

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 L.M.O

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

TIDADINI Ghiles

Thème

***L'effet de taux de charge sur le comportement migratoire de l'irganox 1081
dans le simulant D à partir d'un nanocomposite PEBDL/HDL***

Soutenue le 08/07/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
B.S.BOUAKAZ	MCB	Université de Bejaïa	Président
L.ZAIDI	MCB	Université de Bejaïa	Examineur
A.KERKOUR	Professeur	Université de Bejaïa	Encadrant
A.BENCHAOUI	Doctorant	Université de Bejaïa	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

*Je remercie **DIEU** le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de finir ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir lieu le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr A. KERKOUR**, je le remercie pour la qualité de son encadrement professionnel, pour sa patience et sa disponibilité durant toute la préparation de ce mémoire, sans oublier **Mr A. BENCHAOUI**, pour son aide pratique co-encadreur, et son soutien moral et ses encouragements.*

*Mes remerciements s'adressent également à **Mr H. CHERGUI**, pour ses aides et ses orientations durant toute la carrière universitaire.*

Mes vifs remerciements à mes très chers parents, mon frère et ma sœur qui ont su m'épauler pendant toute ma vie.

Enfin, je profite l'occasion à remercier aussi mes chers amis et une personne très spéciale.



- T.Ghiles -

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné à la vie,
qui s'est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite,*

*A ma
mère...*

*A mon père, qui à été mon ombre durant toutes les années
des études, qui à veillé à me donner l'aide,*

*A m'encourager et à me protéger, que dieu les gardes et
les protèges.*

A mon adorable sœur et mon frère

A tout ma famille

A mes très chers amis

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux que j'aime



T.Ghiles -

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale..... 1

Chapitre I

Les nanocomposites dans les emballages alimentaires

I.1. Définition d'un matériau composite..... 4

I.2. Constituants d'un composite polymère 4

I.2.1. Matrices 4

I.2.2. Renforts 5

I.2.3. Charges..... 7

I.2.3.1. Les nanocharges 7

I.2.3.2. Définition d'argile 7

I.3. Définition d'un polymère 9

I.3.1. Polyéthylène (PE)..... 11

I.3.1.1. Définition polyéthylène (PE) 11

I.3.1.2. Types de polyéthylène (PE) 11

I.3.1.3. Polyéthylène basse densité linéaire 12

I.4. Emballages alimentaires..... 13

I.4.1. Types d'emballages alimentaires et applications 14

I.4.2. Normes sur les emballages alimentaires 14

Chapitre II

Etude et modélisation de la migration vers les aliments et simulants d'aliments

II.1. Processus vieillissement..... 16

II.1.1. Vieillissement chimique..... 16

II.1.2. Vieillissement physique 16

II.2. Interactions emballage/aliment 17

II.2.1. Perméation 17

II.2.2. Sorption..... 18

II.2.3. Migration 18

II.3. Additifs 19

Sommaire

II.3.1. Les stabilisants	19
II.3.1.1. Les antioxydants	19
II.3.1.2. Les stabilisants UV	20
II.4. La diffusion	21
II.4.1. Loi de Fick	21
II.4.2. L'Effet de la température sur la diffusion	21
II.4.3. Les facteurs qui influencent sur la diffusion	21
II.4.4. Conditions générales d'application du modèle de migration	22
II.4.5. Le coefficient de partage	23
II.4.6. Relations semi-empiriques approchant le coefficient de diffusion	24
II.4.6.1. Approche worst-case (modèle semi-empirique de Piringer	24
II.4.6.2. Approche déterministe (modèle semi-empirique de Limm et Hollifield)	25
II.5. Spectroscopie d'absorption UV- visible	26
II.5.1. Principe	26
II.5.2. Loi d'absorption de la lumière-loi de Beer-Lambert	26

Chapitre III

Etude expérimentale

Introduction	29
III.1. Matériaux utilisés pour la préparation des films	29
III.1.1. Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)	29
III.1.2. Irganox 1081	29
III.1.3. HDL	30
III.2. Procédures expérimentales	31
III.2.1. Extrusion	31
III.2.2. Préparation des films	31
III.3. Techniques de caractérisation	33
III.3.1. La spectroscopie UV-visible	33
III.3.2. Courbe d'étalonnage	33
III.4. Protocole opératoire de l'étude de la migration du stabilisant Irganox 1081	35
III.5. Modélisation de la migration	36
III.5.1. Etude de la migration	36
III.5.2. La modélisation de la migration	37

Sommaire

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Résultats et discussions	42
IV.1.1. Etude de la migration de l'Irganox 1081 à différentes températures et à différentes teneurs en HDL.....	42
IV.1.2. Modélisation de migration de l'Irganox 1081 le PEBDL/HDL.....	53
IV.1.2.1. Modélisation de la migration conformément à la seconde loi de Fick.....	53
IV.1.2.2. Modélisation de l'effet de la température conformément modèle type-Arrhenius	58
IV.1.2.3. Validation des modèles semi-empiriques de Piringier et de Limm :	60
Conclusion Générale	63
Références bibliographiques.....	65

Liste d'abréviation

Liste d'abréviation

Abs : Absorbance.

D : Facteur de fréquence.

D₀ : Coefficient de diffusion hypothétique.

D_p : Coefficient de diffusion.

E_a : Energie d'activation.

F : Formulation.

HDL : Hydroxyde double lamillaire.

I : Longueur de la cuve.

K_{P, F} : Coefficient de partage.

LMS : Limite de migration spécifique.

M : Masse molaire.

m₀, m₁ : Masses.

P : Polymère.

PA : Polyamides

PE : polyéthylène.

PEBD : Polyéthylène base densité

PEBDL : Polyéthylène basse densité linéaire.

PEBDL(LLDPE) : Polyéthylène base densité linéaire.

PEHD : Polyéthylène haut densité.

PEMD : Polyéthylène à moyenne densité.

PER : Polyéthylène réticulé.

PERHD : Polyéthylène réticulé à haute densité.

Liste d'abréviation

PET : Polyéthylène téréphtalique.

PETBD : Polyéthylène à très basse densité.

PEUHPM : Polyéthylène à masse molaire élevée.

PMMA : Poly méthacrylate de méthyle

PP : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

R : Constante des gazes parfaits ($R=8.314 \text{ j.k}^{-1} .\text{mol}^{-1}$).

RMSE : Racine de l'erreur quadratique moyenne.

SABIC : Saudi Basic Industries Corporation.

T : Température absolue de diffusion en kelvin.

UV : Ultraviolets.

α' , $A'p$, $D0$, k : Paramètres d'ajustement.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

ϵ : Coefficient d'absorbance ($\text{mol}^{-1} . \text{cm}^{-1}$).

Liste des tableaux

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1: Exemples de types de polymères et leurs applications</i>	10
<i>Tableau I.2: Propriétés mécaniques, thermiques et physiques</i>	12
<i>Tableau I.3: Types d'emballages alimentaires et leurs applications</i>	14
<i>Tableau II.1: Différents familles d'antioxydants</i>	20
<i>Tableau II.2: Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.</i>	25
<i>Tableau II.3: Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines</i>	26
<i>Tableau III.1: Notations des différentes formulations</i>	32
<i>Tableau III.2: Etalonnage de la concentration en fonction de l'absorbance des différentes formulations analysées par UV.</i>	35
<i>Tableau III.3: Les équations semi-empiriques de Piringer et le modèle le Limm</i>	40
<i>Tableau IV.1: Migrations maximales obtenues après 600 minutes dans le simulant D.</i>	44
<i>Tableau IV.2: Migrations maximales obtenues après 180 minutes dans le simulant D.</i>	47
<i>Tableau IV.3: Migrations maximales obtenues après 90 minutes dans le simulant D.</i>	50
<i>Tableau IV.4: Évolution des paramètres diffusionnels (coefficient de diffusion, coefficient de départage) en fonction de la température et de la charge.</i>	57
<i>Tableau IV.5: Modèle type-Arrhenius de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la teneur en charge de HDL.</i>	59
<i>Tableau IV.6: Évolution des paramètres des modèles de Piringer et de Limm en fonction de la température expérimentale utilisée.</i>	60

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Composition d'un matériau composite.....	4
Figure I.2 : Fibres d'une matrice.	4
Figure I.3 : Différentes familles de matrice	5
Figure I.4 : Différentes familles du renfort	6
Figure I.5 : Représentation schématique des feuillets d'une argile.	8
Figure I.6 : Argile phylliteuse.....	8
Figure I.7 : Argile fibreuse	9
Figure I.8 : Représentatif du polyéthylène	10
Figure I.9 : Structure du polyéthylène	11
Figure II.1 : Matériaux d'emballage au contact des denrées alimentaires et transferts physico-chimiques (cas des polymères).....	17
Figure II.2 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible	27
Figure III.1 : Structure chimique de l'Irganox 1081.....	29
Figure III.2 : Les différents domaines d'application des HDLs.....	30
Figure III.3 : Micro Compounder DSM, Modèle 2005.....	31
Figure III.4 : Schématisation des différentes étapes de la partie expérimentale.	32
Figure III.5 : La spectroscopie UV-visible.....	33
Figure III.6 : Evolution de l'absorbances à 294 nm en UV en fonction de la teneur en Irganox 1081 dans la formulation à 5% en HDL.....	34
Figure III.7 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1081 dans la formulation à 5% en HDL (F051) obtenue par UV.....	34
Figure III.8 : Préparation d'un essai de migration dans le simulant D	36
Figure III.9 : Organigramme de déroulement du programme.....	39
Figure IV.1 : Évolution en fonction du temps de la migration de l'Irganox 1081 dans la simulant D à T=45°C, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051	43
Figure IV.2 : Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 45°C dans les formulations a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.....	44
Figure IV.3 : Évolution en fonction du temps de la migration de l'Irganox 1081 dans la simulant D à T= 60°C, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.	46
Figure IV.4 : Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 60°C dans les formulations a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.....	47

Liste des figures

<i>Figure IV.5 : Évolution en fonction du temps de la migration de l'Irganox 1081 dans la simulant D à T= 75°C, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.</i>	<i>49</i>
<i>Figure IV.6 : Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 75°C dans les formulations a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.</i>	<i>50</i>
<i>Figure IV.7 : L'évolution de la migration au niveau de chacune des quatre formations F001, F011, F031 et F051.</i>	<i>52</i>
<i>Figure IV.8 : Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Irganox 1081 à partir des films de PEBDL à 45°C à différentes teneurs en HDL en fonction du temps... </i>	<i>54</i>
<i>Figure IV.9 : Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Irganox 1081 à partir des films de PEBDL à 60°C à différentes teneurs en HDL en fonction du temps... </i>	<i>55</i>
<i>Figure IV.10 : Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Irganox 1081 à partir des films de PEBDL à 75°C à différentes teneurs en HDL en fonction du temps... </i>	<i>56</i>
<i>Figure IV.11 : Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le matériau PEBDL dans les différentes formulations F001, F011, F031 et F051.</i>	<i>59</i>
<i>Figure IV.12 : Valeurs de modèles semi-empiriques dans la zone de température étudié : 45°C à 75°C.</i>	<i>61</i>
<i>Figure IV.13 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le matériau PEBDL/HDL.</i>	<i>61</i>

Introduction Générale

Introduction Générale

Les emballages occupent une place centrale dans notre vie quotidienne, jouant un rôle essentiel dans la protection, la préservation et la présentation des produits que nous consommons. En 2019, la production française de produits d'emballage s'est élevée à 18,3 milliards d'euros [1]. Dans le domaine des emballages alimentaires, cette fonction revêt une importance particulière, car elle concerne directement la sécurité et la qualité des aliments que nous ingérons.

Les emballages alimentaires remplissent plusieurs fonctions clés, notamment la protection contre les dommages physiques, la contamination microbiologique et la détérioration chimique. Ils contribuent également à prolonger la durée de conservation des aliments, à faciliter leur transport et leur manipulation, et à fournir des informations essentielles aux consommateurs, telles que la date de péremption et les instructions de préparation.

Au fil du temps, les emballages alimentaires ont évolué pour répondre aux besoins changeants des consommateurs et de l'industrie alimentaire, ex : la consommation de plastique par personne en Algérie a augmenté de 10 kg en 2007 à 23 kg en 2017[2]. Des matériaux innovants, des technologies de fabrication avancées et des normes réglementaires strictes ont contribué à améliorer la sécurité, la durabilité et l'efficacité des emballages alimentaires[3].

Cependant, malgré ces avancées, des défis persistent, notamment en ce qui concerne la migration des substances chimiques des emballages vers les aliments. Des composés tels que les additifs, les plastifiants et les résidus de matériaux d'emballage peuvent migrer et contaminer les aliments, posant des risques potentiels pour la santé humaine.

Dans ce contexte, la recherche sur les emballages alimentaires vise à comprendre et à atténuer ces risques tout en continuant à innover pour répondre aux besoins changeants des consommateurs et de l'industrie. Cette étude se concentre spécifiquement sur l'effet du taux de charge Hydroxyde Double Lamillaire (HDL) sur le comportement migratoire de l'Irganox 1081 dans le simulant D à partir de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), contribuant ainsi à enrichir notre compréhension de ces phénomènes complexes et à développer des solutions plus sûres et plus durables.

Introduction Générale

Pour mener à terme cette étude, nous avons divisé ce mémoire en quatre chapitres :

- **Le premier chapitre** : est consacré aux généralités sur les nanocomposites dans les emballages alimentaires.
- **Le deuxième chapitre** : porte sur les fondements théoriques du phénomène de migration vers les aliments et stimulants d'aliments ainsi que sa modélisation.
- **Le troisième chapitre** : présente l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEBDL, Irganox 1081 et l'HDL), les conditions d'analyse, les modes opératoires utilisés.
- **Le quatrième chapitre** : révèle les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.

Enfin, la conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Les nanocomposites dans les emballages alimentaires

I.1. Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes (**Figure I.1**) se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément [1].

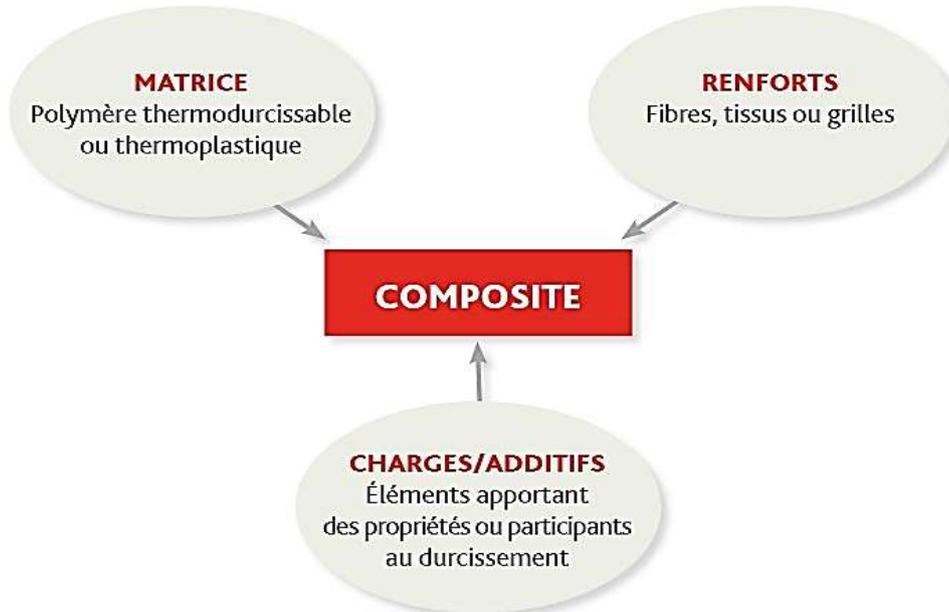


Figure I.1 : Composition d'un matériau composite [4].

I.2. Constituants d'un composite polymère

I.2.1. Matrices

La matrice est l'élément qui lie et maintient les fibres. Elle répartie les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des fibres [5].



Figure I.2 : Fibres d'une matrice.

Les matrices polymères thermoplastiques peuvent se présenter sous différentes formes (Figure I.3) :

- Granulés,
- Filament,
- Poudre,
- Plaque.

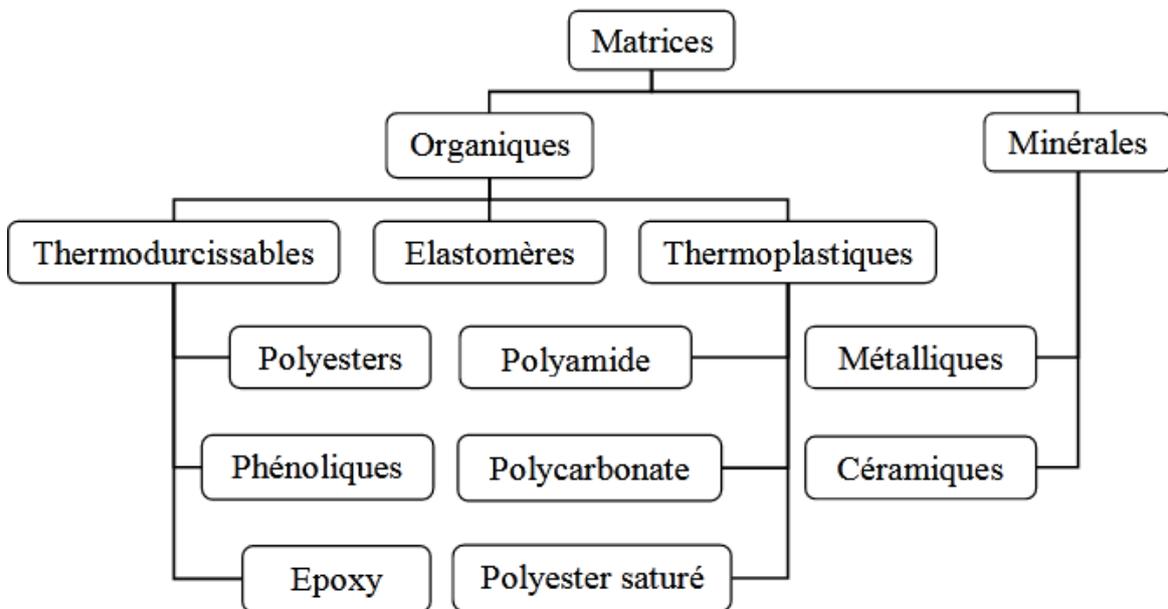


Figure I.3 : Différentes familles de matrice [5].

De densité relativement faible, les matrices se ramollissent sous l'effet de la chaleur et deviennent malléables à chaud. Lors du refroidissement, le polymère durcit et se fige permettant ainsi au renfort de conserver sa forme. Cette transformation est totalement réversible et ne génère aucune chaleur intrinsèque [5].

I.2.2. Renforts

Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques) [6].

Les renforts les plus utilisés se présentent sous forme de fibres ou formes dérivées et constituent une fraction volumique du matériau composite généralement comprise entre 0,3 et 0,7. [7]. La figure I.4 montre les différentes familles du renfort [8].

