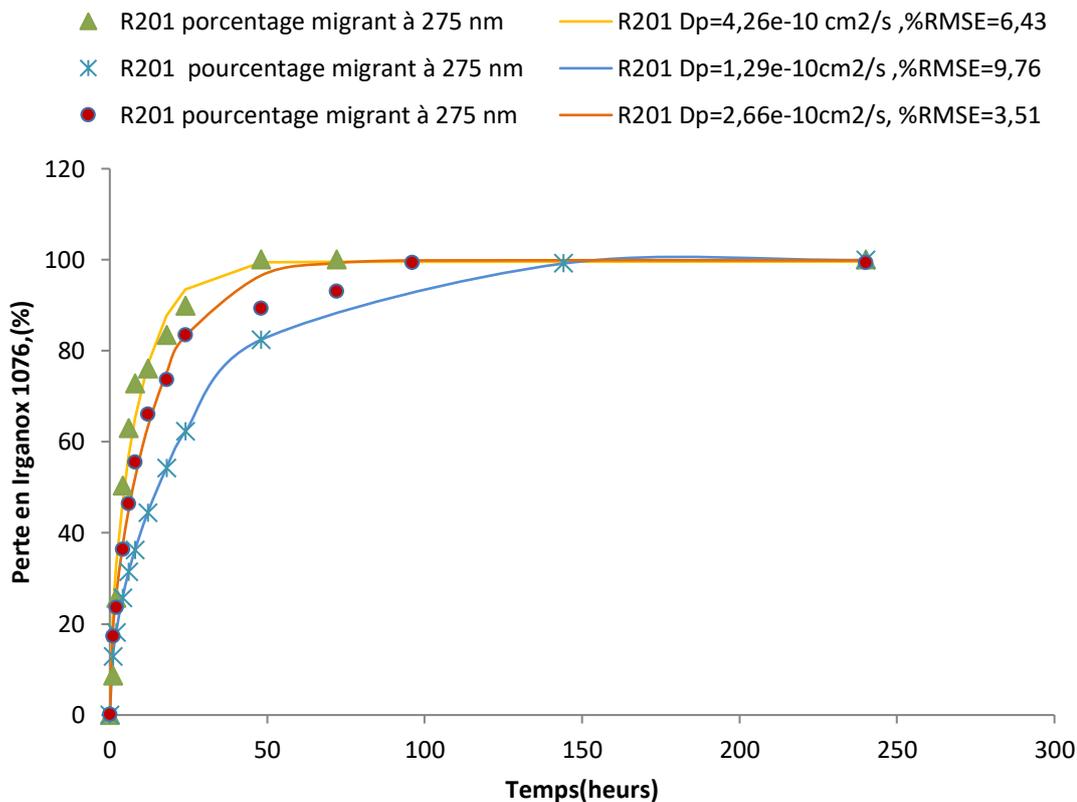
Les paramètres cinétiques de migration sont :

- l'énergie d'activation  $EA = 28,65 \text{ kJ/mol}$
- constante  $D_0 = 1,48 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$
- ( $R^2 = 0,999$ ).

➤ **Dans un film recyclé deux fois (deux cycles de recyclage) :**

Les résultats de la migration pour des temps variant de 0 heure à 72 heures pour 79°C, de 0 heure à 144 heures pour 60°C et de 0 heure à 240 heures pour 40°C pour le PEHD stabilisé recyclé deux fois sont exposés dans la Figure. III. 36 et rassemblés dans le tableau III.7.

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



**Figure III.36 :** Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés deux fois à différentes températures

La Figure III.36 montre qu'à des températures différentes (40°C, 60°C, 79°C) la migration est plus rapide à 79 °C qu'à 60°C et 40°C.

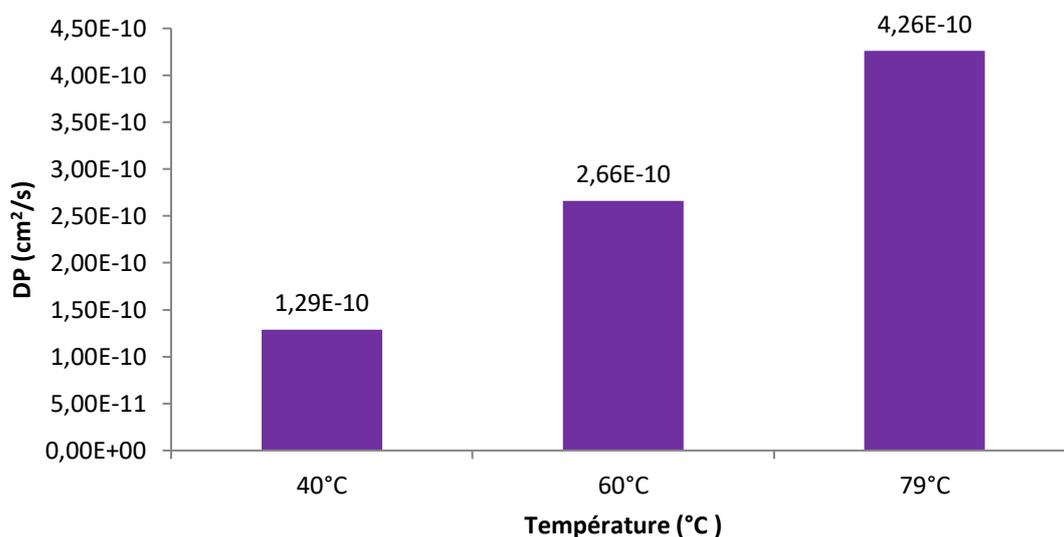
Le coefficient de diffusion a développé entre 40°C et 79°C (Figures.III.37) et le (tableau III.7). En effet, il évolue de  $1,29 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 40°C pour atteindre  $4,26 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 79°C.

Le  $t_{1/2}$  suit l'évolution du coefficient de diffusion. Il croît entre 40°C et 60°C puis décroît à 79°C. Ce dernier est de 6,21 heures à 40°C et de 6,80 heures à 60°C et 3,97 heures à 79°C. (Figure III.38, Tableau III.7). Cette perturbation dans les résultats pourrait être liée à un début de dégradation des films recyclés trois fois conduisant à une inhomogénéité dans les consistances des films.

