

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



Université A. Mira Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**Étude et quantification de la diffusion du CHIMASSOB 81 dans le polyéthylène
basse densité**

Présenté et soutenu publiquement le 23 juin 2014 par :

Farid MADI

Devant le jury composé de :

A. DIB	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Président
N. HAMAI	Maître de Conférences classe B, Université A. Mira Bejaia	Examineur
H.TIGHZERT	Maître Assistant classe A, Université A. Mira Bejaia	Examineur
A. KERKOUR	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Encadreur

2013/2014

Remerciements

En premier lieu, je remercie DIEU tout puissant de m'avoir aidée pour arriver à terme de ce travail.

Je tiens à exprimer mon grande reconnaissance et profonde gratitude à :

-Mon promoteur M^r KERKOUR pour son aide et ses conseils pour le bon déroulement de ce travail.

- Je remercie vivement Monsieur le Président du jury ainsi que l'ensemble du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail, sans oublier ceux qui ont contribué à ma formation.

Dédicaces

Je dédie ce travail à:

Mes très chers parents

ma fiancée et ma sœur

Mes grand parents que dieu les bénies

Tous mes adorables amis

Tous mes enseignants

Ceux qui cherchent leur nom ici

Farid MADI

Liste des figures

Figure 1 – structure chimique de PEBD.....	5
Figure 2 – Schématisation des trois principaux mécanismes de perte d’adjuvants.....	10
Figure 3– Schématisation de la pénétration d’un solvant dans un polymère.	10
Figure 4- Répartitions des facturations par matériaux dans le domaine de l’emballage.....	13
Figure 5-Répartition des quantités de plastique livrées par secteur.	13
Figure 6-Principaux polymères sur le marché de l’emballage alimentaire.....	14
Figure 7– Transferts de matières emballage/aliment.	15
Figure 8— Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie.	29
Figure 9— Schéma de principe d’un spectrophotomètre.....	30
Figure 10- – Lampe UV au deutérium	31
Figure 11- Lampe à filament de tungstène.....	31
Figure 12- monochromateur.....	32
Figure 13- photodiode	33
Figure 14-photomultiplicateur.....	33
Figure 15-Structure chimique CHIMASSORB 81.....	36
Figure 16- La cellule de migration	39
Figure 17- L’étuve de migration	40
Figure 18. Spectroscopie d’absorption UV-visible	40
Figure 19-Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PEBD stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible.....	41
Figure 20- Courbe d’étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PEBD par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm, c- bande à 244 nm.....	43
Figure 21 - migration à 60°C ; spectres UV à t= 0h.....	45
Figure 22 - migration à 60°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 0h.....	45
Figure 23 – migration, à 60°C ; spectre UV à t= 1h.....	46
Figure 24 - migration à 60°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 1h.....	46
Figure 25 - migration à 60°C ; spectre UV à t= 2h	47
Figure 26 - migration à 60°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 2h.....	47
Figure 27 - migration à 60°C ; spectre UV à t= 4h	48

Figure 28 - migration à 60°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 4h.....	48
Figure 29 - migration à ; 80°C spectre UV à t= 0h	49
Figure 30 - migration à 80°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 0h.....	49
Figure 31 - migration à 80°C ; spectre UV à t= 1h	50
Figure 32 - migration à 80°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 1h.....	50
Figure 33 - migration à 80°C ; spectre UV à t= 2h	51
Figure 34 – migration à 80°C, profil du pic1 (329 nm) à t= 2h	51
Figure 35 - migration à 80°C ; spectre UV à t= 4h	52
Figure 36 - migration à 80°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 4h.....	52
Figure 37 - migration à 100°C ; spectres UV à t= 0h.....	53
Figure 38 - migration à 100°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 0h.....	53
Figure 39 - migration à 100°C ; spectre UV à t= 1h	54
Figure 40 - migrations à 100°C, profil du pic1 (329 nm) à t= 1h	54
Figure 41 - migration à 100°C ; spectre UV à t= 2h	55
Figure 42 - migration à 100°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 2h.....	55
Figure 43 - migration à 100°C; spectre UV à t= 4h	56
Figure 44 - migration à 100°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 4h.....	56
Figure 45 - Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PEBD.	58
Figure 46 - Variation de l'énergie d'activation en fonction de la masse molaire du stabilisant.	60