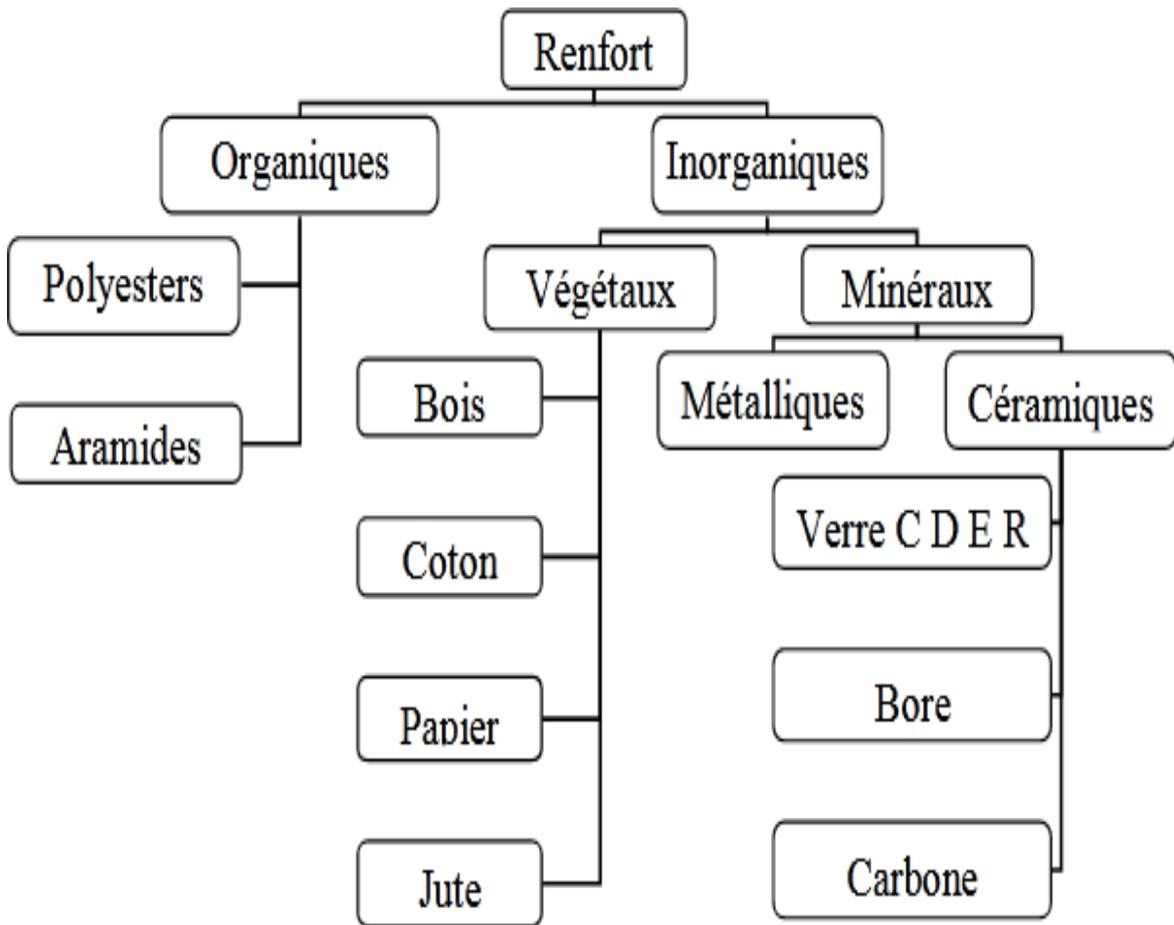


Figure I.4 : Différentes familles du renfort [8].

Les renforts fibres se présentent sous diverses formes commerciales [8] :

- **Sous forme de roving (fils, mèches, etc.)** : le roving est un assemblage de fils de bases parallèles groupés sans torsion.
- **Sous forme de tissus (tissus taffetas, toiles, serge, etc.)** : le tissu est formé par l'entrecroisement perpendiculaire des roving. Les tissus de roving peuvent peser jusqu'à 800 g/m².
- **Sous forme de mat (a fil coupé, à fil continu)** : Le mat est un matelas de fils coupés ou continu à ensimage plastique, aggloméré par un liant à solubilité rapide ou lente dans la résine.

I.2.3. Charges

L'objet de la charge renforçant est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine, ou diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines. En général, ces charges sont des microbilles ou des particules (poudre) [9], [10].

Les principales charges utilisées sont :

- Des microbilles en verre, en carbone, en époxyde, en phénolique, en polystyrène, etc.
- Des poudres ou paillettes métalliques en cuivre, en fer, en aluminium, etc.
- Des particules de carbone (noir de carbone).

I.2.3.1. Les nanocharges

Les nanocharges ont l'avantage de fournir une grande surface d'échange avec la matrice lorsque la dispersion est optimale. Par conséquent, on peut s'attendre à différentes améliorations du comportement physique des polymères, même à des faibles taux de charges.

Une augmentation de la tenue thermique des nano-composites est également constatée grâce à la diminution de la mobilité des chaînes des polymères en interaction avec la surface des nanocharges. Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion de gaz [11].

L'utilisation des particules d'argile comme nanocharges de 2% à 6% en poids suffit pour améliorer les propriétés barrières de la matrice, sa résistance thermique, son aptitude à la coloration, sa stabilité dimensionnelle et dans une certaine mesure ses propriétés mécaniques, sans pour autant changer de beaucoup sa transparence et sa densité [12].

I.2.3.2. Définition d'argile

L'argile est une roche plastique, imperméable, façonnable et résistante quand elle est imbibée d'eau. Elle est d'origine sédimentaire ou volcanique. Les argiles constituent un groupe d'aluminosilicates hydratés formés par l'altération de roches feldspathiques comme le granite. Le degré de pureté des argiles varie dans les plus larges limites, depuis l'aluminium pratiquement pur jusqu'aux marnes argileuses et à la terre glaise en passant par les argiles riches en oxydes de silicium SiO_2 , en oxyde de calcium et en alcalins [13].

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets, le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, etc.). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres **Figure I.5** constitutifs des argiles [14].

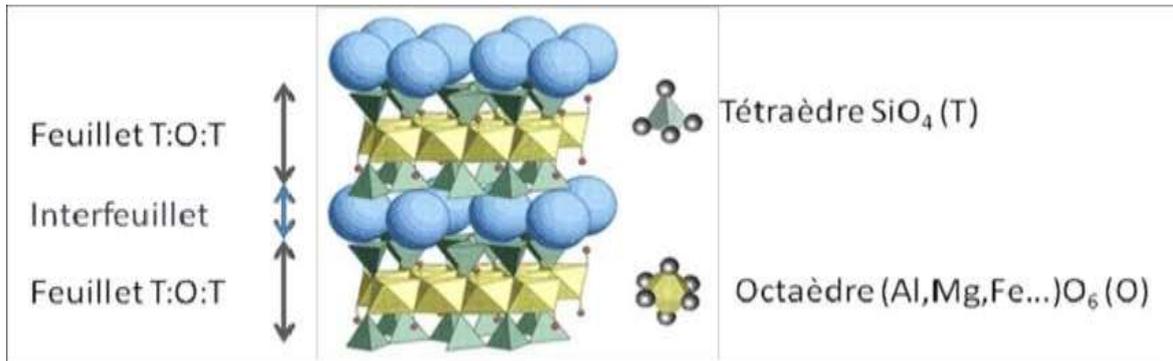


Figure I.5 : Représentation schématique des feuillets d'une argile.

Deux grandes classes d'argiles sont définies :

- **Les argiles phylliteuses** : Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets. (**Figure I.6**)



Figure I.6 : Argile phylliteuse

– **Les argiles fibreuses** : Sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents [15]. **Figure I.7**

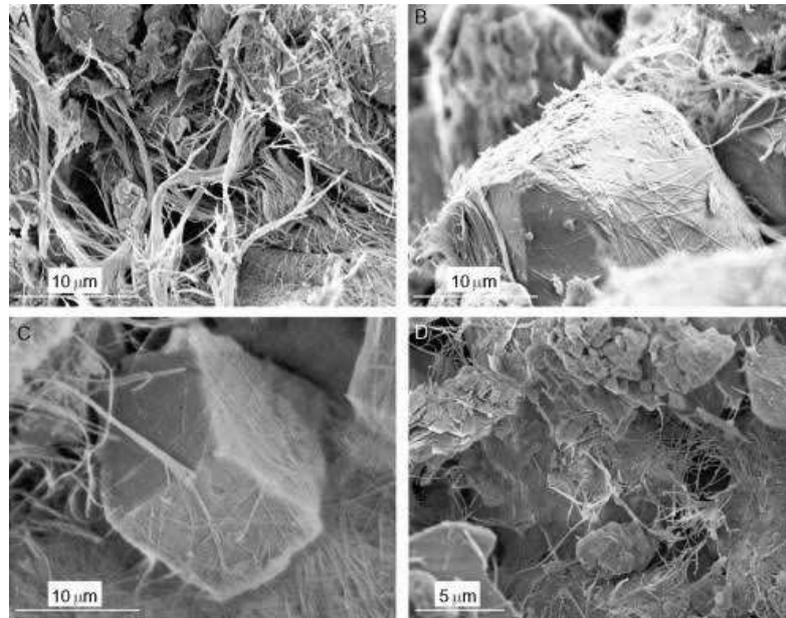


Figure I.7 : Argile fibreuse

I.3. Définition d'un polymère

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties », poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids molaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Ainsi cette grosse molécule est appelée macromolécule [16].

Les polymères peuvent être d'origine biologique comme par exemple, protéines, cellulose, ADN, et ARN, ou d'origine synthétique comme par exemple, polyéthylène, polystyrène, nylon, et polyester.

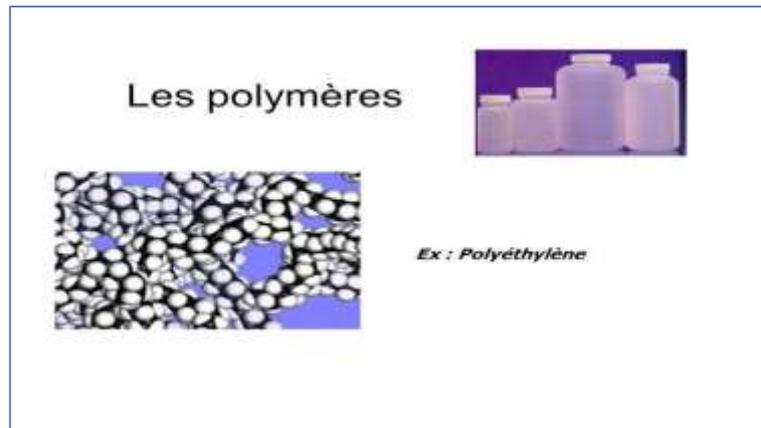


Figure I.8 : Représentatif du polyéthylène

Tableau I.1: Exemples de types de polymères et leurs applications

Monomère	Code	Polymère	Exemples d'application
Éthène $H_2C=CH_2$	 LDPE HDPE	polyéthylène $\left(\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ -C & -C- \\ & \\ H & H \end{array} \right)_n$	Film d'emballage
Styrene 	 PS	Polystyrène 	
Chlorure de vinyle 	 PVC	Polychlorure de vinyle	
Propène 	 PP	Polypropylène	

I.3.1. Polyéthylène (PE)

I.3.1.1. Définition polyéthylène (PE)

Le polyéthylène est une résine synthétique légère et polyvalente, constituée de nombreux groupes éthyle $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ reliés bout à bout ou en chaînes ramifiées. C'est un polymère thermoplastique qui peut être facilement moulé et résistant à d'autres produits chimiques. Il peut être ramolli et durci à plusieurs reprises par chauffage et refroidissement[17].

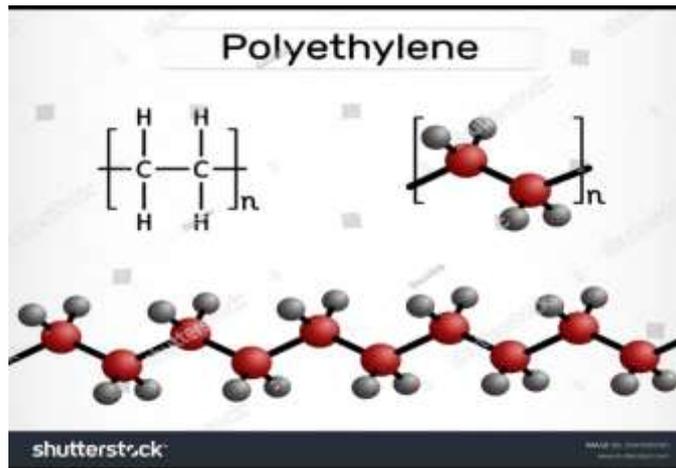


Figure I.9 : Structure du polyéthylène

I.3.1.2. Types de polyéthylène (PE)

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 :

- PEBD, polyéthylène basse densité
- PEBDL, polyéthylène basse densité linéaire
- PEHD, polyéthylène haute densité
- PEUHPM, polyéthylène à masse molaire élevée
- PER, polyéthylène réticulé
- PERHD, polyéthylène réticulé à haute densité
- PEMD, polyéthylène à moyenne densité
- PETBD, polyéthylène à très basse densité [18].

I.3.1.3. Polyéthylène basse densité linéaire

Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL ou LLDPE) est un type de polyéthylène qui a une structure linéaire avec des ramifications courtes. Cela lui confère une meilleure résistance à la traction et aux impacts. Il sert à la fabrication de films plastiques par soufflage de gaines dans l'industrie de l'emballage.

A. Les propriétés PEBDL

Les propriétés de PEBDL sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau I.2: Propriétés mécaniques, thermiques et physiques [19].

Propriétés	Unité	PEBDL
Mécaniques		
Contrainte à la rupture	MPa	9-12
Déformation à la rupture	%	300-600
Module d'élasticité	MPa	200-300
Thermiques		
Température de fusion	°C	110-125
Transition vitreuse (Tg)	°C	-110
Physiques		
Densité	Kg/cm ³	0,915-0,940
Température de fusion	°C	190-240

B. Avantages et Inconvénients de PEBDL

- **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 [20].

- **Inconvénients :**

- Sensibilité aux UV en présence d’oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [20].

C. Domaines d’application du PEBDL

Le PEBDL est, du fait de leur souplesse, utilisé dans la fabrication des produits « Souples » comme :

- Les films adhésifs ;
- Les films agricoles ;
- Les sachets ;
- Les sacs poubelle ;
- Les jouets ;
- Les tuyaux ;
- Les bouteilles souples (ketchup, moutarde, etc.) ;
- Les pièces automobiles. [21].

I.4. Emballages alimentaires

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 [22].

Les emballages alimentaires ont plusieurs fonctions :

- Faciliter le transport (distribution) ;
- Protéger le produit durant le transport (protection) ;
- Prolonger la durée de vie du produit (conservation) ;
- Communiquer de l’information aux consommateurs (marketing) ;
- Faciliter la préparation du produit (praticité) [22].

I.4.1. Types d'emballages alimentaires et applications

Les différents types d'emballages alimentaires ainsi que leurs applications sont révélés dans le **Tableau I.3** :

Tableau I.3: Types d'emballages alimentaires et leurs applications [23].

Types d'emballage	Applications
Plastiques	Emballage souple, rigide, films, bouteilles, pots
Papier	Sacs, boîtes, cartons, emballages composites
Métal	Boîtes de conserve, canettes, barquettes aluminium
Verre	Bouteilles, bocaux, pots
Bioplastiques	Emballage biodégradable/compostable
Matériaux actifs	Emballage avec agents antimicrobiens ou antioxydants

I.4.2. Normes sur les emballages alimentaires

L'emballage alimentaire est soumis à des normes et réglementations pour garantir la sécurité des consommateurs et la qualité des produits. Voici quelques points essentiels à connaître:

- Protection contre la contamination : Les emballages doivent protéger les aliments contre toute contamination physique, chimique et microbienne.
- Étiquetage correct : Les informations sur les aliments (ingrédients, allergènes, date de péremption, etc.) doivent être correctement étiquetées sur l'emballage.
- Absence de tromperie : L'emballage ne doit pas induire le consommateur en erreur quant à la nature du produit.
- Adaptation à l'usage : L'emballage doit être adapté à l'usage auquel il est destiné (par exemple, résistant à l'humidité pour les produits frais).

Chapitre II

*Etude et modélisation de la
migration vers les aliments et
simulants d'aliments*

II.1. Processus vieillissement

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence. C'est un changement qui modifie les propriétés physicochimiques du matériau au cours du temps, et qui affecte de façon négative le comportement de ce dernier, ce qui peut finalement le rendre dangereux lors de son utilisation [24].

Le vieillissement peut être chimique ou physique. Il dépend de l'environnement et des conditions d'utilisation.

II.1.1. Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent[25].

Les différents types de vieillissement chimiques sont :

A. Vieillissement thermochimique

Il correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo-oxydation)[26].

B. Vieillissement photochimique

C'est un vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon [27].

C. Le vieillissement hydrolytique

C'est un processus de dégradation des matériaux polymères causé par l'interaction avec l'eau. Il implique des modifications de la structure chimique des macromolécules dues à l'hydrolyse, ce qui peut entraîner une perte des propriétés mécaniques à long terme [28].

II.1.2. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse et les phénomènes de surface [29].

II.2. 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 [30].

Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment :

- La perméation,
- La sorption
- La migration.

Ces trois types de phénomènes sont éclaircis dans la **figure II.1** :

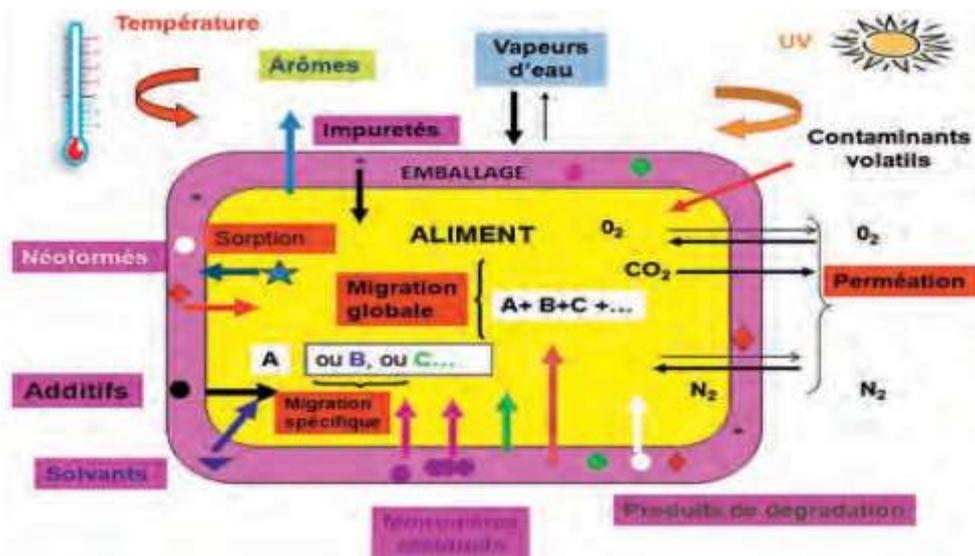


Figure II.1 : Matériaux d'emballage au contact des denrées alimentaires et transferts physico-chimiques (cas des polymères)

II.2.1. Perméation

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

substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [31], [32], [33].

II.2.2. 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. 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 [33].

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) [31]. 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 [34].

II.2.3. Migration

La fabrication des matériaux thermoplastiques requiert l'emploi de nombreux additifs. Le choix des additifs est lié directement à leur paramètre de solubilité vis-à-vis du polymère choisi. Ces additifs ont tendance à diffuser hors de l'emballage et à se retrouver dans le produit [35].

La migration est le transfert des produits constituant l'emballage thermoplastique vers le produit conditionné [36].

La réglementation envisage deux notions de migration :

- **La migration globale** : qui n'évalue que la masse globale de migrants perdus par l'emballage, sans distinguer la nature et la spécificité de ces migrants.
- **Les migrations spécifiques** : qui, au contraire, s'efforcent de qualifier et d'identifier chacun de ces éléments. La réglementation européenne a fixé une limite de migration spécifique (LMS) concernant les migrants de façon individuelle et basée sur des critères toxicologiques [37].

II.3. Additifs

Les additifs sont nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice et de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés.

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et interviennent comme :

- Lubrifiants et agents de démoulage.
- Pigments et colorants.
- Agents anti-retraits.
- Stabilisants.
- Accélérateur.
- Catalyseur [38].

II.3.1. Les stabilisants

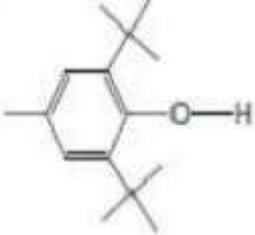
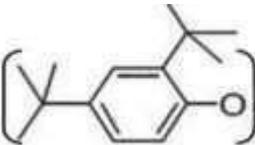
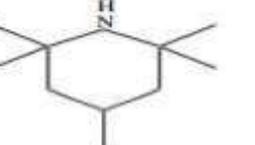
Leur fonction est d'empêcher ou de retarder les dégradations par oxydation de la structure chimique du polymère. Cette oxydation peut se produire pendant la mise en œuvre ou l'usage du matériau plastique. Les stabilisants permettent d'inhiber, réduire ou/et modifier la formation de ces radicaux afin d'augmenter la durée de vie du polymère [39].

Il existe deux principaux types de stabilisants :

II.3.1.1. Les antioxydants

Les antioxydants sont ajoutés pour freiner les réactions d'oxydation lors de l'extrusion, la mise en forme et de l'utilisation de la matière plastique. Ils sont normalement ajoutés jusqu'à une quantité de 2% en masse avant la mise en œuvre du polymère. Il existe différents types d'antioxydants destinés aux matières plastiques selon le mécanisme utilisé pour inhiber l'oxydation : des donneurs d'hydrogène, des piègeurs de radicaux libres et des composés facilitant la décomposition de groupements hydroperoxydés. Les antioxydants phénoliques appartiennent au groupe des donneurs d'hydrogène et ils sont les plus utilisés pour la stabilisation des polymères [40].