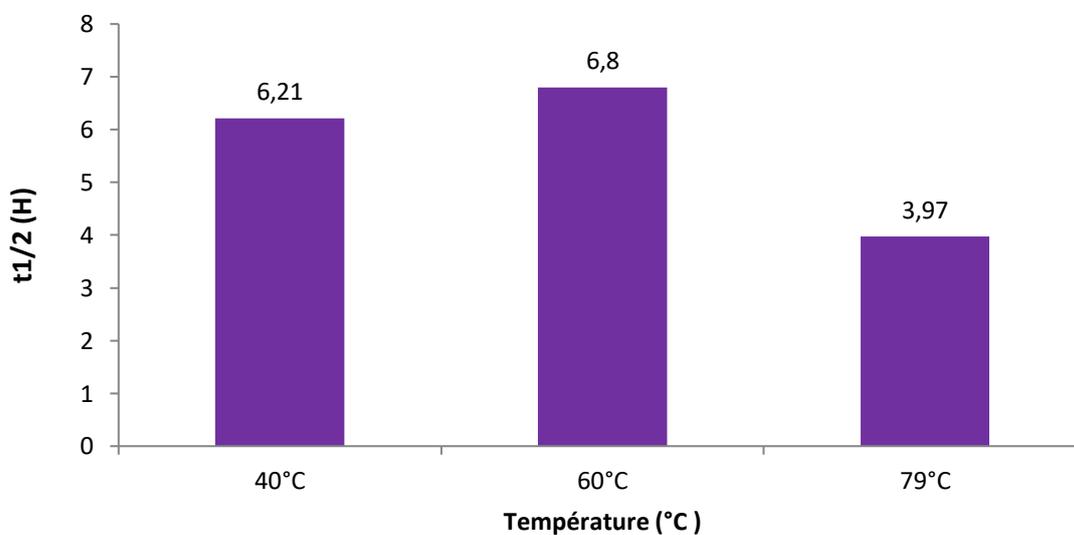
### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

**Tableau III.7 :** Évolution des paramètres de migration en fonction de la température à deux cycles de recyclage.

Température	$D_P$ (cm <sup>2</sup> /s)	$t_{1/2}$ (H)	$D_P(R201)_{\text{°T}}/D_P(R201)_{40\text{°C}}$
40°C	1,29 <sup>E</sup> -10	6,21	1
60°C	2,66 <sup>E</sup> -10	6,80	2,66
79°C	4,26 <sup>E</sup> -10	3,97	3,30

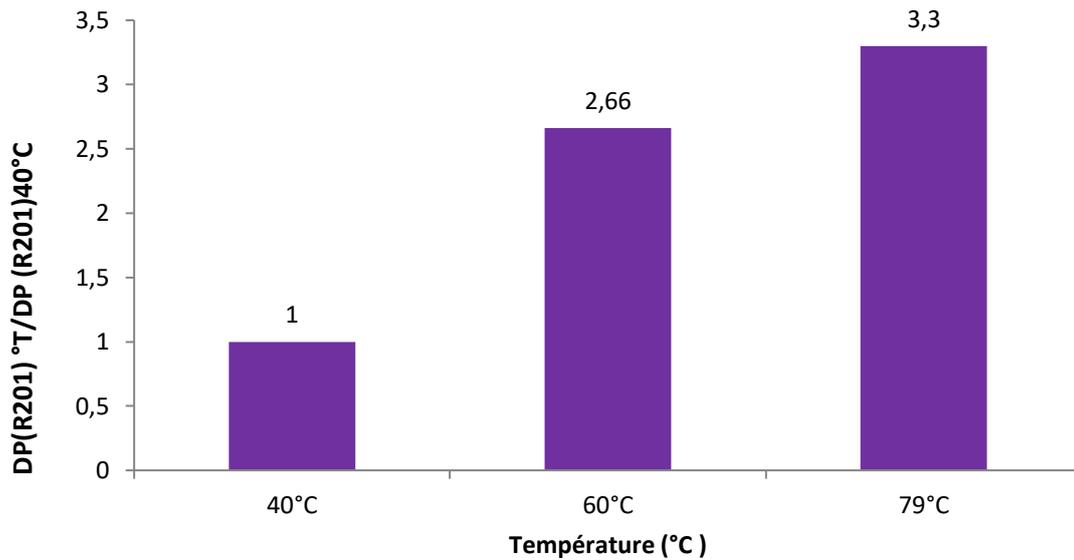


**Figure III.37 :** Évolution de coefficient de diffusion en fonction de température pour deux cycles de recyclage.



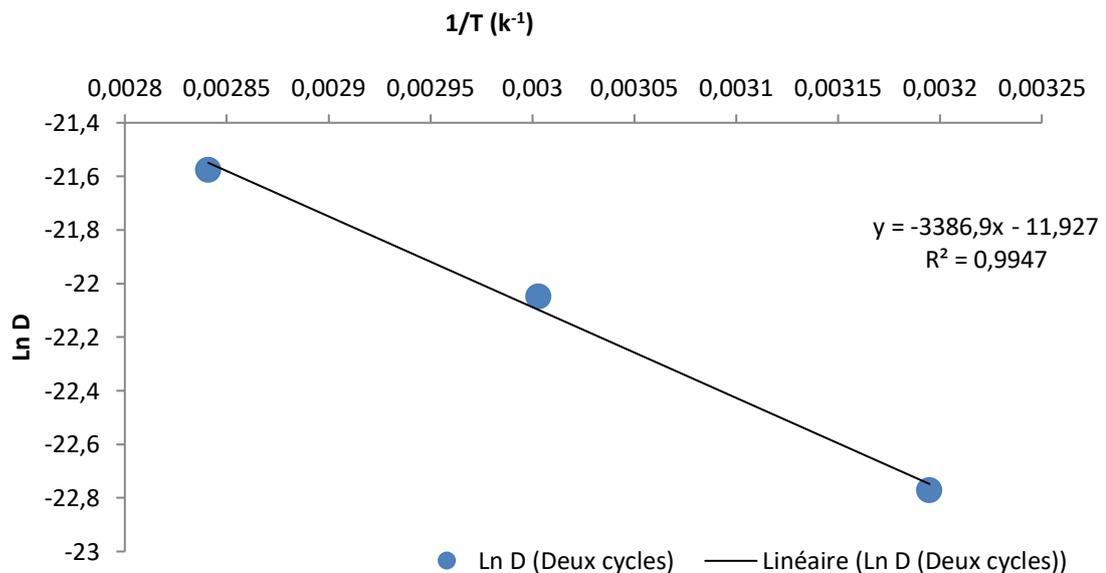
**Figure III.38 :** Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction de la de températures de migration pour deux cycle de recyclage.