Liste des tableaux

Tableau 1 – Principaux types d’additifs utiliser les matériaux plastiques.....	8
Tableau 2 – Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire d’après	18
Tableau 3 – Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères. .	21
Tableau 4 – Valeurs des paramètres du modèles de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.	22
Tableau 5– Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfine à 23°C.....	23
Tableau 6 – Informations toxicologiques demandées par l’EFSA pour l’évaluation substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire.....	25
Tableau 7 – Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température	57

Liste des abréviations

$A'_P, \tau, a, b, \alpha', K$	Paramètres des modèles semi-empiriques spécifiques à chaque polymère.
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène.
ADN	Acide désoxyribonucléique.
ARN	Acide ribonucléique
C	Concentration du composant dans la matrice polymère.
D_0	Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température.
D_P	Coefficient de diffusion dans le polymère.
d_p	Epaisseur du polymère.
DJT	Dose journalière tolérable
E_a	Energie d'activation de diffusion.
$K_P,$	Coefficient de partage du migrant entre le polymère et l'aliment (ou son simulant).
LMG	Limites de migration globale
LMS	Limites de migration spécifique
M ou MM	Masse Molaire.
M_0	Valeur de référence de 1 g/mol.
MDPE	Medium Density Polyethylene.
PA	Polyamide.
PBT	Polybutylène téréphtalate.
PBTP	Polybutylene terephtalate.
PC	Polycarbonate.
PEBD / LDPE	Polyéthylène Basse Densité / Low Density Polyethylene.
PEBDL, LLDPE	Polyéthylène basse densité Linéaire, Linear Low Density Polyethylene.
PEHD / HDPE	Polyéthylène Basse Densité / High Density Polyethylene.
PEN	Polyéthylène naphtate.
PET	Polyéthylène Téréphtalique.
PP	Polypropylène.
PS	Polystyrène .
PVA	polyvinyle alcool.
PVC	Polychlorure de Vinyle .
PVDC	Polychlorure de vinylidène.
QM	Concentration maximale dans le matériau d'emballage.
QMA	Concentration maximale par unité d'emballage.
R	Constate du gaz parfait.
r	restriction.
SB	Styrène butadiène
SML	Limite de migration spécifique ou Specific Migration Limit).
t	Temps de migration.
T	Température.

Sommaire :

	Page
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I. LES POLYMERES : STABILISATION ET VIEILLISSEMENT PHYSIQUE.	
APPLICATION AU POLYETHYLENE BASSE DENSITE.	3
I.1 Généralités sur les polymères.....	3
I.1.1 Définition.....	3
I.1.2 Polyéthylène	3
I.2 Le polyéthylène basse densité	4
I.2.1 Historique	4
I.2.2 Polymérisation	4
I.2.3 Classification des polyéthylènes.....	4
I.2.4 Procédé de fabrication de PEBD	4
I.2.5 Propriétés du PEBD.....	5
I.2.5.1 Propriétés physiques	5
I.2.5.2 Propriétés chimiques	5
I.2.5.3 Propriétés mécaniques	6
I.2.5.4 Les avantages et les inconvénients de PEBD	6
I.2.5.5 Domaines d'application du PEBD.....	6
I.3 Les additifs	7
I.3.1 Définition.....	7
I.3.2 Les stabilisants.....	9
I.3.2.1 Types de stabilisants.....	9
I.3.3 Les vieillissements.....	10
I.3.4 Migration par diffusion des additifs dans des polymères	11
CHAPITRE II. LES POLYMERES DANS LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES : DESCRIPTION, TOXICITE, MODELISATION ET TECHNIQUE D'ANALYSE.....	12
II.1 Introduction	12
II.2 Les interactions emballage / aliment	14
II.2.1 La perméation	15

II.2.2	La sorption.....	15
II.2.3	La migration	16
II.3	Fondements sur la migration polymères / aliments.....	16
II.3.1	Diffusion migrant à travers le polymère.....	16
II.3.2	Solvatation dans l'interface polymère / aliment.....	17
II.3.3	La dispersion de la molécule diffusante	17
II.4	Les facteurs d'influence sur la migration	17
II.4.1	La nature des constituants du polymère	18
II.4.2	La nature et l'état du polymère.....	19
II.4.3	La cristallinité du polymère dans un emballage	19
II.4.4	Le coefficient de la diffusion.....	19
II.4.5	Approche « worst-case »	20
II.4.6	Approche déterministe.....	21
II.4.7	Approche stochastique.....	22
II.5	Cadre réglementaire européen sur les matériaux a entré en contact avec les denrées alimentaires	23
II.5.1	Directive 2002/72/CE.....	24
II.5.2	Directive 85/572/CEE	27
II.5.3	Règlement No. 10/2011	27
II.6	Rappels théoriques de la migration solide-solide.....	28
II.7	Technique d'analyse spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible	29
II.7.1	Introduction	29
II.7.2	Principe.....	30
CHAPITRE III	ETUDE EXPERIMENTALE	34
III.1	Introduction	34
III.2	Présentation des matériaux utilisés pour la préparation des films.....	34
III.2.1	Le polyéthylène	34
III.2.2	Stabilisant utilisé	35
III.2.2.1	Présentation du CHIMASSORB 81	35
III.2.2.2	Application	35