Tableau II.1: Différents familles d'antioxydants [41].

Antioxydants				
Famille	Fonction chimique	Nom commercial	M (g/mol)	T _F (°C)
Phénols encombrés		BHT Irganox	220	70
		Irganox 1076	531	50
		Irganox 1081	358	85
		Irganox 1010	1177	115
		Irganox 1035	643	63-78
Phosphites organiques		Irgafos 168	646	182
Composés Organosoufres		DLTDP (R=C ₁₂ H ₂₅) (*)	514	42
		DSTDP (R=C ₁₈ H ₃₇) (*)	683	65
Amines en encombrés (HALS)		Tinuvin	315	140
		Chimassorb 944	2000 à 3000	11-135
		Chimassorb 81	326	48

II.3.1.2. Les stabilisants UV

La cause principale de la dégradation par photo-oxydation des matériaux plastiques est la présence d'impuretés ou de groupements chromophores dans le polymère. Le mécanisme de protection des stabilisants UV est basé sur l'absorption de la radiation UV dangereuse et ensuite sa dissipation par exemple sous forme de chaleur. Les stabilisants UV les plus communs sont les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxyphenylbenzotriazoles et des composés organiques à base de nickel et des amines [40].

II.4. La diffusion

II.4.1. Loi de Fick

La diffusion se déroulant dans une seule direction, x perpendiculaire à la surface d'un polymère fini sans réaction chimique ni changement dans la matrice du polymère est gouvernée par la seconde loi de Fick (équation II.1)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (\text{II.1})$$

Où :

D_p : Le coefficient de diffusion de l'additif à travers le polymère,

t : Le temps de diffusion,

x : La direction de la diffusion de l'additif dans le film

C : La concentration de l'additif dans le film polymère.

II.4.2. L'Effet de la température sur la diffusion

L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par contre, d'après les innombrables travaux en particulier [42], est régit par une équation II.2 type Arrhenius:

$$D_p = D_0 \cdot \exp(E_a/RT) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

D_0 : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

E_a : Énergie d'activation de diffusion (J mol^{-1}).

R : Constante du gaz ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T : la température (K).

Les valeurs de D_0 et E_a peuvent être obtenues par extraction des données expérimentales.

II.4.3. Les facteurs qui influencent sur la diffusion

Les facteurs qui influencent la diffusion dans les nanocomposites peuvent inclure la structure et la dynamique de la couche interfaciale, la taille et la forme des nanoparticules, ainsi que la chimie de surface. Voici quelques points clés:

- La taille et la forme des nanoparticules peuvent affecter la diffusion en modifiant le comportement de diffusion, la stabilité thermique et les caractéristiques mécaniques ou rhéologiques.
- La chimie de surface des nanoparticules peut également influencer les propriétés des nanocomposites.
- Les défauts et les cavités dans les nanocomposites jouent un rôle dans la diffusivité relative des gaz [44].

II.4.4. Conditions générales d'application du modèle de migration

Les conditions générales d'application du modèle de migration de l'additif du polymère (P) vers un aliment liquide ou son simulant (F), en plus de celles mentionnées ci-dessus applicable à sa diffusion au sein du polymère, 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).
- L'aliment en contact (ou son simulant) (F), présente un volume fini (V_F).
- Le migrant est distribué homogènement dans le polymère (P).
- 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).
- 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.
- 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.
- Il existe un partage à l'interface entre le polymère (P) et l'aliment (ou son simulant) (F)

La solution, dans les conditions mentionnées ci-dessus, a été développée par J. Crank [45] pour un polymère en contact avec un aliment fini :

$$\frac{m_{f,t}}{m_{p,0}} = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \cdot \left[\sum_{qn=1}^{\infty} \frac{1 \cdot \alpha \cdot (1+\alpha)}{1+\alpha+(\alpha \cdot qn)} \exp\left(-\frac{qn^2 \cdot Dp \cdot t}{d_p^2}\right) \right] \quad (\text{II.3})$$

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)

Dp : Coefficient de diffusion du migrant dans le polymère (P) ; (cm^2 /s)

t : Temps de migration ; (s)

dp : Epaisseur du polymère (P) ; (cm)

qn : Racine positive non nulle

$$tg \ qn = -\alpha \cdot qn \quad (\text{II.4})$$

$$\alpha = \frac{1}{kp,f} \cdot \frac{Vp}{Vf} \quad (\text{II.5})$$

$$K_{p,f} = \frac{Cp,\infty}{Cf,\infty} \cdot \frac{\rho p}{\rho f} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$K_{P,f}$: Coefficient de partage du migrant entre le polymère(P) et l'aliment (ou son simulant) (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 son simulant) (P) ;(mg /kg).

V_p : Volume du polymère (P) ; (cm^3).

V_F : Volume de l'aliment (F) ; (cm^3)

ρ_P : Masse volumique du polymère ; (g/cm^3).

ρ_F : Masse volumique de l'aliment;(g/ cm^3)

II.4.5. Le coefficient de partage

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 (Cp) et dans l'aliment (Cf), montré par (l'équation II.6) [46] :

$$K_{p,f} = \frac{Cp,\infty}{Cf,\infty} \cdot \frac{\rho p}{\rho f} \quad (\text{II.6})$$

II.4.6. Relations semi-empiriques approchant le coefficient de diffusion

La valeur du coefficient de diffusion peut être estimée en utilisant des relations semi-empiriques. Celle-ci sont fonction de la masse molaire de l'additif et de la température et de la nature du polymère.

II.4.6.1. Approche worst-case (modèle semi-empirique de Piringer)

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 expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ses collaborateurs [47], [48], [49], [50] qui ont développé un modèle pour trouver 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". 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 [51] et K. Hinrichs et coll [52]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

$$D_p = 10^4 \exp \left[A'_p - 0,1351 M^{\frac{2}{3}} + 0,003 M^{-\frac{\tau+10454}{T}} \right] \quad (\text{II.7})$$

Où :

A'_p et τ : Paramètres spécifiques pour chaque polymère.

M : masse molaire de l'additif.

T : température.

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.2**). 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 τ (**Tableau II.2**) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [50], [51].

Tableau II.2: Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.

Polymère	A'p	r (K)
Polyéthylène basse densité et basse densité linéaire ; PEBD, PEBDL	11,5	0
Polyéthylène haute densité; PEHD	14,5	1577
Polypropylène; PP (homo et Aléatoire)	13,1	1577
Polypropylène; PP (caoutchouc)	11,5	0
Polystyrène; PS	0,0	0

II.4.6.2. Approche déterministe (modèle semi-empirique de Limm et Hollifield)

W. Limm et H. Hollifield [51] ont dirigé 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 (l'équation II.8) :

$$D_p = D_0 \exp \left[\alpha' M^{\frac{1}{2}} - \frac{K M^{\frac{1}{3}}}{T} \right] \quad (\text{II.8})$$

Avec :

M : La masse molaire ; (g/mol).

T : La température ; (K).

D_0 , α' et K : paramètres d'ajustement

Les paramètres D_0 , α' et K sont spécifiques pour chaque polymère (Tableau II.3). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Ir-10, Ir-76 et Ir-81 à partir de PP, PEHD et PEBD vers l'huile de maïs [52]. Ce modèle a été testé pour un large nombre [53] de coefficients de diffusions trouvés dans la littérature. En général, il donne une prédiction variante 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 [54].

Tableau II.3: Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines[54].

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

II.5. Spectroscopie d'absorption UV- visible

La spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée, plus rapide et plus performante. C'est une technique très efficace en analyse quantitative pour l'analyse d'éléments majeurs ou en traces.

II.5.1. Principe

Le spectrophotomètre UV-visible permet la mesure de la quantité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde de bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. L'absorbance de la lumière fait passer des électrons d'un niveau d'énergie plus bas, état stable à un niveau d'énergie plus élevé à l'état excité.

II.5.2. Loi d'absorption de la lumière-loi de Beer-Lambert

Dans le spectrophotomètre, l'échantillon est traversé par un faisceau lumineux et un détecteur mesure, pour chaque longueur d'onde, l'intensité avant et après absorption (**I0** et **I1**). C'est une spectroscopie quantitative, qui est régie par la loi de Beer-Lambert (**équation II.9**), [55] :

$$A = \log I/I_0 = \varepsilon.l.C \quad \text{(II.9)}$$

Avec :

A : absorbance

ε : Coefficient d'absorbance ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

l : longueur de la cuve en cm

C : concentration molaire. L^{-1}

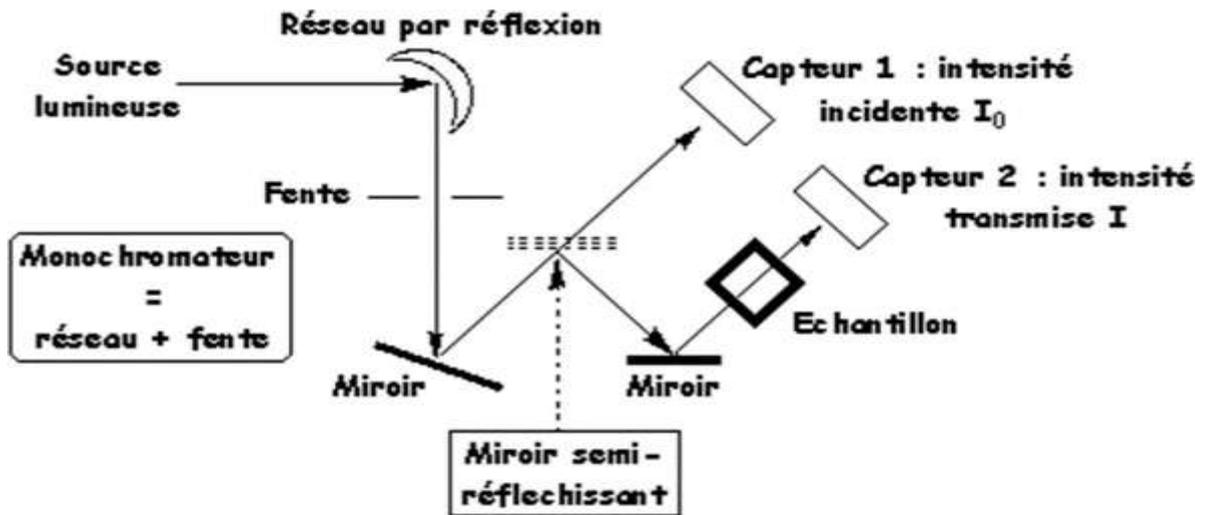


Figure II.2 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible

Chapitre III
Etude expérimentale

Introduction

Ce chapitre est consacré à la représentation des protocoles expérimentaux suivis, des matériaux utilisés pour la préparation des films, des conditions de mise en œuvre ainsi que la technique d'analyse suivie. De plus, une présentation détaillée sur la détermination des coefficients de diffusion et de partage est fournie

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec une thèse de doctorat en cours avec Monsieur Benchaoui Abdelmounaim.

III.1. Matériaux utilisés pour la préparation des films

III.1.1. Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)

Le polyéthylène de basse densité linéaire utilisé dans ce travail est le R50035E produit par SABIC (Arabie saoudite), sous forme des granulés de couleur blanche. Il est destiné à la fabrication des films agricoles, des emballages alimentaires, et aussi des sacs à excellentes propriétés mécaniques, optiques et alimentaires [56].

- Sa densité : 935 kg/m^3
- Son indice de fluidité : $5\text{g}/10\text{min}$
- Son module d'Young : de 10 MPa à 500 MPa .

III.1.2. Irganox 1081

L'Irganox 1081 est un antioxydant phénolique contenant du soufre. Il présente d'excellentes performances en assurant une stabilité thermique à long terme dans diverses applications impliquant des substrats organiques tels que le caoutchouc, les polyoléfines. Il est respectueux de l'environnement, non toxique et sans coloration.

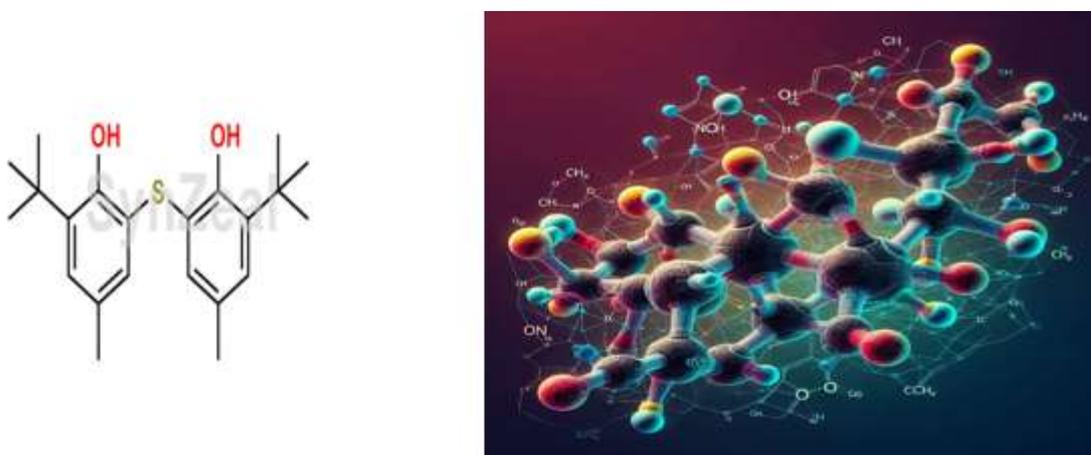
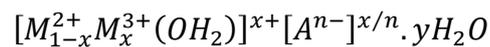


Figure III.1 : Structure chimique de l'Irganox 1081.

- Formule empirique : $C_{22}H_{30}O_2S$
- Nom chimique : 2,2'-thiobis (6-tert-butyl-p-cresol)
- Poids moléculaire : 358,5 g/mol
- Propriétés physiques et chimiques :
 - ✓ Etat physique : granulés, fin
 - ✓ Apparence : blanche à blanc cassé
 - ✓ Odeur : inodore • Pureté : $\geq 99\%$
 - ✓ Température de fusion : 81 °C-86 °C [57].

III.1.3. HDL

L'hydroxyde double lamellaire HDL fait partie de la famille de matériaux lamellaires, dans notre étude nous avons utilisé ce type de charge HDL pour le renforcement. Sa formule générale est :



Avec :

M : représente des cations métalliques

A : représente un anion intercalé dans la structure lamellaire hydratée.

Ses propriétés essentielles sont :

- Porosité et surface spécifique
- Capacité d'échange anionique.

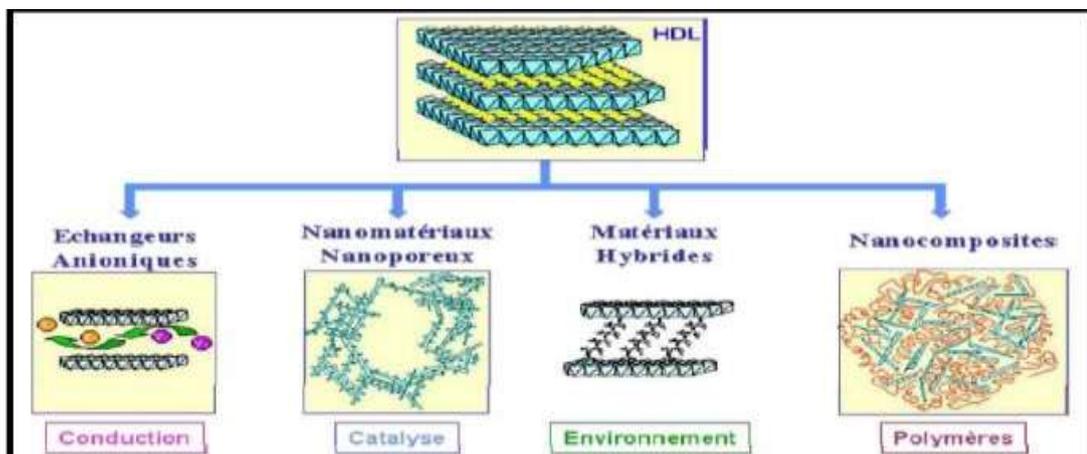


Figure III.2 : Les différents domaines d'application des HDLs [58]

III.2. Procédures expérimentales

III.2.1. Extrusion

Les différents matériaux et formulations utilisés ont été préparés dans un micro-compounder de marque (DSM Xplore), dont la température est maintenue à 180°C, avec une vitesse de rotation de 100 tr.mn⁻¹ et un temps de séjour de 6 mn.



Figure III.3 : Micro Compounder DSM, Modèle 2005.

III.2.2. Préparation des films

Pour pouvoir caractériser les différents matériaux formulés, des films d'une épaisseur 120µm±1µm sont préparés dans une presse chauffante (presse à plateaux hydraulique, Carver), en chauffant le matériau broyé (les extrudats préalablement broyés en petits morceaux) entre deux plaques métalliques de 25 x 15 cm² muni de feuilles de téflon à 180°C sous 120 bars et pendant 5 minutes (**Figure III.4**).

Les formulations ainsi préparées sont exposées dans le **Tableau III.1**, Il s'agit de 4 formulations en PEBDL stabilisé à 1% en Irganox 1081 contenant respectivement : 0%, 1%, 3% et 5% d'argile (HDL).

Tableau III.1: Notations des différentes formulations

Formulations	F001	F011	F031	F051
PEBDL vierge (%massique)	99	98	96	94
HDL	0	1	3	5
Irganox 1081	1	1	1	1

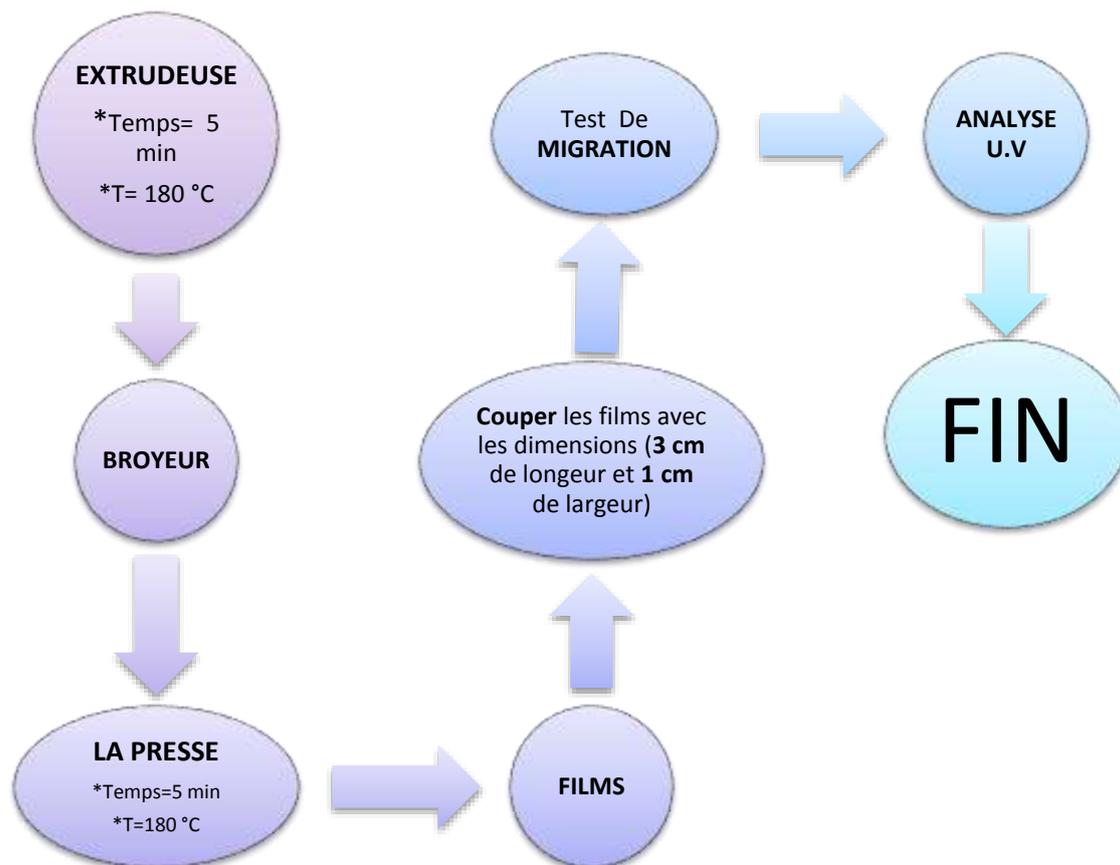


Figure III.4 : Schématisation des différentes étapes de la partie expérimentale.