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



**Figure III.39 :** *Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour deux cycles de recyclage.*

L'équation type Arrhénus pour le matériau recyclé deux fois est exposée dans la figure III.38. L'exploitation des résultats de la figure III.39 permet de déterminer l'équation type Arrhénus suivante :



**Figure III.40 :** *Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé deux fois.*

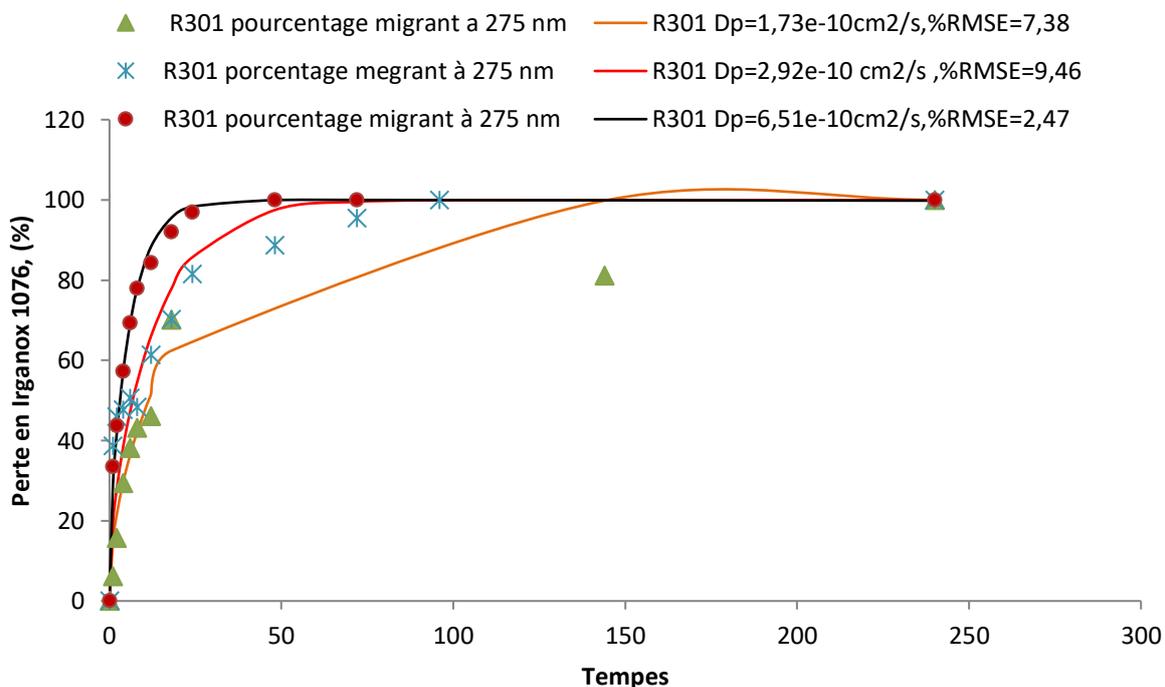
### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Les paramètres cinétiques de migration ainsi trouvés sont :

- l'énergie d'activation  $EA= 28,13 \text{ kJ/mol}$
- constante  $D_0= 1,50.10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$
- ( $R^2=0,994$ ).

➤ **Dans un film trois fois recyclé (trois cycles de recyclage) :**

Les résultats de la migration pour un matériau recyclé trois fois (trois cycles de recyclage) à des températures différentes (40°C, 60°C, 79°C) sont énoncés dans la figure III.41 et le tableau III.8.



**Figure III.41 :** Évolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés trois fois à différentes températures.

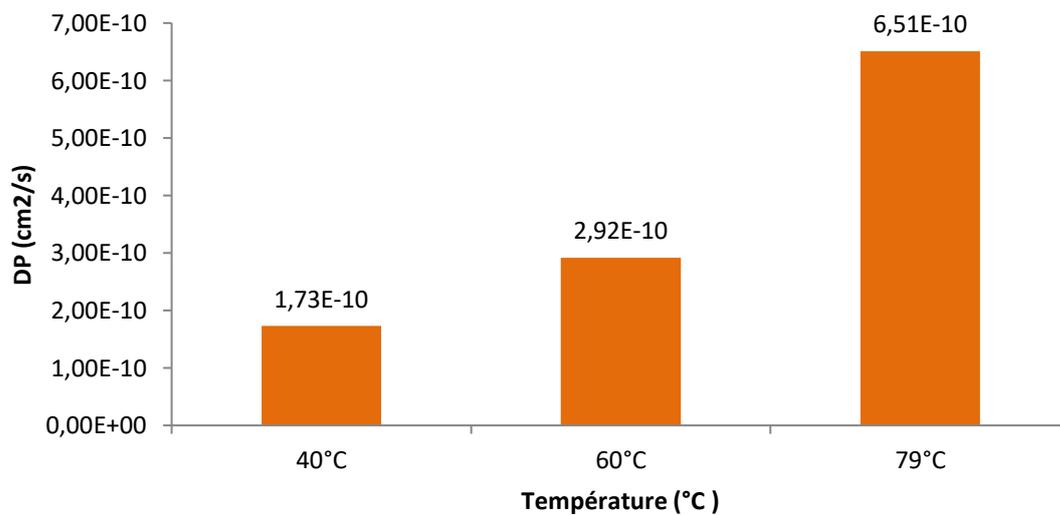
La Figure III.41 montre que la migration accélère en fonction de la température (la migration est plus importante à 79°C qu'à 40°C, et le coefficient de diffusion augmente avec l'augmentation de la température (Figure III.42) et le (tableau 8).