III.2.2.3 Apparence.....	35
III.2.2.4 Propriétés chimiques	35
III.2.2.5 Propriétés physiques.....	36
III.2.2.6 Autres propriétés	36
III.2.3 Etude toxicologique et écologiques du CHIMASSORB 81.....	37
III.2.3.1 Etude toxicologique.....	37
III.2.3.2 Etude toxicologique.....	37
III.3 Protocole expérimentale	38
III.3.1 Préparation des formulations.....	38
III.3.1.1 Lieu de préparation.....	38
III.3.1.2 Technique de mise en œuvre	38
III.3.1.3 Machine d’extrusion.....	38
III.3.1.4 Conditions d’extrusion	38
III.3.1.5 Type de films préparés	38
III.3.2 Protocoles opératoires de l’étude de la migration du stabilisant CHIMASSORB 81	39
III.3.3 Spectroscopie d’absorption UV-visible.....	40
III.3.4 Courbe d’étalonnage.....	41
III.3.5 Résultats	44
Conclusion générale	61
Bibliographie	62

Introduction générale

Les emballages protègent les produits au cours de leur transport, permettent leur conservation et son support à la fois marketing et pour les informations au consommateur. Leur développement a induit une forte évolution de nos habitudes de consommation.

Les matériaux utilisés dans la conception des emballages alimentaires sont divers : papier, carton, verre, bois, aluminium, acier et matières plastiques. Les matériaux plastiques sont ceux qui ont connus la plus grande diversification et le plus grand nombre de développements [1].

Les polymères et en particulier le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le polyéthylène téréphtalate (PET) sont aujourd'hui et de loin les matériaux les plus utilisés dans l'emballage alimentaire. Ces polymères emballent en effet actuellement plus de 40% des produits alimentaires échangés à travers le monde et ceci grâce à leurs divers atouts en particulier l'effet barrière, l'inertie chimique et leur bas prix de revient [2].

Ils ont ainsi réussi à supplanter les matériaux traditionnellement utilisés pour l'emballage des aliments tel que le bois, le métal et le verre. Toutefois, il est important de noter qu'un ensemble d'additifs et de stabilisants ont été utilisés dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces polymères sans se soucier au départ à leur impact et leurs risques sur l'homme et son environnement [3].

Le polyéthylène basse densité est le plus utilisé dans la plasticulture vu ses bonnes propriétés optiques et mécaniques, sa facilité de mise en œuvre ainsi que son bas prix de revient [4]. Il représente 40% de la consommation total en hauts polymères [5]. Cependant, lorsque celui-ci est exposé aux facteurs climatiques tels que les rayons solaires, la température, humidité, la pollution atmosphérique, subit des modifications dans sa structure chimique dont la conséquence directe est la détérioration de ces propriétés physico-mécaniques [6].

Un matériau donné, caractérisé par sa composition, a donc une « durée de vie commerciale », limitée au bout de laquelle il est remplacé par un nouveau matériau dont le comportement à long terme est différent [7].

En effet, la perte physique des additifs liée aux phénomènes de diffusion et de migration vers la surface du polymère favorise le processus de dégradation d'une part, et d'autre part, constitue une source potentielle de contamination de l'environnement [8]. Par conséquent,

la stabilisation du PEBD est nécessaire pour améliorer sa durée de vie. Elle peut être interne par la modification des macromolécules ou externe, apportée par des adjuvants [7].

Cependant, l'usage des adjuvants ou additifs n'est pas sans risque pour l'homme et son environnement. En effet, certains additifs sont Cancérigènes, Mutagènes et Reprotoxiques. On les appelle les C.M.R. Ceux-là sont totalement bannis en contact avec la nourriture. D'autres adjuvants présentent des risques de toxicité lorsqu'ils dépassent un certain seuil appelé Limite Spécifique de Migration (SML en anglais). Ceux-là, ne ils sont pas autorisés lorsque leur migration dépasse ce seuil.