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1. La spectroscopie UV-visible

Cette technique permet de suivre la bande spécifique de l'Irganox 1081 centrée à 294 nm. Cette dernière correspond à l'excitation des liaisons π . Elle peut être quantifiée par la loi de Beer Lambert au moyen d'une courbe d'étalonnage.



Figure III.5 : La spectroscopie UV-visible.

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type EV O600 PC Les conditions d'analyse sont :

- Etendue : 265 nm - 320 nm
- Mode : Absorbance.
- Vitesse : 6 nm/s.

III.3.2. Courbe d'étalonnage

La réalisation de l'étalonnage en UV a nécessité pour chaque matériau étudié la préparation de nouvelles formulations contenant respectivement 0%, 0,25%, 0,5%, 0,75% et 1% d'Irganox 1081.

La Figure III.6 illustre l'évolution de l'absorbance de la bande spécifique de l'Irganox 1081, centrée à 294 nm en UV, dans le PEBDL en fonction de sa concentration dans le film

à 120 μm pour la formulation F051 contenant 5% d'HDL.

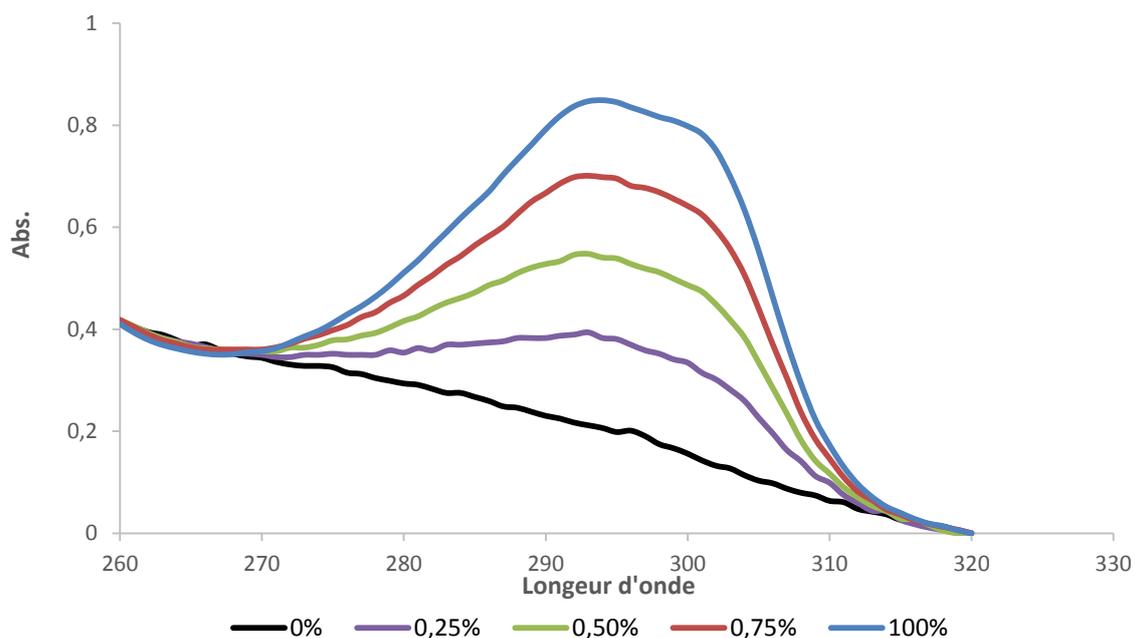


Figure III.6 : Evolution de l'absorbances à 294 nm en UV en fonction de la teneur en Irganox 1081 dans la formulation à 5% en HDL

Les résultats de l'étalonnage pour les quatre formulations sont présentés dans la **Figure III.7** et le **Tableau III.2**

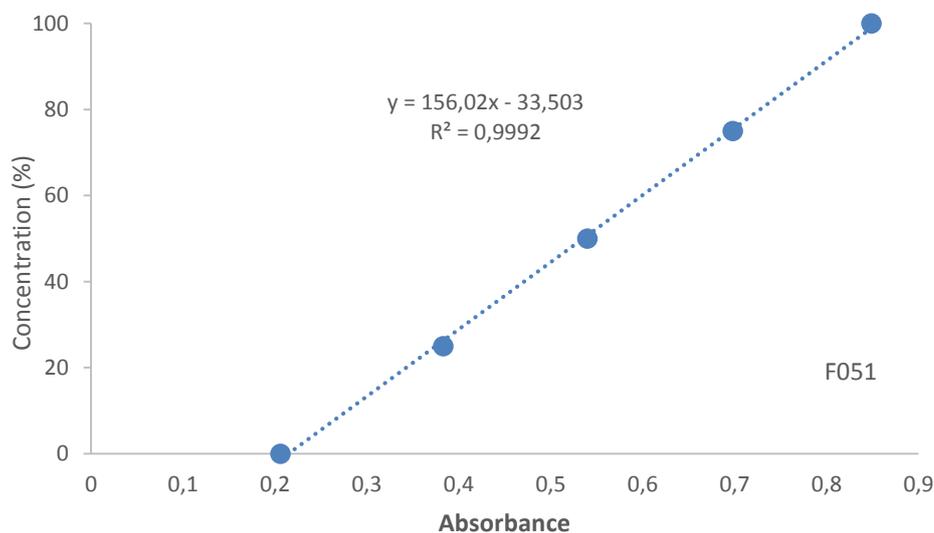


Figure III.7 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1081 dans la formulation à 5% en HDL (F051) obtenue par UV.

Tableau III.2: Etalonnage de la concentration en fonction de l'absorbance des différentes formulations analysées par UV.

Film à 0% HDL	Conc = 103,31. Abs (294nm) – 28,306	R ² = 0,9959
Film à 1% HDL	Conc = 179,53. Abs (294nm) – 31,059	R ² = 0,9962
Film à 3% HDL	Conc = 132,98. Abs (294nm) – 25,931	R ² = 0,9973
Film à 5 % HDL	Conc = 156,02. Abs (294nm) – 33,503	R ² = 0,9992

Ces courbes d'étalonnage sont données à titre explicatif car du fait de la faiblesse de la lampe UV utilisée et l'espacement entre les essais et pour pouvoir obtenir des résultats de haute précision, nous avons effectué pour chaque série d'essai de migration sa propre courbe d'étalonnage car les absorbances obtenues changent de jour en jour en raison de la qualité de la lampe UV utilisée.

III.4. Protocole opératoire de l'étude de la migration du stabilisant Irganox 1081

- La migration de l'Irganox 1081 de la matrice du PEBDL/HDL a été réalisée sur les quatre formulations préparées (F001, F011, F031, F051) et cela à trois températures ; à savoir : 45°C, 60°C et 75°C.
- Pour atteindre cet objectif, nous avons coupés 4 échantillons de dimensions de (3x1) cm de chacune des quatre formulations.
- Chacun des films ainsi coupés est placé dans un Erlenmeyer contient 20 ml du simulant D qui est de l'éthanol à 95% volumique.
- Les Erlenmeyers sont ensuite recouverts par du film en aluminium, afin d'éviter l'évaporation et la contamination des solutions, puis portés dans une étuve à la température et au temps expérimental désiré.



Figure III.8 : Préparation d'un essai de migration dans le simulant D

Après écoulement du temps expérimental, les films sont retirés, séchés à l'air libre pendant 5 minutes pour éliminer toutes traces du simulant D puis analysés par UV visible.

Les temps expérimentaux maximaux utilisés sont :

- 600 minutes pour $T=45^{\circ}\text{C}$
- 180 minutes pour $T=60^{\circ}\text{C}$
- 90 minutes pour $T=75^{\circ}\text{C}$

III.5. Modélisation de la migration

III.5.1. Etude de la migration

Les expériences de la migration ont été effectuées sur quatre formulations en faisant varier deux paramètres :

- La température : de 45°C à 75°C ;
- Le temps : de 0 minutes à 600 minutes.

Les résultats expérimentaux obtenus seront exposés de façon à mettre en évidence l'effet de la température et du temps sur le processus de migration de notre stabilisant.

III.5.2. La modélisation de la migration

Les résultats de cette étude ont nécessité l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par Mr. A. KERKOUR [59].

Le programme réalisé permet de déterminer la valeur expérimentale optimale du coefficient de diffusion ainsi que du profil de migration optimal à partir des concentrations expérimentales suivant la méthode de régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [60].

En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum. Le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant x^2 calculé à partir de l'équation III.1

$$x^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (C_{\text{mesuré}} - C_{\text{calculée}})^2 \quad (\text{III.1})$$

Où : *C_{mesurée}* et *C_{calculée}* sont respectivement les concentrations en stabilisant expérimentales et les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation.

Cette dernière formule nous permet de calculer le %RMSE (racine carrée de la moyenne de la somme des carrés des erreurs) qui est le pourcentage d'écart entre le modèle théorique de diffusion et les valeurs expérimentales :

$$\%RMSE = \sqrt{\frac{x^2}{n}} \quad (\text{III.2})$$

RMSE : racine carrée de la moyenne de la somme des carrés des erreurs.

n = Nombre d'expériences réalisées pour chacune des quatre formulations et chacune des quatre températures étudiées.

De plus, le programme permet de calculer d'autres paramètres ; il s'agit :

- La masse de stabilisant perdue, en mg
- La densité migrante, en mg/dm²
- La concentration du stabilisant dans le simulant D, en mg/l et en mg/kg
- La concentration maximale initiale conseillée dans le film, en mg/kg
- La concentration restante du stabilisant dans le film, en mg/kg
- L'évolution du coefficient de partage $K_{P,F}$ entre le simulant D et le polymère temps donné.

- L'état de toxicité dans le simulat D au temps donné.

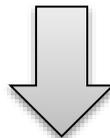
L'organigramme du programme est présenté ci-dessous :

DEBUT



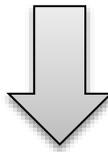
I- Introduction de données :

1. Introduction de la concentration initiale du stabilisant dans le film ; (mg/kg).
2. Introduction du SML (limite de migration spécifique) ; (mg/kg).
3. Introduction des dimensions du film et de l'aliment (liquide) :
 - a. Longueur ; (cm).
 - b. Largeur ; (cm).
 - c. Epaisseur ; (cm).
4. Introduction du coefficient de diffusion (s'il est connu). S'il est inconnu, introduction de la zone de balayage du coefficient de diffusion (D_{min} , D_{max} et le pas de balayage) ;
5. Introduction des pourcentages de perte en stabilisant pratiques (en %) et des temps expérimentaux correspondants (avec le choix de l'unité du temps : secondes, minutes, heures, jours, mois, années).
6. Introduction de la masse volumique du film et de l'aliment (liquide) ; (g/cm³).
7. Introduction du coefficient de partage s'il est connu. S'il est inconnu, on introduit la concentration à l'équilibre dans le film.



II. Calcul :

1. Calcul du volume du film, s'il est inconnu ; (cm³).
2. Calcul de la surface de contact ; (cm²).
3. Calcul de la masse initiale en stabilisant dans le polymère ; (mg).
4. Calcul du coefficient de partage à l'équilibre, s'il est inconnu.
5. Calcul de la valeur de alpha (α).
6. Calcul pour le coefficient de diffusion choisi ou pour chaque coefficient de diffusion balayé (si D est inconnu) :
 - Le pourcentage de perte en stabilisant ; (%).
 - La masse de stabilisant perdue ; (mg).
 - La densité de perte ; (mg/dm²).
 - La concentration restante du stabilisant dans le film ; (mg/kg).
 - La concentration du stabilisant dans l'aliment ; (mg/l)
 - La concentration du stabilisant dans l'aliment ; (mg/kg)
 - La concentration maximale initiale conseillée dans le film MIC ; (mg/kg)
 - Evolution du partage entre la solution et le polymère (à l'équilibre celui-ci sera égal au coefficient de partage ($K_{p,e}$) choisit).
 - Présentation de l'état de toxicité de l'aliment au cours du temps.

**III- Choix du profil diffusionnel optimal :**

1. Calcul des carrées des différences entre le profil théorique et les valeurs expérimentales.
2. Choix du profil diffusionnel correspondant au carrée des différences minimales.
3. Présentation du profil optimal ; le coefficient de diffusion de ce profil est le coefficient de diffusion retenu
4. Dans le cas où le profil diffusionnel optimal n'appartient pas à l'intervalle de coefficient de diffusion balayé, le programme oriente l'utilisateur vers des zones de valeurs plus petites ou plus grandes que celles initialement choisies.

FIN

Figure III.9 : Organigramme de déroulement du programme.

L'équation de types Arrhenius (**équation III.3**), permet de déterminer l'évolution de la valeur du coefficient diffusion en fonction de la température.

$$\ln D_p = \ln D_0 - E_a/RT \quad (\text{III.3})$$

De plus, les équations semi-empiriques de Piringer (modèle worst-case) et le modèle le Limm et Hollifield (modèle déterministe) permettent de donner une estimation de la valeur du coefficient de diffusion :

Tableau III.3: Les équations semi-empiriques de Piringer et le modèle le Limm

Loi	Equations	Paramètres
Limm	$D_p = D_0 \exp \left[\alpha' M^{\frac{1}{2}} - \frac{K M^{\frac{1}{3}}}{T} \right]$	M=358,5 g/mol $\alpha' = 0,555$ K= 1140,5
Piringer	$D_p = 10^4 \exp \left[A'_p - 0,1351 M^{\frac{2}{3}} + 0,003 M^{-\frac{\tau+10454}{T}} \right]$	M=358,5 g/mol $A'_p = 11,5$ $r = 0$

Chapitre IV
Résultats et discussions

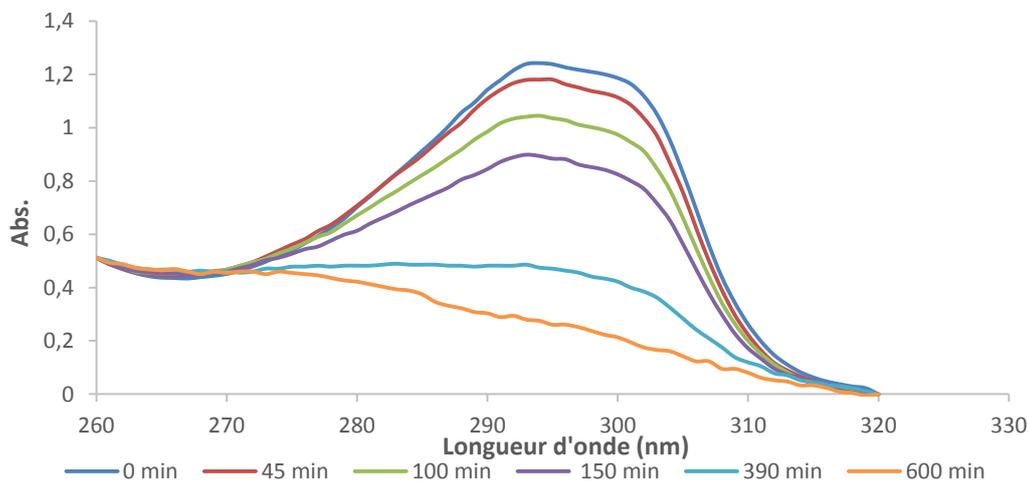
IV.1. Résultats et discussions

IV.1.1. Etude de la migration de l'Irganox 1081 à différentes températures et à différentes teneurs en HDL

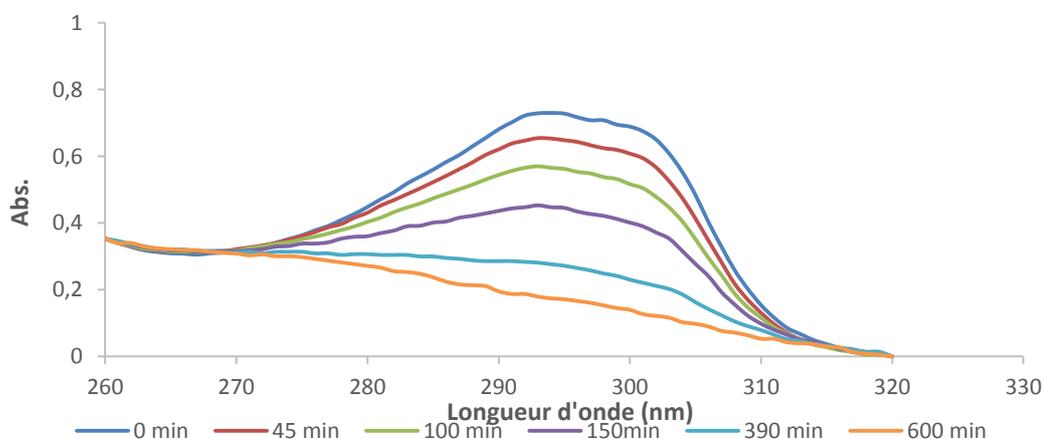
Les résultats de l'étude de migration dans le simulant D (éthanol 95% v/v) de l'Irganox 1081 à différentes températures (45°C, 60°C et 75°C) pour les quatre formulations préparées F001, F011, F031 et F051 sont exposées ci-dessous :

À T=45°C :

La figure IV.1 montre l'évolution en fonction du temps de la bande spécifique de l'Irganox 1081, localisée dans l'intervalle [265 nm, 320 nm] en UV, présente initialement dans les films PEBDL à hauteur de 1% massique lors de sa migration dans le simulant D pour des temps de migration allant de 0 à 600 minutes.



a-F001



b-F011

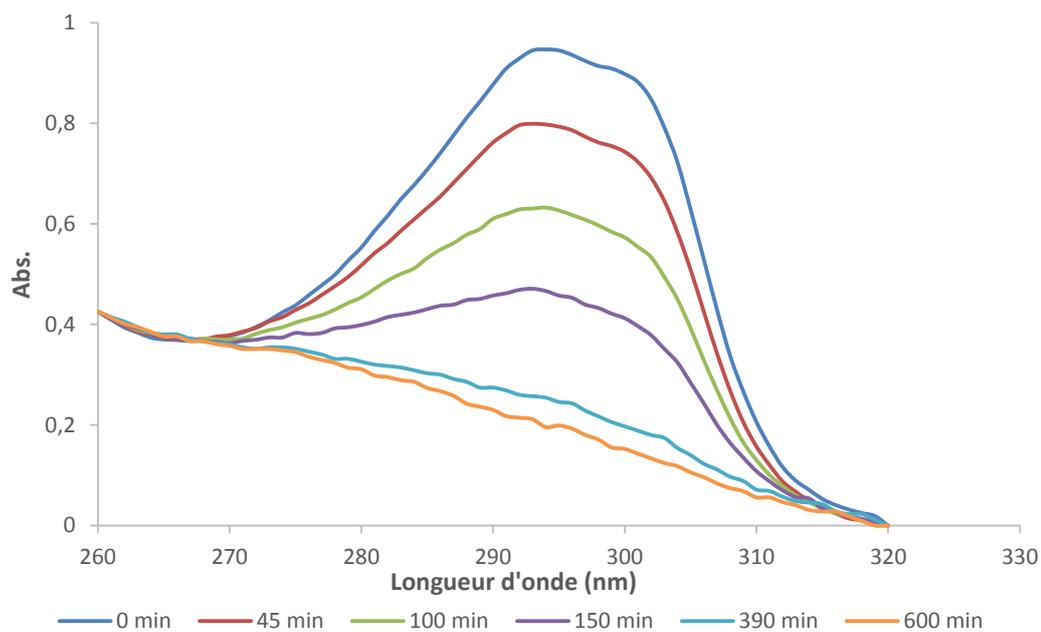
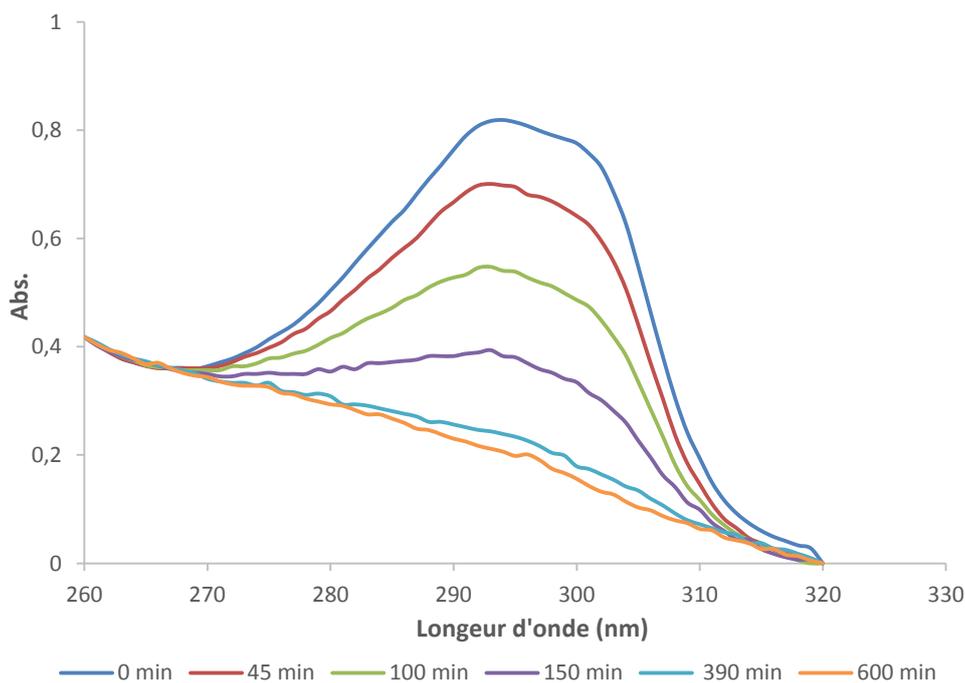
**c-F031****d-F051**

Figure IV.1 : Évolution en fonction du temps de la migration de l'Irganox 1081 dans la simulant D à $T=45^{\circ}\text{C}$, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051

Du fait de la faiblesse de la lampe UV utilisée et pour pouvoir obtenir des résultats de haute précision, nous avons effectué pour chacun des essais réalisés sa propre courbe d'étalonnage comme cela, a été mentionné dans le chapitre III.