Le  $t_{1/2}$  décroît avec l'augmentation de la température. Ce dernier est de 6,10 heures à 40°C, 2,92 heures à 79°C (Figure. III.43, Tableau 8).

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

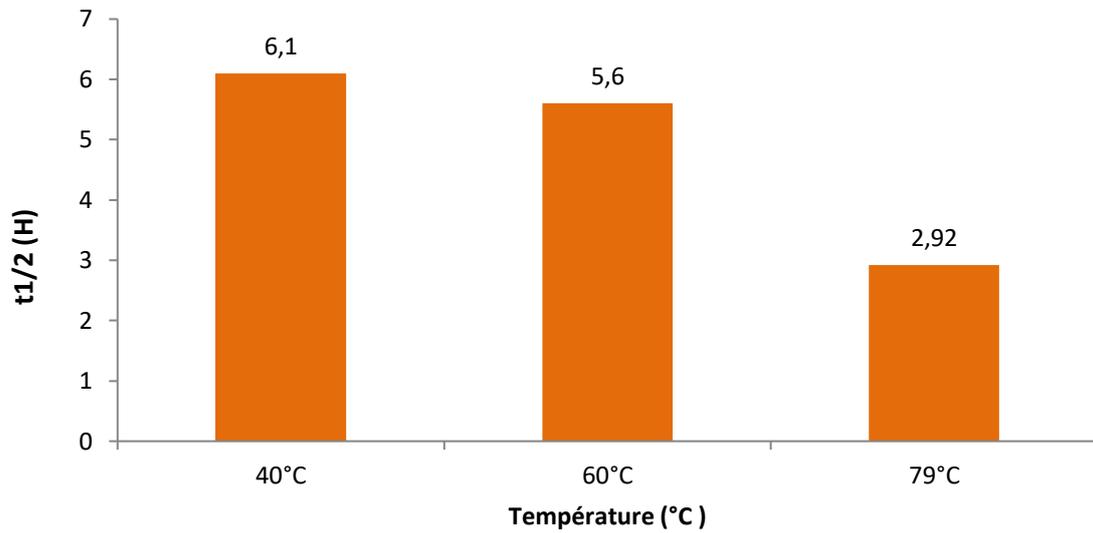
*Tableau III.8 : Évolution des paramètres de migration en fonction de la température à trois cycles de recyclage.*

Température	$D_P$ (cm <sup>2</sup> /s)	$t_{1/2}$ (H)	$D_P(R301)_{°T}/D_P(R301)_{40°C}$
40°C	1,73E-10	6,10	1
60°C	2,92E-10	5,60	1,68
79°C	6,51E-10	2,92	3,76

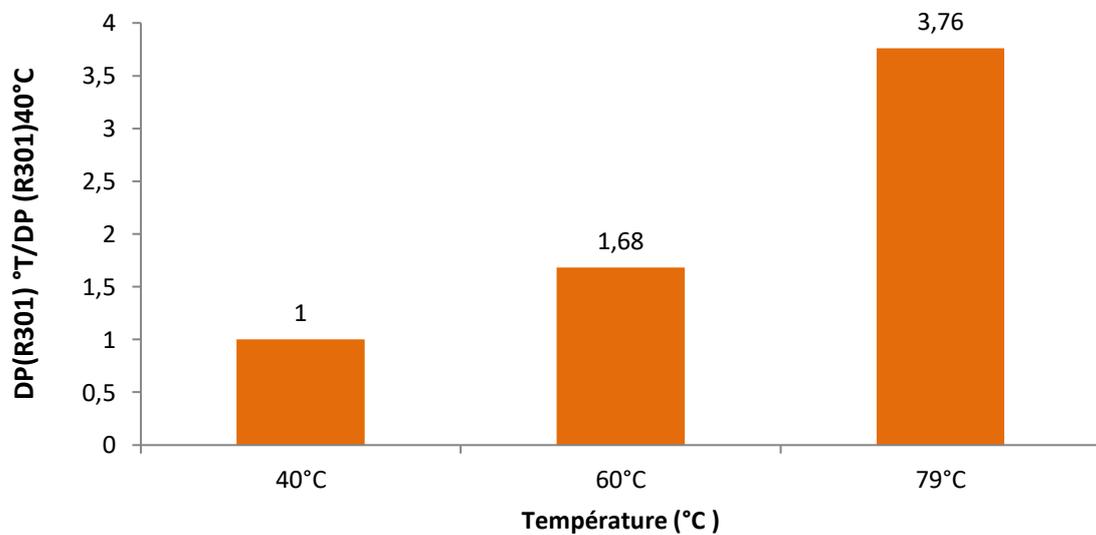


*Figure III.42 : Évolution de coefficient de diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés trois fois.*

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

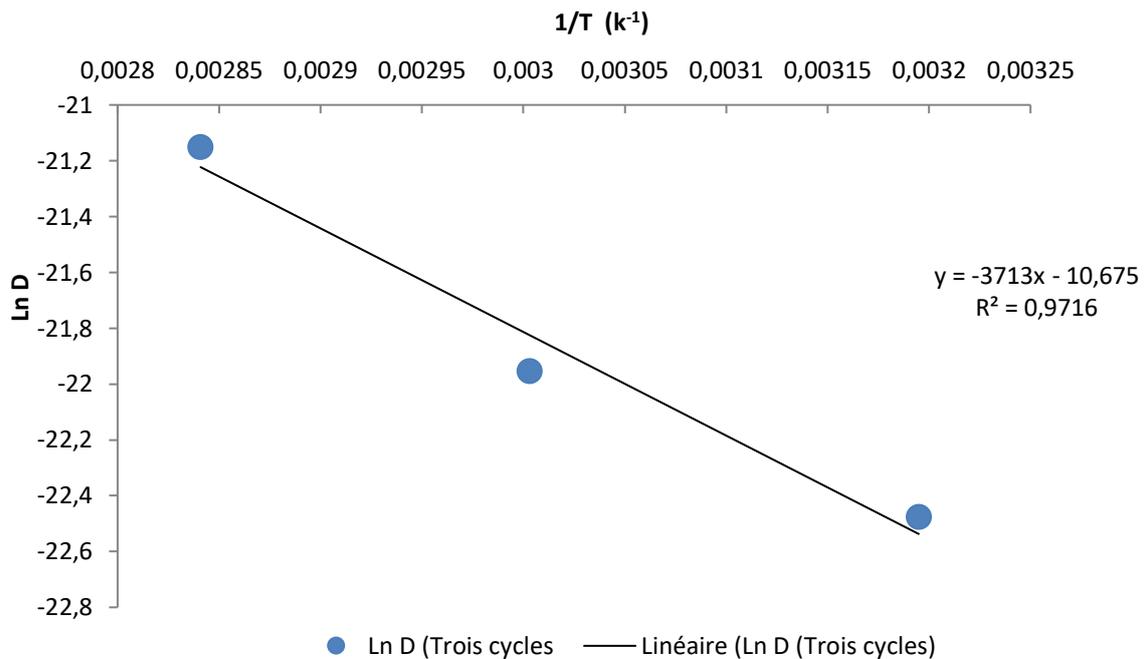


*Figure III.43 : Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction de la température de migration pour les matériaux recyclés trois fois*



*Figure III.44 : Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour trois cycles de recyclage.*

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



**Figure III.45 :** Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé trois fois.

L'exploitation des résultats de la figure III.45 permet de déterminer l'équation type Arrhénius suivante :

$$\ln D_p = 10,67 - \frac{3713}{T}$$

Les paramètres cinétiques de migration sont :

- l'énergie d'activation  $EA = 30,85 \text{ kJ/mol}$
- constante  $D_0 = 4,30.10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$
- ( $R^2 = 0,971$ ).

#### **III-5 Interprétation :**

Les résultats de l'étude et de la modélisation de la migration de l'Irganox 1076 dans le PEHD recyclé et non recyclé sont réunis et synthétisés dans le Tableau III.9

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

*Tableau III.9 : Résultats finaux de l'étude et de la modélisation de la migration de l'Irganox 1076 dans le PEHD recyclé et non recyclé*

Nombre de cycle	Zéro cycle			Un cycle			Deux cycles			Trois cycles		
	40	60	79	40	60	79	40	60	79	40	60	79
Température (°C)												
Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	5,19E-11	1,99E-10	1,45E-10	1,10E-10	2,11E-10	3,37E-10	1,29E-10	2,66E-10	4,26E-10	1,73E-10	2,92E-10	6,51E-10
T <sub>1/2</sub> (h)	32,09	9,66	12,94	9,93	8,65	5,12	6,21	6,80	3,97	6,10	5,60	2,92
Coefficient de partage	0						0			0		
Lois d'Arrhenius	$\ln D_p = 13,93 - \frac{2995}{T}$			$\ln D_p = 11,91 - \frac{3448}{T}$			$\ln D_p = 11,92 - \frac{3386}{T}$			$\ln D_p = 10,67 - \frac{3713}{T}$		

En comparant les résultats obtenus au modèle type-Arrhénius (Equation III-1), il est apparu que la température influence le coefficient de diffusion suivant ce modèle (Figure III.46). Ceci a permis de calculer les paramètres cinétiques de la migration.

Les résultats trouvés (figure III.46 et tableau III.9) révèlent que des énergies d'activation sont basses. Elles se situent entre 24,89 kJ/mol pour R001 et 30,85kJ/mol pour R301. Ceci dénote que le matériau n'a pas perdu l'essentiel de ces propriétés physiques. Au contraire, nous avons même observé une croissance de cette énergie d'activation.

La faible valeur de l'énergie d'activation se situe dans l'intervalle 24-30 kJ/mol. Cela signifie que l'Irganox 1076 migre rapidement dans le simulant D. En effet, la valeur de l'énergie d'activation calculée par l'équation semi-empirique de Piringer par exemple est de 99,97 kJ/mol alors que celle de R001 (zéro cycle).est de 24,89kJ/mol. De plus, la valeur du coefficient de partage n'est nulle  $K_{p,F}=0$  pour les quatre matériaux. Ceci signifie que la migration est totale au bout du temps expérimental et que l'affinité solvant-Irganox 1076 est plus élevée que celle de Polymère-Irganox 1076.

La température influence la migration suivant le modèle type Arrhénius dans toutes les

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

formulations. Le calcul du coefficient de diffusion et du profil de migration peut être obtenu à toute température.

Comparativement aux valeurs des vitesses de migration obtenues par le modèle semi-empirique de Limm (tableaux ...), les valeurs du coefficient de diffusion sont de même ordre de grandeur pour les températures situées entre 60°C et 79°C (tableaux ...). Au-dessous de 60°C, celles-ci sont au moins 10 fois plus faibles. Les valeurs du modèle de Limm sont donc plus adaptées à nos expériences dans la plage 60-79°C..

De même, les valeurs des vitesses de migration obtenues par le modèle semi-empirique de Piringer (tableaux III.10), sont de même ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement à 40°C. Ce modèle semble donner donc de meilleurs résultats que celui de Limm pour des températures avoisinant 40°C.