La quantification du pourcentage de migration dans les quatre formulations sont illustrés dans **la figure IV.2**. Cette dernière nous permet de constater principalement que :

- La migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à cette température est rapide. La totalité de l'additif migre au bout de 600 minutes dans les quatre formulations étudiées.
- La migration dans les quatre matériaux semble suivre un modèle type diffusionnel. Elle est rapide durant les 150 premières minutes puis diminue progressivement.
- La migration dans les quatre formulations semble être de même ampleur. Cependant, elle croît avec l'augmentation de la teneur de la charge.

Les pourcentages maximaux atteints au bout de 600 minutes de migration sont exposés dans le **tableau IV.1** :

Tableau IV.1: Migrations maximales obtenues après 600 minutes dans le simulant D.

Formulations	F001	F011	F031	F051
% Migration max	100	100	100	100

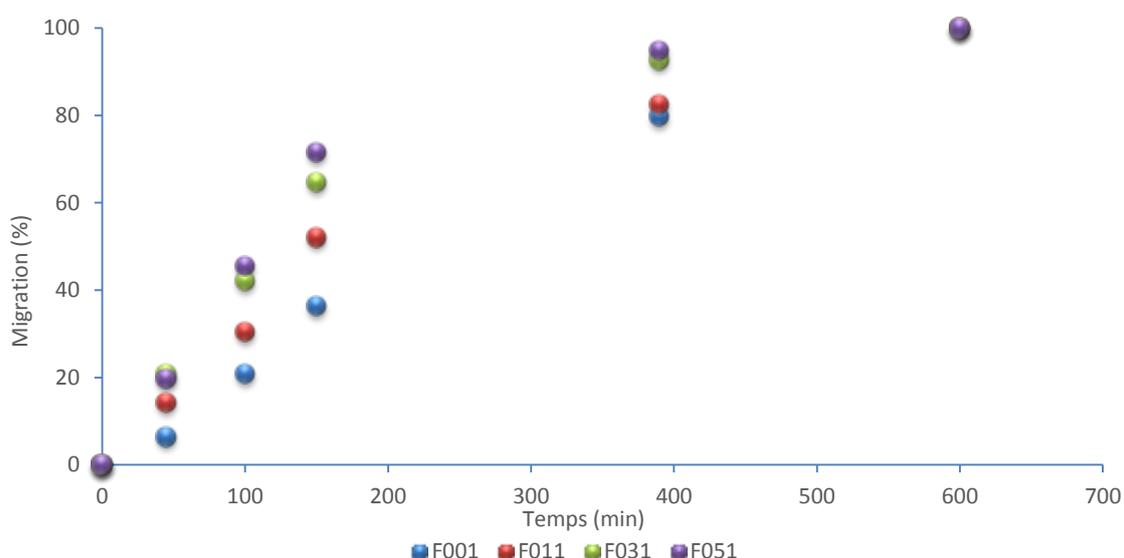
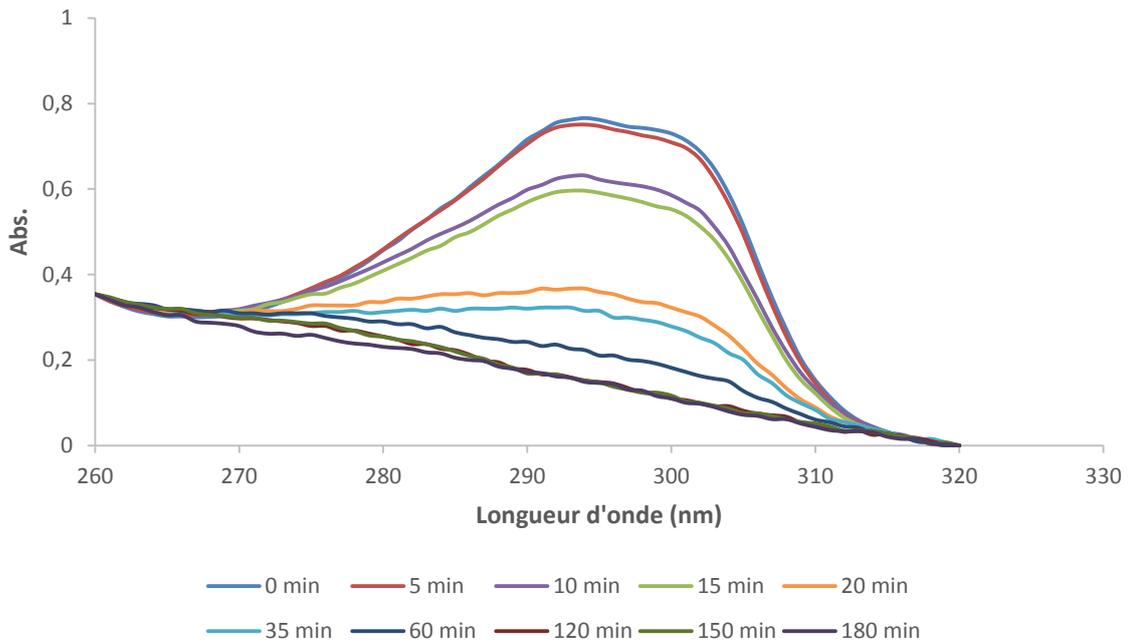


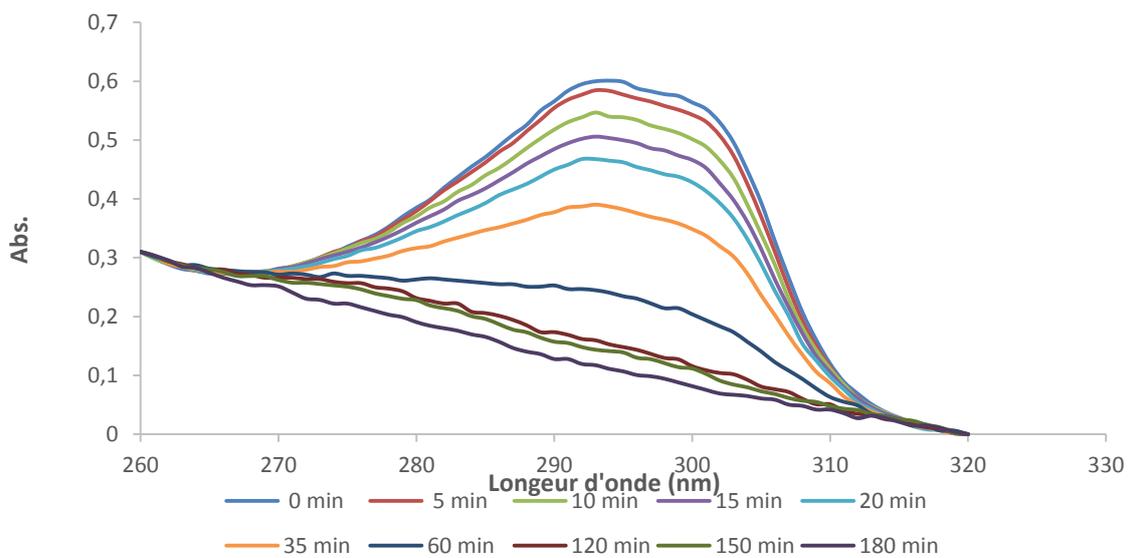
Figure IV.2 : Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 45°C dans les formulations a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

À T= 60°C :

La **figure IV.3** révèle l'évolution de la bande spécifique de l'Irganox 1081 en fonction du temps, en UV, présent initialement dans les films PEBDL à hauteur de 1% massique lors de sa migration dans le simulant D à 60°C pour des temps de migration allant de 0 à 180 minutes



a-F001



b-F011

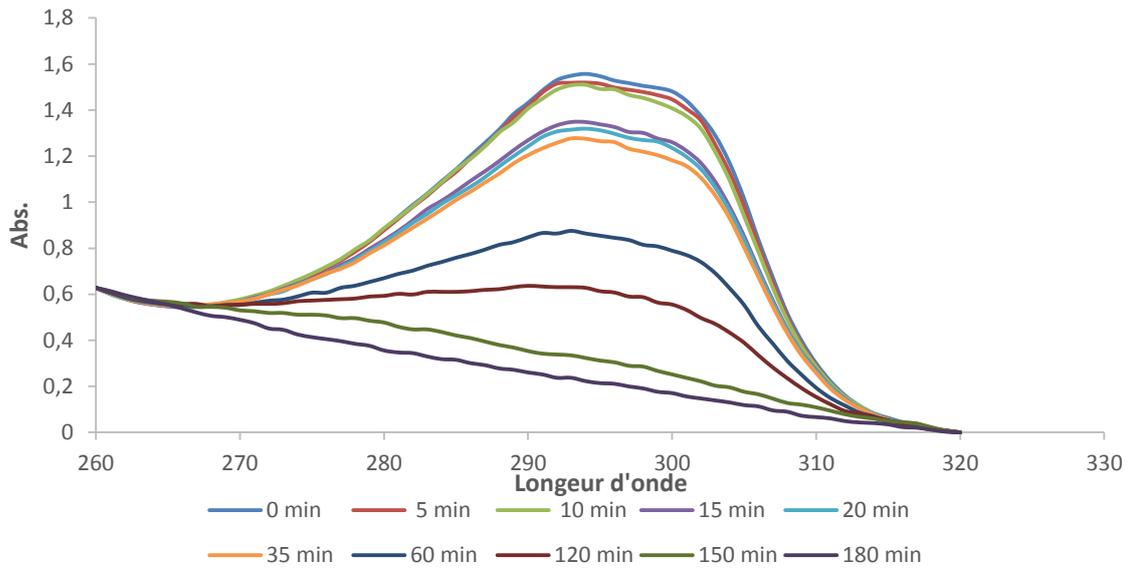
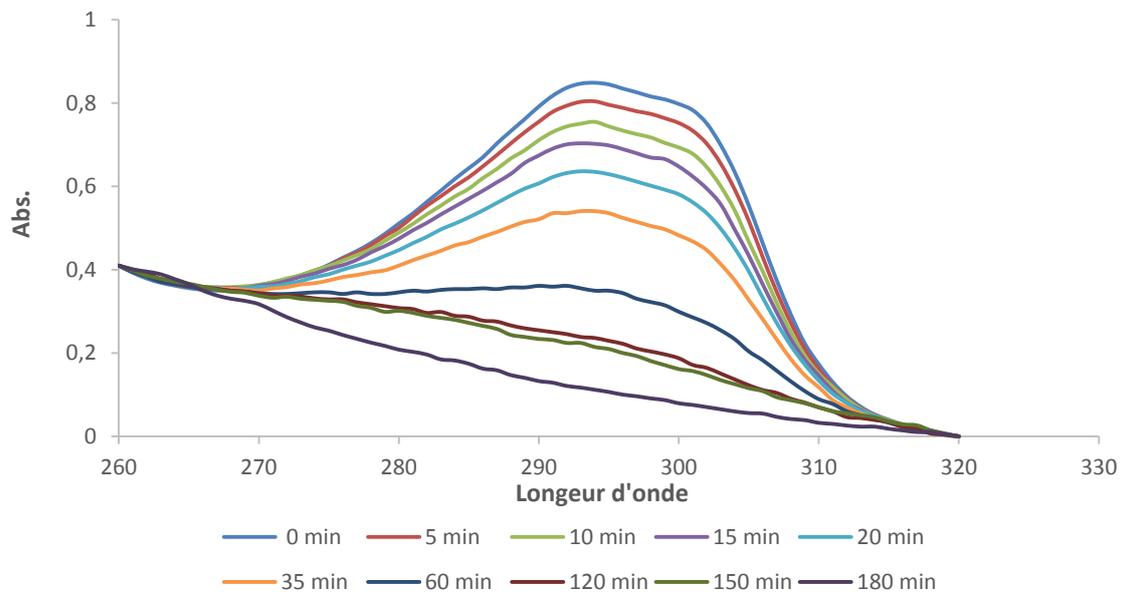
**c-F031****d-F051**

Figure IV.3 : Évolution en fonction du temps de la migration de l'Irganox 1081 dans la simulant D à $T= 60^{\circ}\text{C}$, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

Les pourcentages de migration à 60°C dans les quatre formulations étudiées sont présentés dans la **figure IV.4**. Les principales observations sont :

- La migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à cette température est plus rapide qu'à 45°C. La totalité de l'additif migre au bout de 180 min dans les quatre formulations étudiées.
- La migration dans les quatre matériaux semble aussi suivre un modèle type diffusionnel. Elle est élevée durant les 60 premières minutes puis freine progressivement.
- La migration est la plus rapide dans la formulation à 0% en HDL et elle est la plus lente dans la formulation à 3% en HDL. Dans les formulations à 1% et 5% en HDL la vitesse de migration est relativement de même ordre de grandeur.

Les pourcentages de migration maximaux obtenus après 180 minutes qui sont exposés dans le **tableau IV.2**.

Tableau IV.2: Migrations maximales obtenues après 180 minutes dans le simulant D.

Formulation	F001	F011	F031	F051
% Migration max	100	100	100	100

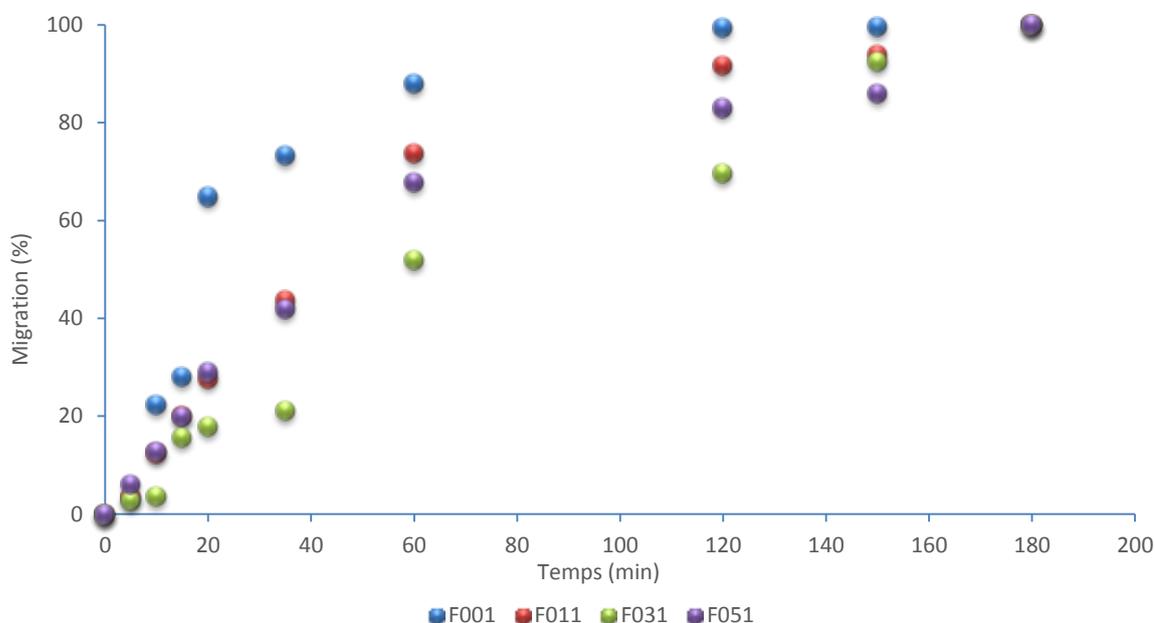
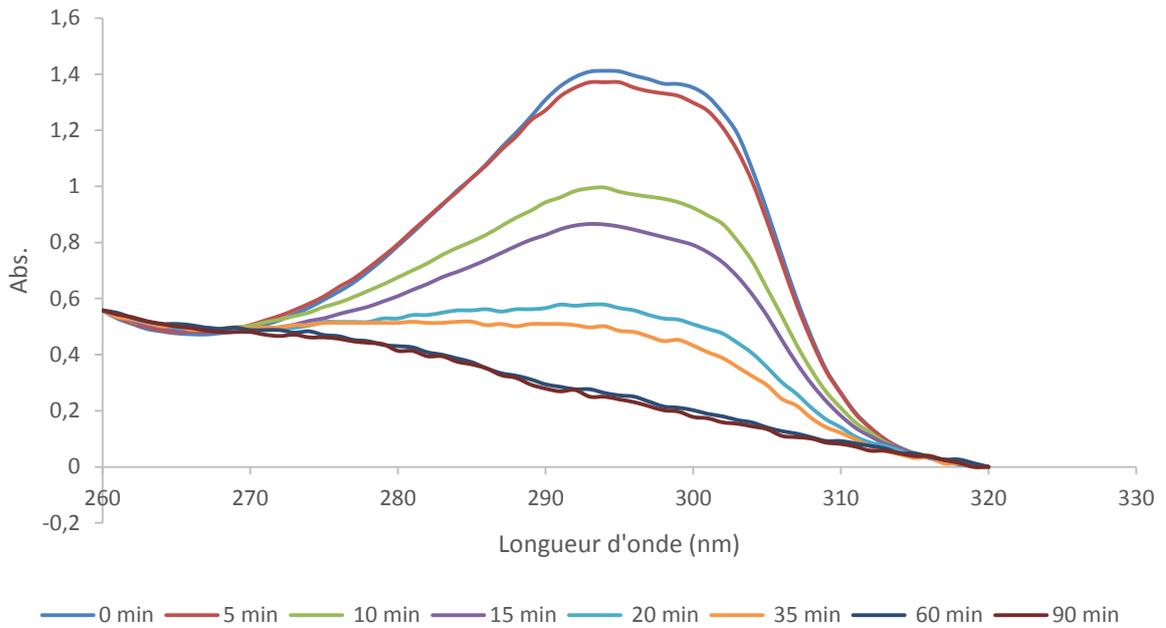


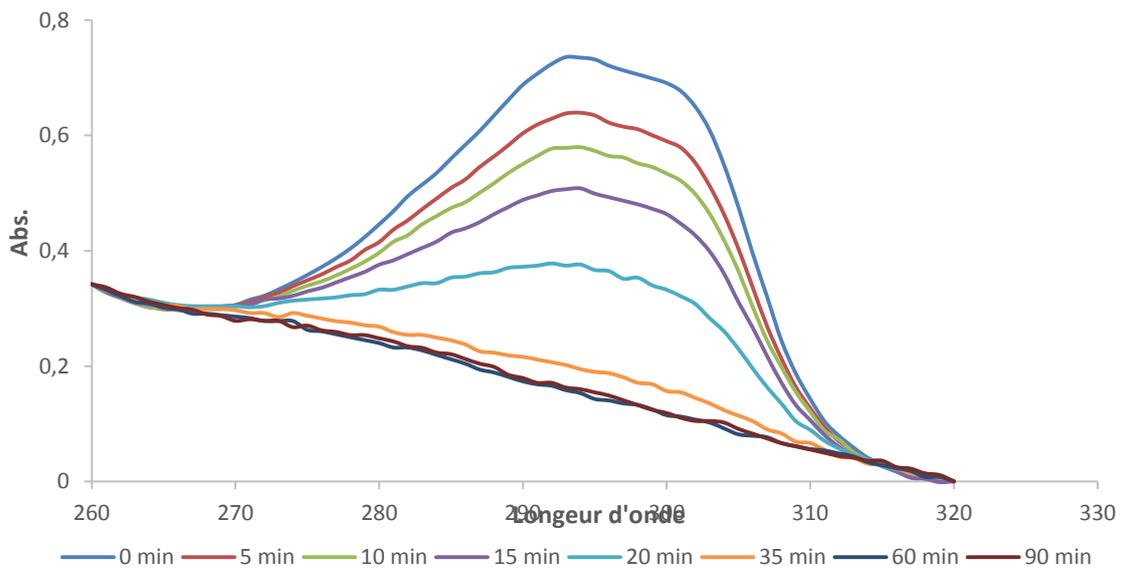
Figure IV.4 : Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 60°C dans les formulations a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

À T=75°C :

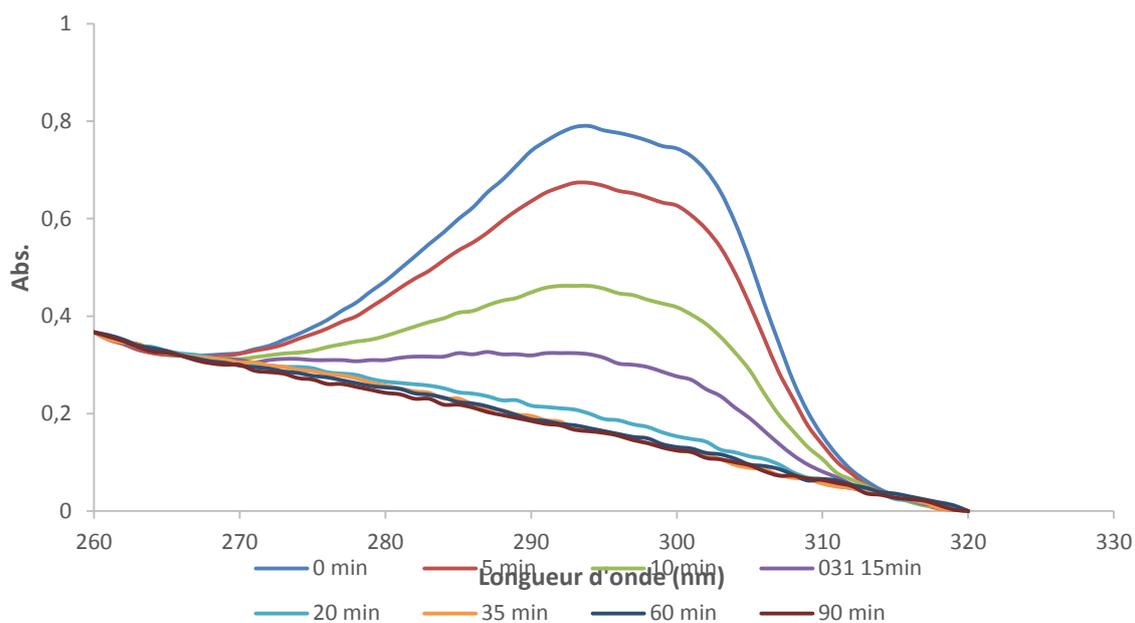
La **figure IV.5** illustre l'évolution de la bande spécifique de l'Irganox 1081 en fonction du temps, en UV, présent initialement dans les films PEBDL à hauteur de 1% massique lors de sa migration dans le simulant D dans les quatre formulations (F001, F011, F031 et F051) pendant 90 minutes à 75°C.



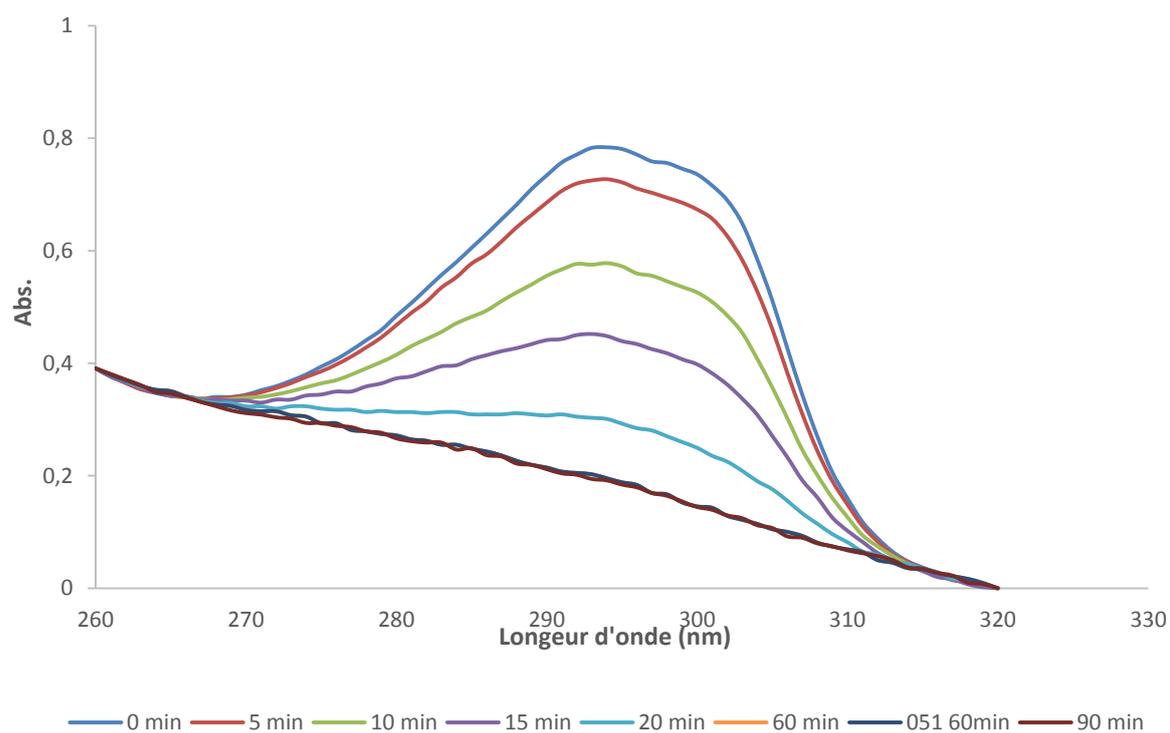
a-F001



b-F011



c-F031



d-F051

Figure IV.5 : Évolution en fonction du temps de la migration de l'Irganox 1081 dans la simulant D à $T= 75^{\circ}\text{C}$, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

La **figure IV.6** synthétise les pourcentages de migration à 75°C dans les quatre formulations étudiées. Les principales observations sont :

- La migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à cette température est la plus rapide. Elle est totale en seulement 90 minutes.
- La migration semble aussi suivre une cinétique diffusionnelle. Celle-ci est en effet rapide durant les 20 premières minutes puis diminue progressivement.
- La migration est relativement plus rapide dans la formulation à 3% en HDL alors qu'elle est relativement de même ampleur dans les trois autres formulations.

Les pourcentages de migration maximaux atteints après 90 minutes qui sont exposés dans le **tableau IV.3**.

Tableau IV.3: Migrations maximales obtenues après 90 minutes dans le simulant D.

Formulation	F001	F011	F031	F051
% Migration max	100	100	100	100

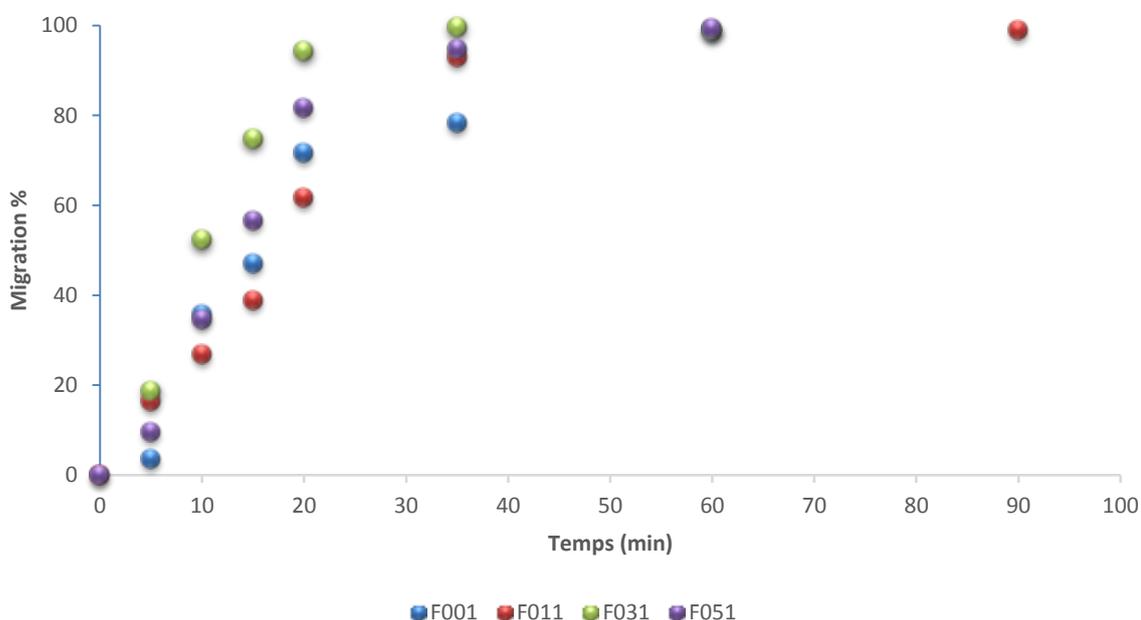
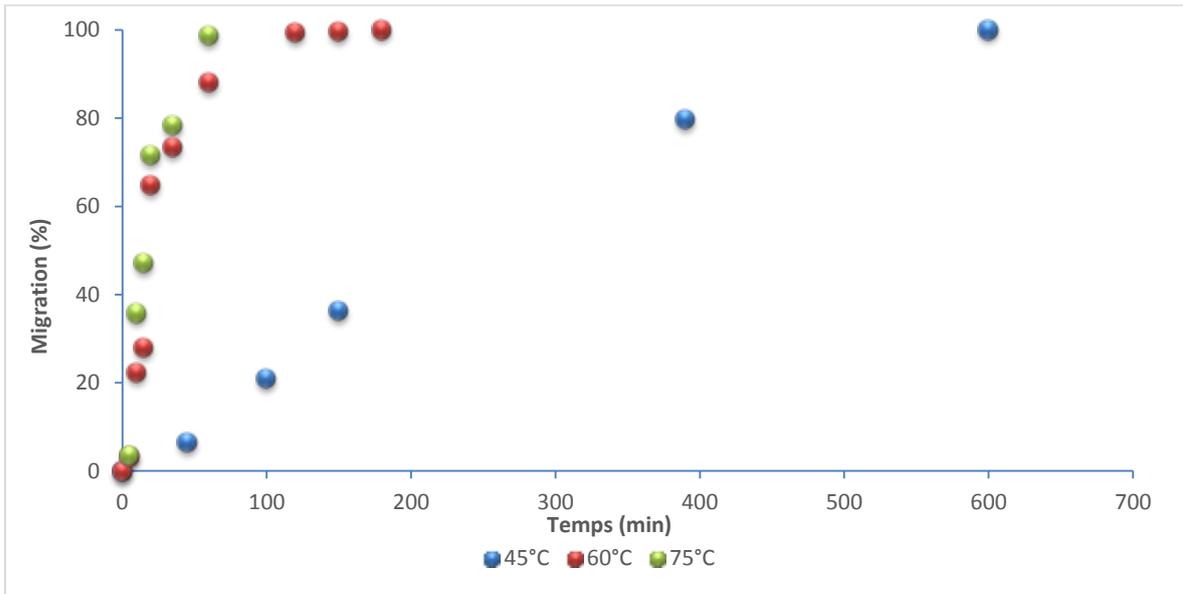
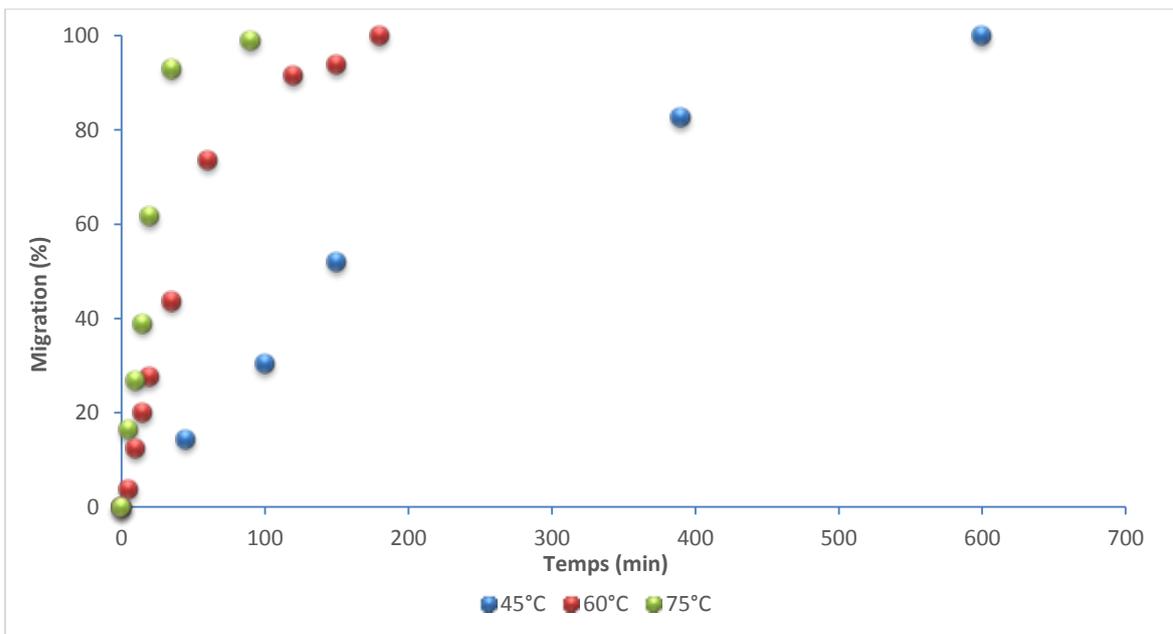


Figure IV.6 : Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 75°C dans les formulations a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

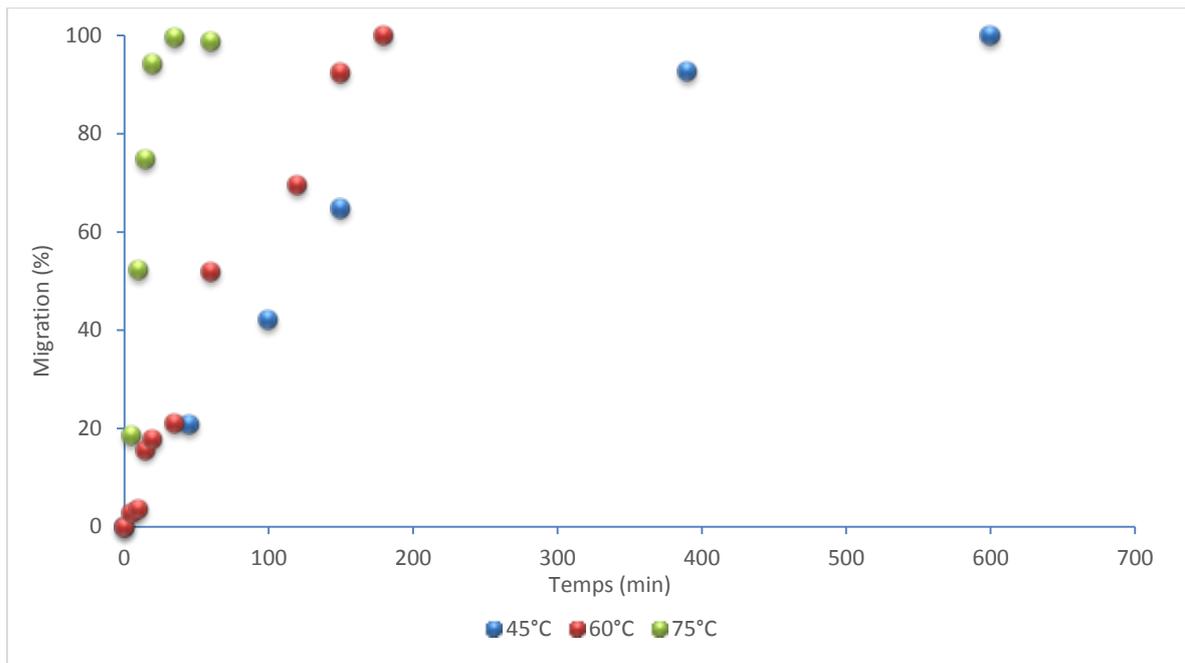
L'évolution de la migration au niveau de chacune des quatre formations F001, F011, F031 et F051 est illustrée dans la **figure IV.7**. Celle-ci montre bel et bien que la température agit comme un accélérateur de la migration car l'agitation thermique permet d'élargir les trous et les cavités se trouvant au sein de la matrice du polymère (PEBDL) facilitant ainsi d'une part le déplacement de l'additif (Irganox 1080) et d'autre part la pénétration du solvant (éthanol 95% v/v) et donc l'accélération de l'extraction de l'additif.



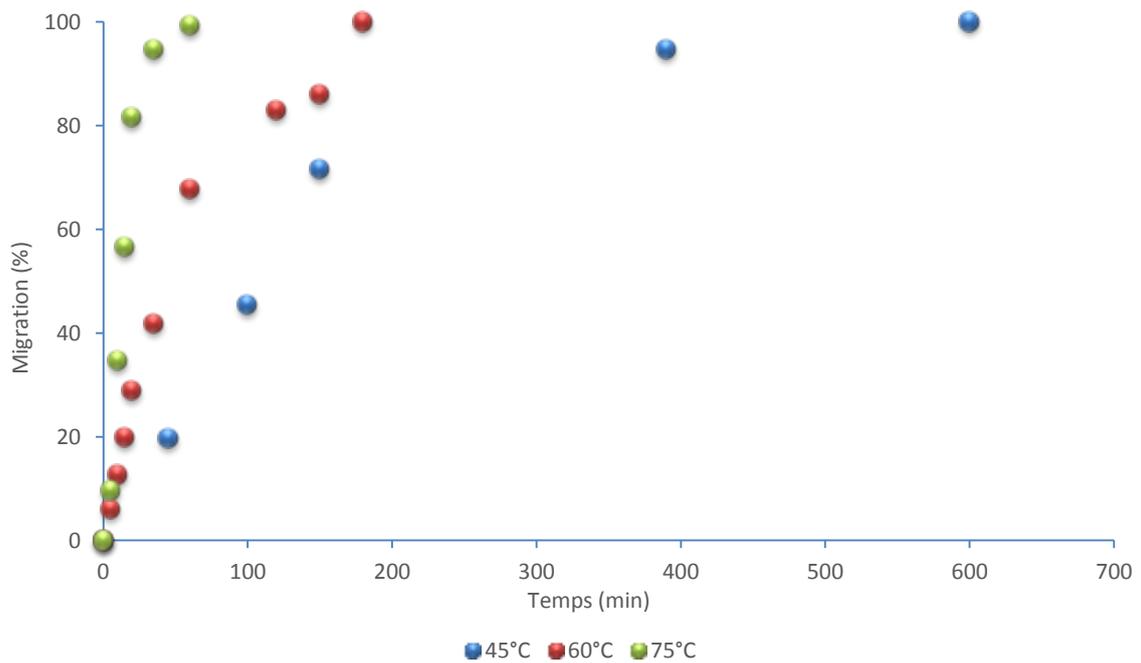
a-F001



b-F011



c-F031



d-F051

Figure IV.7 : L'évolution de la migration au niveau de chacune des quatre formations F001, F011, F031 et F051.

IV.1.2. Modélisation de migration de l'Irganox 1081 le PEBDL/HDL

Dans cette partie et dans un premier temps de l'étude, les résultats expérimentaux sont confrontés au modèle diffusionnel conformément à la seconde loi de Fick (équation II.1) et cela en se servant des équations développées par J.Crank (équation II.3) et cela afin de quantifier les paramètres cinétiques gouvernant la migration :

Dans un second temps, l'effet de la température sera pour sa part modélisé suivant le modèle type-Arrhénius (équation II.2). Enfin, les résultats de la modélisation seront comparés aux deux modèles semi-empirique les plus reconnus : Modèle worst-case de Piring (équation II.7) et modèle Déterministe de Limm et Hollifiend (équation II.8)

IV.1.2.1. Modélisation de la migration conformément à la seconde loi de Fick

Un processus de migration est considéré de type diffusionnel si le % RMSE (équation III.2) c'est-à-dire la racine carrée de la moyenne des carrées des erreurs est inférieure ou égale à 8%.