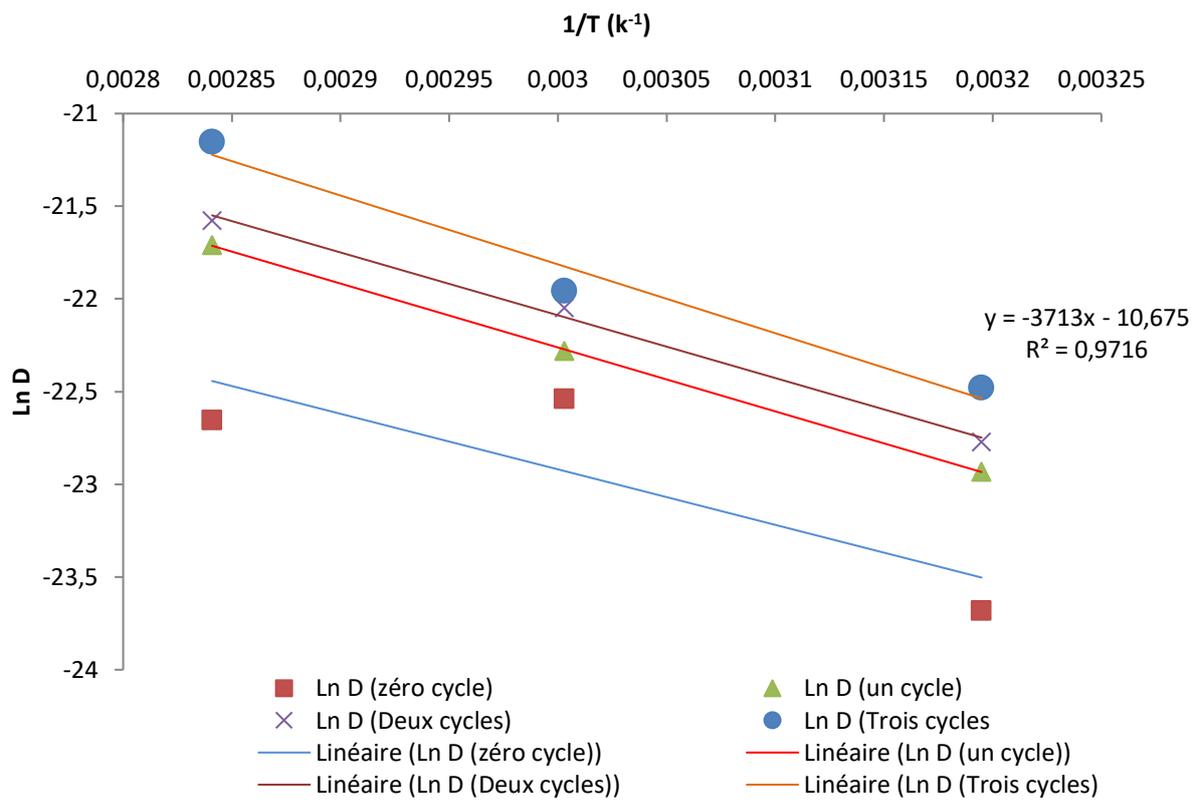
Hormis une anomalie pour le matériau non recyclé, le  $t_{1/2}$  diminue en fonction de la température. Ceci dit, plus l'agitation thermique augmente, plus la migration est rapide.

Le  $t_{1/2}$  diminue en fonction du nombre de cycle. En effet, plus le matériau est fragilisé, plus il a tendance à libérer plus d'additif.....

**Tableau III.10 :** *Évolution des paramètres des modèles de Piringer et de Limm et en fonction de la température*

	$D_p$ à 40°C (cm <sup>2</sup> /s)	$D_p$ à 60°C (cm <sup>2</sup> /s)	$D_p$ à 79°C (cm <sup>2</sup> /s)	EA (kJ/mol)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)
Modèle de Piringer	2,82E-10	2,84E-09	1,99E-08	99,79	1,39E07
Modèle de Limm	6,42E-12	9,88E-11	9,94E-10	118,38	3,74E08

### Chapitre III : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



**Figures III.46:** La comparaison le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé et non recyclé.

# Conclusion générale

## CONCLUSION GÉNÉRALE

### **Conclusion générale :**

Cette étude traite un aspect économique et environnemental important. Il s'agit du recyclage des déchets de PEHD en vue de leur réutilisation dans un large diapason de domaines notamment dans les emballages.

Expérimentalement, nous avons vérifié l'effet conjoint du nombre de cycle de recyclage et de la température sur le comportement migratoire de l'Irganox 1076, un antioxydant primaire de la classe phénolique présentant une toxicité de 6 mg/kg, présent à 1% en masse dans le PEHD. Les résultats ainsi trouvés montrent :

- La migration suit un modèle diffusionnel conforme à la seconde loi de Fick.
- La température agit sur la migration suivant un modèle de type Arrhénius.
- La migration dans le simulant D est rapide. Elle se totale après 3 à 10 jours entre 40°C et 79°C
- Le coefficient de partage est nul. L'affinité simulant D-Irganox 1076 est plus importante que l'affinité PEHD-Irganox 1076.
- La vitesse de migration croît avec le nombre de cycles de recyclage. Elle est par exemple, à 79°C, 2,32 fois plus rapides à un cycle, 2,93 plus élevée à deux cycles et 4,49 plus grande à trois cycles de recyclage par rapport au PEHD non recyclé.
- Le  $t_{1/2}$  diminue en fonction de la température et du nombre de cycle de recyclage. Pour ce dernier nous avons calculé qu'à 60°C par exemple, la migration de 50% du stabilisant est obtenue après respectivement 9,66 heures pour zéro cycle, 8,65 heures pour un cycle, 6,80 heures pour deux cycles et enfin 5,6 heures pour trois cycles.

En perspective, nous proposons la poursuite de ce travail en suivant la migration de l'additif dans le solvant en utilisant l'HPLC. Ceci afin de déterminer entre autres la concentration du stabilisant instantané dans le simulant D et l'état de toxicité de ce dernier.

De plus, nous proposons de réaliser des tests mécaniques des matériaux recyclés pour trouver une corrélation entre ces derniers et l'évolution de la vitesse de migration.