Dans ce qui suit, la migration obtenue sera confrontée au modèle diffusionnel en se servant d'un programme élaboré par Mr KERKOUR (figure IV.8). Les résultats exposés englobent :

- Le profil diffusionnel ;
- La valeur du coefficient de diffusion ; D_P
- Le coefficient de partage ; $K_{P,F}$
- Le % RMSE.

Notant toutefois que du fait que la migration est totale dans tout le travail réalisé, il devient évident que le coefficient de partage (équation II.6) dans toute cette étude est nul ($K_{P,F}=0$)

Les résultats de la modélisation ainsi réalisée sont illustrés dans les figures IV.8, IV.9, IV.10 et sont synthétisés dans le tableau IV.4.

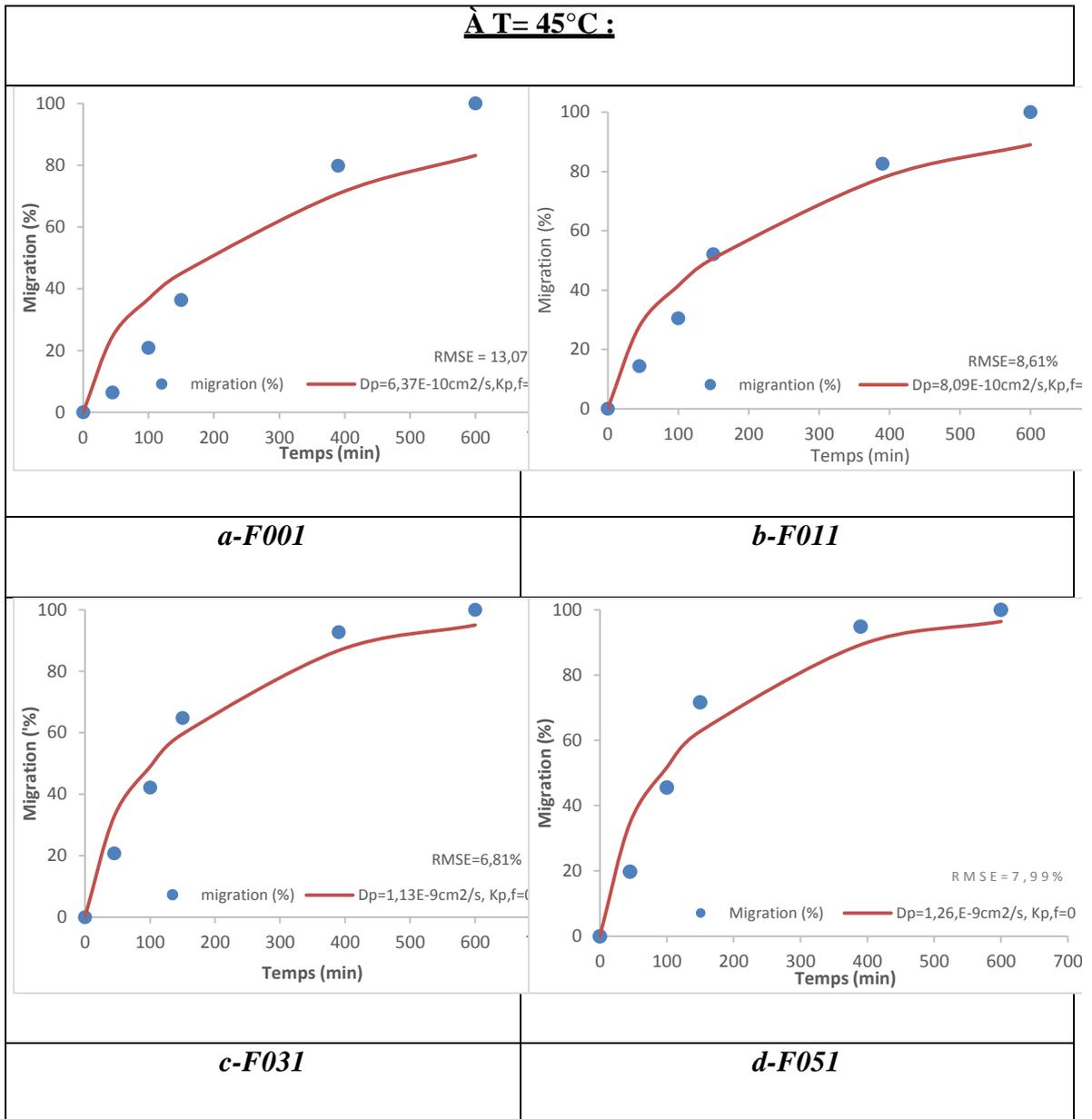


Figure IV.8 : Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Irganox 1081 à partir des films de PEBDL à 45°C à différentes teneurs en HDL en fonction du temps.

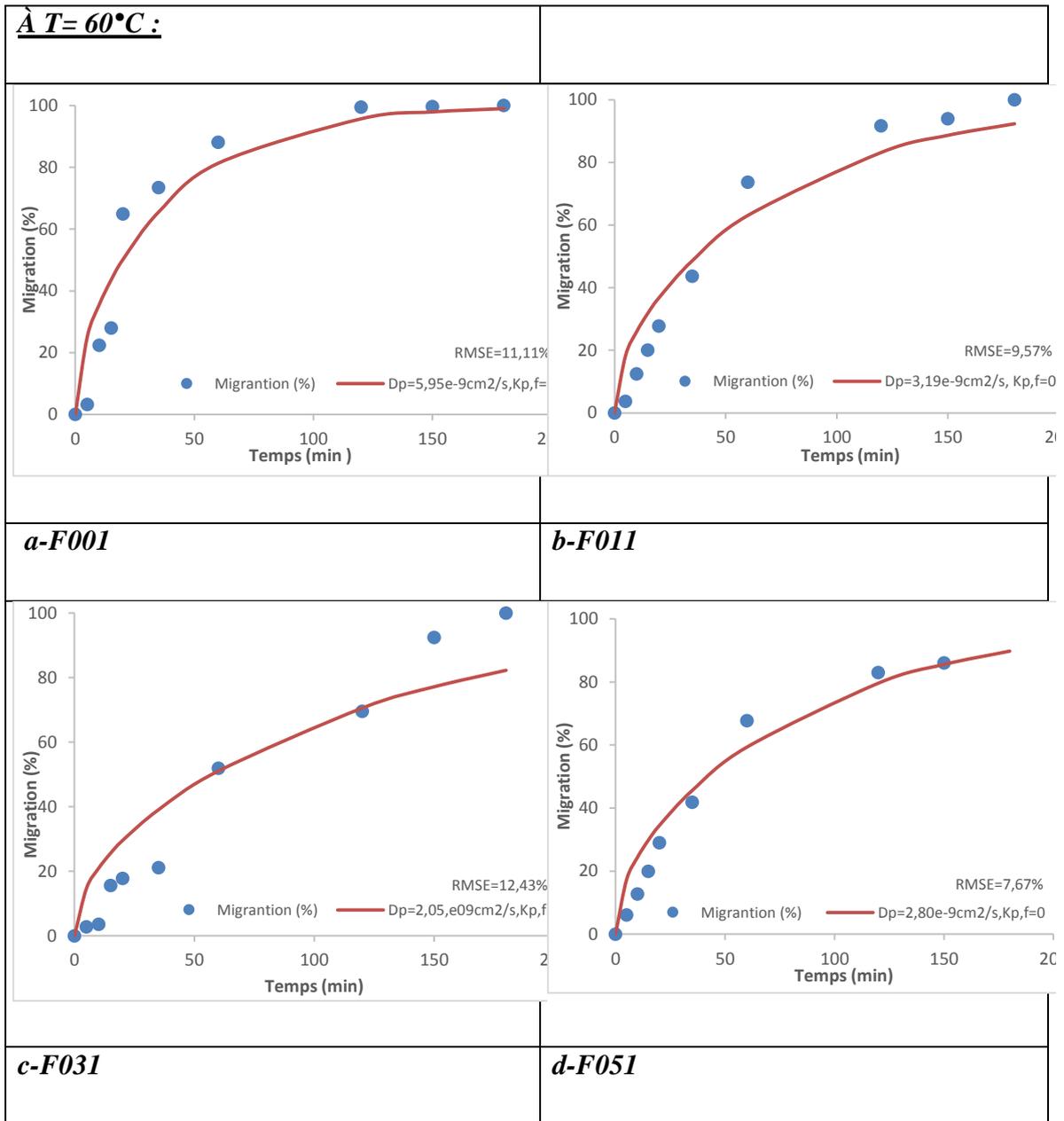


Figure IV.9 : Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Irganox 1081 à partir des films de PEBDL à 60°C à différentes teneurs en HDL en fonction du temps.

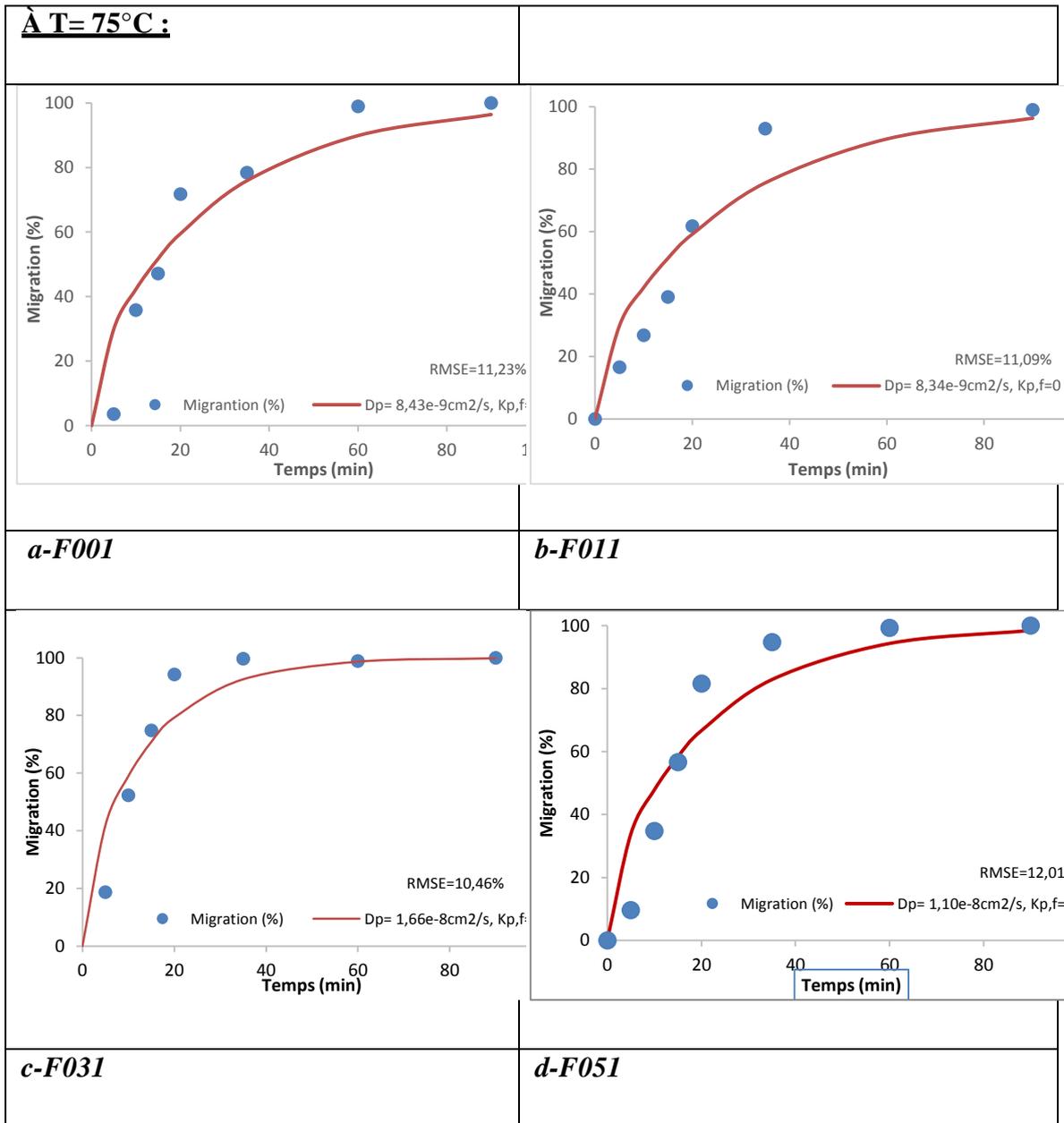


Figure IV.10 : Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Irganox 1081 à partir des films de PEBDL à 75°C à différentes teneurs en HDL en fonction du temps.

Les résultats du calcul des paramètres diffusionnels (coefficient de diffusion, coefficient de partage) en fonction de la température et de la charge sont présentés résumés dans le **tableau IV.4**

Tableau IV.4: Évolution des paramètres diffusionnels (coefficient de diffusion, coefficient de partage) en fonction de la température et de la charge.

45°C				60°C			
%HDL	D _p (cm ² /s)	K _{P,F}	RMSE%	%HDL	D _p (cm ² /s)	K _{P,F}	RMSE%
0%	6,37.10 ⁻¹⁰	0	13,07	0%	5,95.10 ⁻⁹	0	11,11
1%	8,09.10 ⁻¹⁰	0	8,61	1%	3,19.10 ⁻⁹	0	9,57
3%	1,13.10 ⁻⁹	0	6,81	3%	2,05.10 ⁻⁹	0	12,43
5%	1,26.10 ⁻⁹	0	7,99	5%	2,80.10 ⁻⁹	0	7,67

75°C				
%HDL	D _p (cm ² /s)	K _{P,F}	RMSE%	%HDL
0%	8,43.10 ⁻⁰⁹	0	11,23	0%
1%	8,34.10 ⁻⁰⁹	0	11,09	1%
3%	1,66.10 ⁻⁰⁸	0	10,46	3%
5%	1,10.10 ⁻⁰⁸	0	12,01	5%

Ceux-ci montrent que :

- La migration de l'Irganox 1081 à partir des quatre matériaux étudiés dans le simulant D est de nature diffusionnel. Ceci est observable à partir des *figures IV.8, IV.9, IV.10*. En effet, le profil diffusionnel est proche des valeurs expérimentales particulièrement à 45°C et 60°C. Ceci est d'ailleurs perceptible par les valeurs relativement basses du RMSE (*figures IV.8, IV.9, IV.10* et *tableau IV.4*) qui varient dans un intervalle restreint allant de 6,81% et 13,07%.
- Le coefficient de diffusion augmente avec l'augmentation de la température. En effet, comme le montre le *tableau IV.4*, celui-ci est en moyenne de l'ordre de 9,69.10⁻¹⁰ cm²/s à 45°C contre 3,49.10⁻⁰⁹ cm²/s à 60°C et 4,88.10⁻⁰⁸ cm²/s à 75°C.
- La migration, qui est de nature diffusionnelle, est totale et s'effectue sans partage. Ceci est perceptible, dans les *figures IV.8, IV.9, IV.10* et *tableau IV.4*, par la valeur nulle du coefficient de partage K_{P,F}.

La teneur de la charge incorporée influence la migration (*figures IV.8, IV.9, IV.10* et *tableau IV.4*). Sur la base des températures expérimentales, une certaine tendance du comportement diffusionnel apparaît. En effet, à 45°C, le coefficient de diffusion est plus

élevé dans les formulations à 3% et 5% en HDL ($D_p \text{ moyen} = 1,2 \cdot 10^{-09} \text{ cm}^2/\text{s}$) que dans les formulations à 0% et 1% en HDL ($D_p \text{ moyen} = 7,23 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$).

La tendance s'inverse à 60°C où les coefficients de diffusion sont plus faibles pour les formulations F031 et F051 ($D_p \text{ moyen} = 2,42 \cdot 10^{-09} \text{ cm}^2/\text{s}$) comparativement aux formulations F001 et F011 ($D_p \text{ moyen} = 4,57 \cdot 10^{-09} \text{ cm}^2/\text{s}$).

La tendance s'inverse de nouveau à 75°C où les coefficients de diffusion sont plus élevés dans les formulations F031 et F051 ($D_p \text{ moyen} = 1,38 \cdot 10^{-09} \text{ cm}^2/\text{s}$) comparativement aux formulations F001 et F011 ($D_p \text{ moyen} = 8,38 \cdot 10^{-09} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Une modélisation de l'effet de la température sur la migration devient alors nécessaire pour mieux comprendre l'évolution de la migration en fonction de la température. Ceci-ci est d'ailleurs exposé ci-après.

IV.1.2.2. Modélisation de l'effet de la température conformément modèle type-Arrhenius

L'utilisation de la loi type Arrhenius (**équation III.3**) permettant de suivre l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par la détermination des paramètres cinétiques de ce modèle, qui sont l'énergie d'activation E_a et le facteur pré exponentiel D_0 .

Les résultats ainsi trouvés sont exposés dans la **figure IV.11** et résumé dans le **tableau IV.5** :

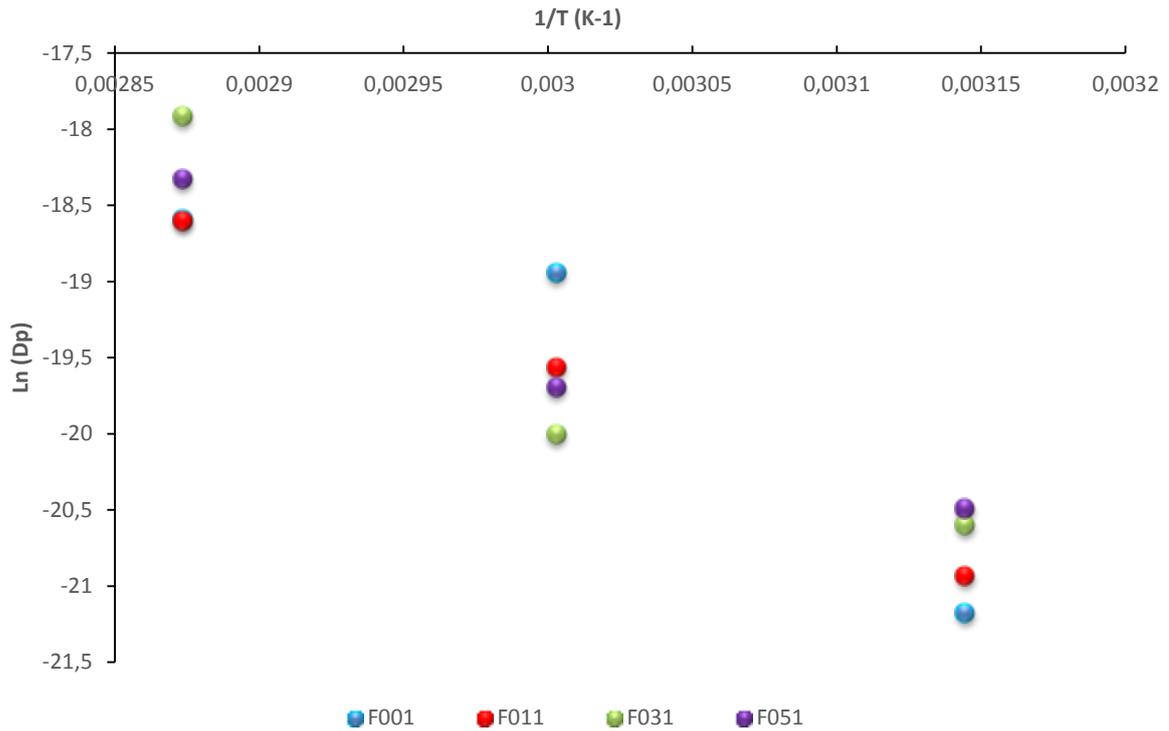


Figure IV.11 : Le modèle type-Arrhenius de l’effet de la température sur l’évolution de la migration de l’Irganox 1081 dans le matériau PEBDL dans les différentes formulations F001, F011, F031 et F051.

Tableau IV.5: Modèle type-Arrhenius de l’évolution du coefficient de diffusion en fonction de la teneur en charge de HDL.

Formulation	Loi d’Arrhenius	Energie d’activation Ea (kJ/mol)	Constante D₀ (cm²/s)	R²
F001	$\text{Ln } D_p = -9625,3 * (1/T) + 9,3755$	79,99	$1,18.10^{04}$	0,8672
F011	$\text{Ln } D_p = -8623 * (1/T) + 6,2297$	71,66	$5,08.10^{02}$	0,9943
F031	$\text{Ln } D_p = -9823 * (1/T) + 10,032$	81,53	$2,28.10^{04}$	0,8907
F051	$\text{Ln } D_p = -7955,9 * (1/T) + 4,4202$	66,11	83,11	0,9691

IV.1.2.3. Validation des modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm :

L'utilisation de la modélisation à des fins réglementaires aide à protéger la consommation des aliments emballés. Il est irrégulier que le matériau d'emballage soit accepté par un modèle de prédiction, alors qu'en réalité il est régurgité par les expériences de migration et de diffusion.

A défaut de trouver les valeurs réelles des coefficients de diffusion, les modèles semi-empiriques permettent de les estimer d'une manière plus au-moins fiable. Il sera donc intéressant de voir la validation de ses deux modèles sur la base des résultats expérimentaux réels trouvés.

Un modèle semi-empirique est accepté lorsque les deux conditions ci-dessous sont satisfaites :

- Le modèle semi-empirique doit impérativement surestimer la migration,
- Le modèle doit être très proche des résultats expérimentaux trouvés.

Le calcul de l'ensemble des paramètres cinétiques de modèles de Piringer et de Limm pour les différentes températures expérimentales utilisées sont exposés dans le tableau IV.6 et la figure IV.12.

Tableau IV.6: Évolution des paramètres des modèles de Piringer et de Limm en fonction de la température expérimentale utilisée.

	D_p à 60°C (cm ² /s)	D_p à 75°C (cm ² /s)	D_p à 45°C (cm ² /s)	E_a (KJ/mol)	D_0 (cm ² /s)
Modèle de Piringer	7,35.10 ⁻⁰⁸	2,84.10 ⁻⁷	1,67.10 ⁻⁰⁸	86,87	3,16.10 ⁰⁶
Modèle de Limm	1,55.10 ⁻⁰⁸	4,42.10 ⁻⁰⁸	4,92.10 ⁻⁰⁹	67,33	5,71.10 ⁰²

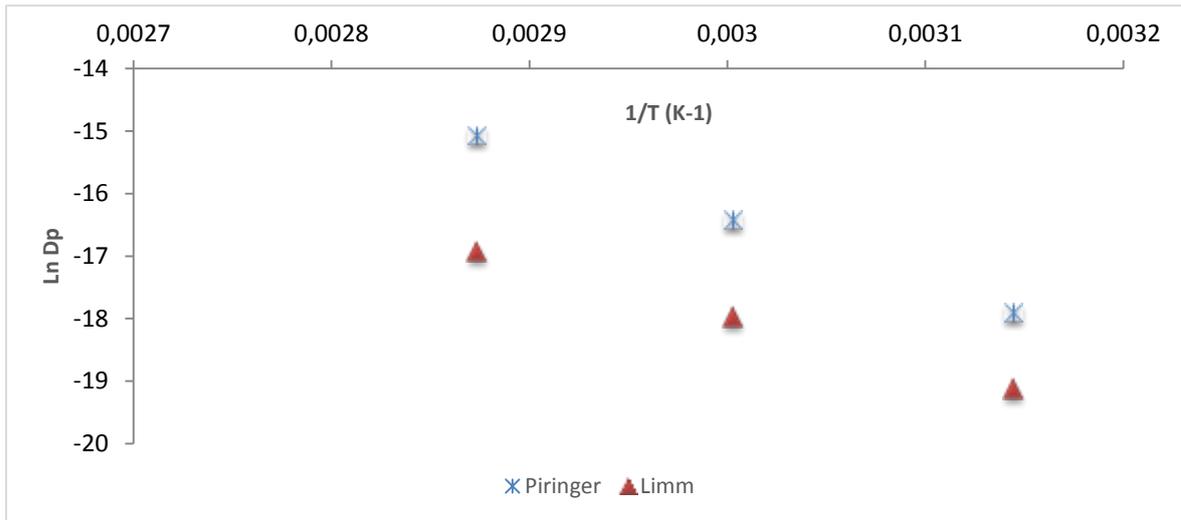


Figure IV.12 : Valeurs de modèles semi-empiriques dans la zone de température étudié : 45°C à 75°C.

La confrontation les résultats expérimentaux (à 45°C, 60°C et 75°C) ainsi que ceux extrapolés à 25°C et à 5°C de la migration de l'Irganox 1081 dans le matériau PEBDL/HDL avec les deux modèles de Piringer et de Limm sont réunis dans la **figure IV.13**

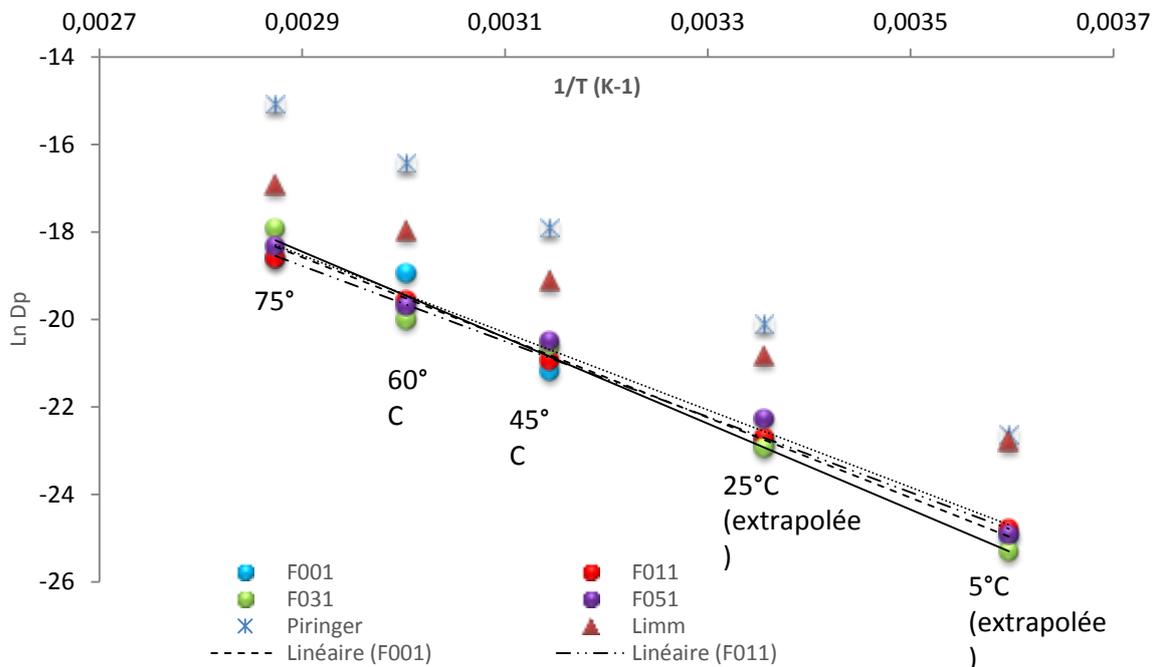


Figure IV.13 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le matériau PEBDL/HDL.

La **figure IV.13** révèle que les deux modèles choisis sont validés car les deux conditions de leur utilisation sont vérifiées ; à savoir :

- Les modèles de Piringer et Limm surestiment la migration ;
- Les résultats expérimentaux obtenus sont très proches aux modèles de Piringer et Limm.

D'un autre côté, la **figure IV.13** révèle que si à priori à haute température, l'étude expérimentale a montré que les formulations F011 et F001 présentent de meilleurs comportements à la migration. Néanmoins l'extrapolation à basses températures, qui sont d'ailleurs les températures d'usage courantes des emballages (Températures inférieures à 40°C), la formulation F031 semble être la plus adaptée.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans notre travail, nous avons étudié et modélisé la migration d'un antioxydant primaire dans les emballages alimentaires en contact avec un simulant des aliments gras.

Cette étude a montré l'influence d'un certain nombre de paramètres qui sont : le temps de contact, la température d'exposition et le pourcentage de la nanocharge.

Le présent travail a eu pour objectif l'étude et la modélisation de la migration de l'antioxydant Irganox 1081 dans un simulant des aliments gras à partir d'un nanocomposite (PEBDL/HDL) à différents taux de charges en HDL : 0%, 1%, 3% et 5%.

Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis d'affirmer :

- La cinétique de migration est de nature diffusionnel. Elle suit une cinétique conforme à la seconde loi de Fick.
- La migration dans le simulant D est rapide et croît avec l'augmentation de la température. Celle-ci s'effectue à des vitesses allant aux moyennes de $9,59 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 45°C pour atteindre $1,11 \cdot 10^{-08} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 75°C .
- La migration s'effectue sans partage. Le coefficient de partage $K_{P, F}$ est nul.
- La température agit sur la migration suivant un modèle de types Arrhénius. L'énergie d'activation varie de 66,11 kJ/mol à 81,53 kJ/mol dans les quatre matériaux étudiés.
- Les modèles semi-empiriques de Piringer (worst-case) et Limm (déterministe) surestiment la migration et leurs valeurs avoisinent les résultats expérimentaux en particulier le modèle déterministe.
- Le modèle type Arrhénius a révélé que les formulations à 1% et à 0% en HDL sont les mieux adaptés pour des températures au-delà de 40°C alors qu'au-dessous de cette température c'est-à-dire pour un usage courant, d'extrapolation a montré que la formulation à 3% en HDL semble être la meilleure.

En perspective, nous recommandons la poursuite de ce travail en utilisant des PEBDL de densité et de cristallinité différentes. Comme nous préconisons la comparaison entre différents types de polymères usuels habituellement utilisés en emballage en plus de l'extension de l'étude à d'autres simulants particulièrement le simulant B (acide acétique 3% massique).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. INSEE FOCUS No 224 Paru le: 28/01/2021
- [2]. Journal officiel de la république algérienne n° 24 le 16 avril 2017
- [3]. J.P. Pothet, « De l’emballage au packaging », Techniques de l’ingénieur, Ed. Afnor Technique, AG6260, 2004
- [4]. Solin, S.A., J.Mol.Catal. 27(1- 2),293–303(1984).
- [5]. A.Rachini, «Nanocomposites Argiles-Photopolymères : Préparation Caractérisation Et Applications», Thèse De Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Dechimie Mulhouse, 2007, pp211.
- [6]. S. Walf, M.J. Wang, E.H. Tan, «Surface Energy Of Fillers And Itseffect On Rubberreinforcement», I, Kautschuk GummiKunststoffe, Vol.: 47, 1994, Pp780-798.
- [7]. F. Moulahcene « Elaboration Et Caractérisation Des Nanocomposites Cellulose/ Montmorillonite », Mémoire Magister, Université M’hamedbougaraBoumerdes, Boumerdes, 2008, pp178.
- [8]. B.K.G. Thengh, «Claypolymer Interactions Summary and Perspectives», Polymer, Vol.: 30, 1982, pp 1-10.
- [9]. Y.Djebloun « Étude De La Rupture En Mode I D’ouverture Des Matériaux Composites» Mémoire De Magister Université De Biskra 2003,pp40.
- [10]. Y. Shchipunov, «Bionanocomposites: Green Sustainablematerials forthe near Future» Vol. 84, Iupac.Shanghai, China, 2012. pp2579–2607
- [11]. A. Ben Mabrouk, ‘Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ’, Thèse de doctorat, université de Sfax, 2011
- [12]. A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006
- [13]. D. Belhadj, « Synthèse et caratérisation de composites polyéthylène dioxyde thiophène/MaghniteFe », mémoire magister, Université Oran, Décembre, 2010
- [14]. R.E.Grim, “ Clay mineralogy, interface and its rheological implications. the clay minerals” Ed. McGraw-Hill, New York, 1968.
- [15]. S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature » Tome2, Ed. Masson, Paris, 1982
- [16]. P. A. Miran; F. A. Bovey; L. W. Jelinsky; Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers; 857-901 (1999)
- [17]. « Le polyéthylène », Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/polyéthylène>.

Références bibliographiques

- [18]. « Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société Elf atchem octobre 1995.
- [19]. M. Carrega, « Matériaux polymères », Ed. Dunod, Paris, 2007
- [20]. M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly. Inorg. Chem, 29 (26) (1990) 5201- 5207
- [21]. « Le polyéthylène », Société Française de Chimie. Disponible sur le site : Disponible sur le site://www.sfc.fr/donnees/mater/pe/cadpe.htm
- [22]. J.P. Pothet, « De l’emballage au packaging », Techniques de l’ingénieur, Ed. Afnor Technique, AG6260, 2004
- [23]. Groh K., Geueke B., Martin O., Maffini M., and Muncke J. 2021, Environment International; Volume 150, 106225, DOI: 10.1016/j.envint.2020.106225
- [24]. J.Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford : Oxford University Press: Piringer OG Evaluation of plastics food packaging for Food Addit Contam, 11-2-221-230, 1975.
- [25]. Bertoldo M, Ciardelli F. Ferrara G. Scoponi M, Effect of the structure of reactor poly (propyleneco-ethylene) blends on the diffusion Coefficient and activation energy of a conventional antioxidant Macromol Chem Phys, 204-15-1869-1875, 2003
- [26]. AIT cherif, Traitement et valorisation des déchets de polyéthylène, thèse doctorant, Bejaïa, 2021
- [27]. J. Verdu, « Vieillissement Physique des Plastiques. », Techniques de l’Ingénieur, Ed. Afnor technique, traité Plastiques et Composites, A 3 150, 1990
- [28]. Piringer OG Évaluation des emballages alimentaires en plastique pour Food Addit Contam. 11-2- 221-230, 1994
- [29]. Moss, S. & Zweifel, H. Degradation and stabilization of high-density polyethylene during multiple extrusions, Polym. Degrad. Stab. 25, 217–245, 1989
- [30]. Feigenbaum, A., Riquet, A.-M., Ducruet, V. et Scholler, D., 1993. Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. Journal of Chemical Education 70(11), 883-null
- [31]. Konkol, L., 2004. Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia).
- [32]. Zaki, O., 2008. 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, Université de Paris-Est, Paris (France).
- [33]. Severin, I., Riquet, A.M. et Chagnon, M.C, Évaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire. Cahiers de Nutrition et de Diététique 46(2), 59- 66, 2011

Références bibliographiques

- [34]. Sax, L, Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors. Environmental Health Perspectives, 2010, pp445-448
- [35]. T. Nielsen, I. Jagerstad, M. Flavour scalping by food packaging. Food Science and Technology, 1994, Vol. 5, 353-356
- [36]. L. D. Lickly, K. M. Lehr, G. C. Welsh, Migration of styrene from polystyrene Foam Food-contact Articles. Food and Chemical Toxicology, 1995, Vol. 33, pp 475- 481
- [37]. J. Garde, R. Catala, R. Gavara, R. J Hernandez, Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants. Food Additives and Contaminants, 2001, Vol. 18, pp 750-762
- [38]. Intorre, B.I, Martell, A.E., J. Am. Chem. Soc., 82, 358 (1960)
- [39]. O. Lau, S. Wong, Contamination in food from packaging material. Journal of Chromatography A, Vol. 882, 255-270, (2000).
- [40]. H. Zweifel, Handbook of Plastic Additives - 5 ed. Carl Hanser Verlag. Munich (Allemagne), (2001)
- [41]. S.I. Yachigo, « In Handbook of Polymer Degradation », Edition DEKKER, chap 9, New York, 1992
- [42]. K. Hinrichs, O. Piringer, « Evaluation of migration models to used under Directive 90/128/EEC », Final report contract SMT4-CT98-7513, European Commission, Directorate General for Research, Report-EUR 20604EN, Brussels, 2002.
- [43]. Wolf C, Angellier-Coussy H, Gontard N, Doghieri F, Guillard V (2018) Comment la forme des charges affecte les propriétés barrière des nanocomposites polymères/particules non poreuses : Une revue. J Membr Sci 556 : 393-418
- [44]. (EFSA), E. F. S. A. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to 2- Isopropyl thioxanthone (ITX) and 2- ethylhexyl- 4- dimethylaminobenzoate (EHDAB) in food contact materials. EFSA J. 3, 293 (2005)
- [45]. 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
- [46]. P. Amarelis, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat, Université Paris 6, France, 2005.
- [47]. M. N. Andres Perez, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008.

Références bibliographiques

- [48]. A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006
- [49]. M.W. Lertwimolnun, « Réalisation des nanocomposites polypropylène/ Argile par extrusion bivis », Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (France), 2006.
- [50]. 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
- [51]. R. E. White, « Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource », The Journal of Applied Ecology, Vol 36, 1999.
- [52]. M. J. Minet, « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », thèse, Université Paris XI, Orsay, France, 2003
- [53]. S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », Progress in Polymer Science, Vol 33, 2008.
- [54]. A. Illaik, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL) », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008
- [55]. B. Azaizi « l'huile essentielle de plante médicinale lythrum salicaria », Université 8 mai 1945, Guelma, 2021
- [56]. SABIC ® LLPDE R50035 Series
- [57]. Information, T. & Additives, P. Irganox ® 1081. 1-2 (2010).
- [58]. R. segni, Thèse de l'Université Blaise Pascal, 2005, Clermont – Ferrand.
- [59]. A. Kerkour, Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'une faille en Polyéthylène base Densité, thèse, Université de Jijel, 2010
- [60]. W.H. Flannery, B.P. Teukolsky, S.A. in numerical Recipes in Pascal, Ed. Cambridge, University Press, Cambridge, 1989., [BEVINGTON, P.R.ROBINSON, D.K, in Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Ed. Mc Grow-Hill, New- York, 1992

Résumé

Les additifs présents dans les emballages alimentaires en contact avec les aliments gras ont tendance à migrer rapidement vers ces derniers. Ceci est lié entre à l'affinité qu'ont un certain nombre de ces molécules, notamment les antioxydants primaires, avec ce type de nourriture. Ce phénomène, appelé « migration », est de nature physique. IL est susceptible d'altérer à terme la qualité de l'aliment emballé. De plus, il pourra même présenter un risque à la santé du consommateur si la quantité dépasse un certain seuil.

Le présent projet a pour finalité de suivre puis de modéliser la migration d'un antioxydant phénolique, l'Irganox 1081, présent dans un film en PEBDL/HDPE vers un simulant des aliments gras appelé simulant D.

Au terme de cette étude, les coefficients de diffusion et de partage seront déterminés en fonction de la température et en fonction du taux de charge en HDPE. De plus, la durée maximale de conservation des aliments gras sera modélisée.

Mots clés : PEBDL. HDPE. Irganox 1081. Coefficient de diffusion. Coefficient de partage. Simulant d'aliments. Migration.

Abstract

Additives present in food packaging that come into contact with fatty foods tend to migrate rapidly into them. This is partly due to the affinity that a number of these molecules, particularly primary antioxidants, have for this type of food. This phenomenon, called "migration," is physical in nature. It can eventually alter the quality of the packaged food and may even pose a health risk to the consumer if the amount exceeds a certain threshold.

The aim of this project is to monitor and model the migration of a phenolic antioxidant, Irganox 1081, present in a LLDPE/HDPE film to a fatty food simulant called simulant D.

At the end of this study, the diffusion and partition coefficients will be determined based on temperature and the loading rate in HDPE. Additionally, the maximum shelf life of fatty foods will be modeled.

Keywords: LLDPE, LDH, Irganox 1081, diffusion coefficient, partition coefficient, food simulant, migration.

المخلص

المواد المضافة الموجودة في عبوات المواد الغذائية التي تلامس الأطعمة الدهنية تميل إلى الهجرة بسرعة نحو هذه الأخيرة. هذا يرجع جزئياً إلى الألفة التي تتمتع بها عدد من هذه الجزيئات، وخاصة مضادات الأكسدة الأولية، مع هذا النوع من الطعام. هذه الظاهرة، المسماة "الهجرة"، هي ظاهرة فيزيائية. يمكن أن تؤدي في النهاية إلى تغيير جودة الغذاء المعبأ وقد تشكل حتى خطراً على صحة المستهلك إذا تجاوزت الكمية حداً معيناً.

يهدف هذا المشروع إلى متابعة ثم نمذجة هجرة أحد مضادات الأكسدة الفينولية، إيرغانوكس 1081، الموجود في فيلم من (PEBDL/HDPE) إلى محاكي للأطعمة الدهنية يسمى المحاكي (D)، وفي نهاية هذه الدراسة، سيتم تحديد معاملات الانتشار والتوزيع بناءً على درجة الحرارة ونسبة التحميل في (HDPE). بالإضافة إلى ذلك، سيتم نمذجة الحد الأقصى لعمر تخزين الأطعمة الدهنية.

الكلمات المفتاحية: HDPE، PEBDL، إيرغانوكس 1081، معامل الانتشار، معامل التوزيع، محاكي الأطعمة، الهجرة.