## Références bibliographiques

### **Références bibliographiques :**

- [01] M. Reyne , «Technologie des plastiques » , , Ed. hermes , Paris, 1998.
- [02] C. PENU, « Polyéthylène haute densité PE-HD » , Techniques de l'ingénieur, Ed. AfnorTechnique, AM3315, 2011.
- [03] L. FREUND, « Etude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibre naturelles, Approche expérimentale et modélisation » , thèse doctorat, Université LORRAINE, 2018.
- [04]: « Le polyéthylène », [en ligne]. Disponible sur :<http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyéthylène> (consulté le :12/02/2011))
- [05] / : « Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société ELF ATCHEM, octobre 1995.
- [06] R. DOSSOGNE, « Polyéthylène à haute densité PE-HD », traité Matériaux non métalliques, Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, A3315, 1996.
- [07] K. AFFOUETEULAISS, « Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-cote d'ivoire) », thèse, université Dakar Sénégal, 2004.
- [08] J. BOST, « Matières plastiques II, Technologie-plasturgie », Ed. Technique et documentation, Paris, 1982.
- [09] M. BOUTERFA, « Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique : effet du comptabilisant sur ce paramètre », Thèse, université de Sétif, 2011.
- [10] M. Carrega et Coll, « Matériaux Polymères », 2<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, 2007.
- [11] R. DOSSOGNE, « plastiques et composites », Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, A3000, Février 1996.
- [12] L. Douminge, « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », these, Université de La Rochelle, (France), 2010.
- [13] B. FAYOLLE, J. VERDU, « Vieillissement physique des matériaux polymères », Technique de l'Ingenieur, Ed. Afnor Technique, AM 3150, 2005.
- [14] J. Verdu, « Vieillissement Physique des Plastiques. », Techniques de l'Ingénieur, Ed. Afnor technique, traité Plastiques et Composites, A 3 150, 1990.

## Références bibliographiques

- [15] C. BACH CAMPA, « Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly (éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxiques des migrants », thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [16] W. MUELLER, JAKOB, « Oxidative resistance of high-density polyethylene, geomembranes », Polymer degradation and stability, Vol 79, 2003.
- [17] G. H. Wypych, « PVC degradation and stabilization », 2nd Edition, Ed. ChemTech Publishing, Toronto, 2008.
- [18] Zaki, O. Contribution à l'étude et la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène. Université Paris-Est 2008.
- [19] Plastics – the Facts 2020. (2020).
- [20] J.P. POTHET, « De l'emballage au packaging », Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, AG6260, 2004.
- [21] « Altérations Microbiennes. », 2021, Disponible sur : <https://www.univ-brest.fr/esiabscientifique/Alt%C3%A9rations+microbiennes>.
- [22] G.W. EHRENSTEIN, F. MONTAGNE, « Matériaux polymères : Structure, Propriétés et Application », Ed. HERMES, Paris, 2000.
- [23] M. J. KIRWAN, J.W. STRAWBRIDGE, « Plastics in food packaging », Ed. Blackwell publishing, CRC Press, Etats-Unis, 2003.
- [24] lelivrescolaire.fr
- [25] M. REYNE, « Technologie des plastiques », Ed. HERMES, Paris, 1998.
- [26] G. GUILLET, « Préviation de la conformité des matériaux d'emballage par intégration de méthodes de déformulation et de modélisation du coefficient de partage. », thèse doctorat, Institut Nationale Polytechnique de LORRAINE, 2008.
- [27] REGLEMENT (UE) No 10/2011 DE LA COMMISSION du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matières plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, Journal officiel de l'Union européenne.
- [28] L. Konkol, « Contaminants levels in recycled PET plastic », thèse, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia), 2004.
- [29] T.J. NIELSEN, I.M. JAGERSTAAD, « Flavour scalping by food packaging », Food Science and Technology, Vol. 5, 1994.
- [30] I. SEVERIN, A. M. RIQUET, M.C. CHAGNON, « Evaluation et gestion des risques-

## Références bibliographiques

Matériaux d'emballage à contact alimentaire », Cahiers de Nutrition et de Diététique, Vol 46, 2011.

[31] J. Verdu, « Traité des matières plastiques : Vieillesse chimique », Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, A3150, 1990.

[32] A. FEIGENBAUM, A.M. RIQUET, V. DUCRUET, D. Scholler, « Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach », Journal of chemical Education, Vol 70, 1993.

[33] L. SAX, « Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors », Environmental Health Perspectives, Vol 118, 2010.

[34] I. LAHLOU, « Étude de la diffusion des arômes alimentaires dans les polymères hautes barrières », thèse doctorat, université LAVAL, 2003.

[35] O. PIRINGER, « Mathematical Modelling of Chemical Migration from Food Contact Materials. In Chemical and Migration Material », Ed. N. Barnes, CRC Press, New York, 2007.

[36] P. MERCEA, « Diffusion Data for Low Molecular Weight Organic Substances in Polyethylenes, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass transport, Quality Assurance and Legislation" », Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

[37] K. HINRICHS, O. PIRINGER, « Evaluation of migration models to be used under Directive 90/128/EEC », Final report contract SMT4-CT98-7513, European Commission, Directorate General for Research, Report-EUR 20604EN, Brussels, 2002.

[38] I. SKJEVRAK, C. BREDE, I.L. STEFFENSEN, A. MIKALSEN, J. ALEXANDER, P. FJELDAL, H. Herikstad, « Non-targeted multi-component analytical surveillance of plastic food contact materials: Identification of substances not included in EU positive lists and their risk assessment », Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, Vol 22, 2005.

[39] A. FEIGENBAUM, A. M. RIQUET, V. DUCRUET, D. SCHOLLER, « Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach ». Journal of Chemical Education, Vol 70, 1993.

[40] K. S. KWAN, C.N. P. SUBRAMANIAM, T. C. Ward, « Effect of penetrant size, shape, and chemical nature on its transport through a thermoset adhesive », Esters and Polymer, Vol 44, 2003.

[41] I. SEVERIN, A.M. RIQUET, M.C. CHAGNON, « Evaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire », Cahiers de Nutrition et de Diététique, Vol 46,

## Références bibliographiques

2011.

[42] M. MOUTOUNET, « Interactions vin/emballage/environnement », thèse de doctorat, Aurélie Psychés-Bach, 2009.

[43] P.Y. PENNARUN, « Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of functional barriers », University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France), 2001.

[44] M. MURAMATSU, M. OKURA, K. KUBOYAMA, « Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer film: temperature and humidity dependence », Radiation physics and chemistry, Vol 68, 2003.

[45] K. ITO, Y. SAITO, T. YAMAMOTO, Y. UJIHIRA, K. Numura, « Correlation study between oxygen permeability and free volume of ethylene-vinyl alcohol copolymer through positronium lifetime measurement », Macromolecules, Vol 34, 2001.

[46] B. JASSE, A.M. SEUVRE, M. MATHLOUTHI, « Permeability and structure in polymeric packaging materials », In Food Packaging and Preservation, 1999.

[47] M. HEDENQVIST, U.W. GEDDE, « Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers », Progress in Polymer Science Vol 21, 1996.

[48] A. FEIGENBAUM, E. BARTHÉLÉMY, « Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson », Rapport AFSSA, 2006.

[49] O. ZAKI, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène », thèse, Université de Paris-Est, Paris (France), 2008.

[50] L. KONKOL, « Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne », these, University of Technology, Victoria (Australia), 2004.

[51] R.M. BARRER, « Nature of the diffusion process in rubber », Nature, Vol 140, 1937.

[52] A. LEUVEN, U. STÖLLMAN, « Polymer films as aroma barriers at different temperatures », Z Lebens Forsch, Vol 194, 1992.

[53] Conseil Directive 85/572/CEE fixant la liste des simulant à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, Journal officiel des Communautés européenne, L372, 1985

[54] J. Crank, The Mathematics of Diffusion. Ed. Oxford University Press, Oxford, 1975.

## Références bibliographiques

- [55] O. Piringer, Evaluation of Plastics for Food Packaging, Food Additives and Contaminants 11 (1994) 221-230.
- [56] Mathematical Models, Annex I, Food Contact Materials – Practical Guide: A practical Guide for Users of European Directives. File: Practical Guide SANCO D3/LR D, European Commission, 2003.
- [57] T. Begley, L. Castle, A. Feigenbaum, R. Franz, K. Hinrichs, T. Lickly, P. Mercea, M. Milana, A. O'Brien, S. Rebre, R. Rijk, O. Piringer, Evaluation of Migration Models that might be Used in Support of Regulations for Food-Contact Plastics. Food Additives and Contaminants, vol 22, 2005.
- [58] M. Hamdani, A. Feigenbaum, J.M. Vergnaud, Prediction of Worst Case Migration from Packaging to Food using Mathematical Models, Food Additives and Contaminants, vol 14, 1997.
- [59] M. Hedenqvist, A. Angelsok, L. Edsberg, P.T. Larsson, U.W. Gedde, Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene: Free Volume and Morphology, Polymer, vol 37, 1996.
- [60] M. HEDENQVIST, A. ANGELSOK, L. EDSBERG, P.T. LARSSON, U.W. GEDDE, « Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene: Free Volume and Morphology », Polymer, Vol 37, 1996.
- [61] M.P. Tonge, R.G. Gilbert, « Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers », Polymer, Vol 42, 2001.
- [62] T. NAYLOR, C. BOOTH, C. PRICE, « Comprehensive Polymer Science », Pergamon, Oxford, Vol 2, 1988
- [63] M. L. MILAN, « Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu », thèse de doctorat, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.
- [64] P. AMARELIS, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat, Université Paris 6, France, 2005.
- [65] M. N. ANDRES PEREZ, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008.
- [66] A. GABOUNE, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.
- [67] M.W. LERTWIMOLNUN, « Réalisation des nanocomposites polypropylène/ Argile par

## Références bibliographiques

extrusion bivis», Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (France), 2006.

[68] S. BOUCARD, « Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé demise en oeuvre dans le fondu », thèse doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.

[69] R. E. WHITE, « Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource », The Journal of Applied Ecology, Vol 36, 1999.

[70] M. J. MINET, « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », thèse, Université Paris XI, Orsay, France, 2003.

[71] S. PAVLIDOUA, C.D. PAPASPYRIDES, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », Progress in Polymer Science, Vol 33, 2008.

[72] A. ILLAIK, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL) », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.

[73] A.L. Baner, Partition Coefficients, In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

[74] A. Reynier, P. Dole, A. Feigenbaum, Additive Diffusion Coefficients in Polyolefins. II. Effect of Swelling and Temperature on the  $D=f(M)$  Correlation, Journal of Applied Polymer Science, vol 82, 2001.

[75] A.L. Baner, Partition Coefficients, In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

[76] P. Hernandez-Munoz, R. Catala, R. Gavana, Food aroma Partition Between Packaging Material and Food Simulants, Food additives and Contaminants, vol 18, 2001.

[77] D.W. Krevelen, Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical structure: Their Numerical Estimation and Prediction for Additive Group Contribution, 3<sup>rd</sup> edition. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1990.

[78] J. Bicerano, Prédiction of polymer Properties, 2<sup>nd</sup> edition. Marcel Dekker Inc, New York, 1996.

[79] E. Helmroth, R. Rijk, M. Dekker, W. Jongen, Predictive Modeling of Migration from Packaging Materials into Food Products for Regulatory Purposes, Trends in Food Science &

## Références bibliographiques

Technology, vol 13, 2002.

[80] A.E. Schouten, A. Van Der Vegt, *Plastics*. Delta Press, Overberg (The Netherlands), 1987.

[81] O. Piringer, *Evaluation of Plastics for Food Packaging, Food Additives and Contaminants*, vol 11, 1994.

[82] K. Figge, *Migration-Theorie and Praktische Beispiele. Migration bei Kunststoffverpackungen*, G.H. Hauschild, E. Springler (Eds.) Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1988.

[83] J. Koszinowski, O. Piringer, *Der Einfluß von Verteilungsvorgängen im System Packstoff/Füllgut auf die Qualität Kunststoffverpackter, Flüssiger Lebensmittel und Kosmetika*. Verpackungs-Rundschau, Technisch-wissenschaftliche Beilage, vol 40, 1989.

[84] YANGUI, AYMEN. « Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2016.

[85] X. Bataille, ENCPB, 2002.