Dans ce mémoire nous allons suivre le comportement migratoire d'un absorbeur UV de la classe des benzophénones au sein de la matrice du polyéthylène basse densité extrudé sous forme de films de 100 μm d'épaisseur. Cet additif, le CHIMASSORB 81, présente un SML de 6 mg/Kg de nourriture selon la directive 2002/72/EC [9].

Dans une perspective de préservation de la santé du consommateur, nous allons aussi modéliser la migration de notre adjuvant en calculant sa vitesse de migration (coefficient de diffusion) au sein du film en PEBD et de là, nous comparerons ces résultats aux modèles semi-empiriques existants. Cela nous permettra de connaître avant même l'utilisation le risque d'exposition de l'homme à cet additif.

Pour atteindre cet objectif, nous allons divisés ce mémoire en deux partie distinctes. La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous diviserons en deux chapitres : - chapitre 1 : les polymères : stabilisation et vieillissement physique. Application au polyéthylène basse densité.

Chapitre 2 : les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et la technique d'analyse

La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEBD et CHIMASSORB 81), et les conditions d'analyse, les modes opératoires utilisés, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.

Ce mémoire est enfin terminé par une conclusion générale.

I. Les polymères : stabilisation et vieillissement physique.

Application au polyéthylène basse densité.

I.1 Généralités sur les polymères

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées. Leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels), leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques les rendent de plus en plus utiles [10].

I.1.1 Définition

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 [11].

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

I.1.2 Polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est très largement utilisé comme matériau d'isolation à cause de ses propriétés diélectriques combinées à son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et sa bonne résistance aux agressions chimiques [12]. Le PE est une polyoléfine linéaire issue de la polymérisation radicalaire de l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

On classe habituellement les PE selon leur masse volumique à 23 °C : [13]

- Le PE haute densité (PEHD)
- Le PE moyenne densité (PEMD)
- Le PE basse densité (PEBD)

I.2 Le polyéthylène basse densité

I.2.1 Historique

L'utilisation des matériaux plastiques est appelée à se développer d'avantage dans le future notamment dans le secteur de l'agriculture, en particulier dans le domaine de la plasticulture. De toutes ces matières plastiques, le polyéthylène est celle dont le développement est le prodigieux, comme il détient la plus grande part du marché [5]. Seul ce matériau présente les quatre qualités requises : mouillabilité, résistance à l'eau, forte constante diélectrique et faible tangente de perte [14].

I.2.2 Polymérisation

La polymérisation se fait suivant deux types de procédés conduisant à deux produits différents :

- Procèdes à haute pression, donnant le polyéthylène à basse densités : PEBD.
- Procèdes à basse pression, donnant le polyéthylène à haute densités : PEHD.

I.2.3 Classification des polyéthylènes

Il existe de nombreux types de polyéthylènes et principalement deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique à 23°C [13] :

- Polyéthylène basse densité ou PEBD : Masse volumique allant de 0,915 à 0,935 g/cm³
- Polyéthylène haute densité ou PEHD : Masse volumique allant de 0,94 à 0,97g /cm³

I.2.4 Procédé de fabrication de PEBD

L'éthylène se polymérise sous l'action de la chaleur et de la pression (1000 à 1500 bars), en présence de traces d'oxygène (0,01%) comme catalyseur. Cette polymérisation est du type radicalaire. L'oxygène se fixe sur la double liaison en formant des peroxydes instables qui libèrent par dissociations les radicaux libres assurant la propagation des chaines mais la probabilité de se ramifier par fixation d'une molécule d'éthylène, est élevée. Il existe en moyenne tous les 20 à 100 atomes de carbone de la chaine principale une ramification plus au moins longue [14]. La structure chimique de PEBD peut être schématisée par la figure 1.

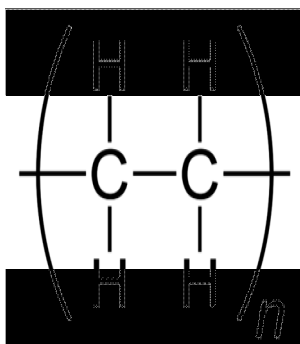


Figure 1 – structure chimique de PEBD

I.2.5 Propriétés du PEBD

I.2.5.1 Propriétés physiques

Le PEBD se présente sous forme d'un solide translucide, opaque sous forte épaisseur, à toucher paraffinique, souple, mais toujours flexible, inodore et non de toxique, Sa densité est de 0,915 à 0,935. Le polymère est un polymère semi-cristallin. Le taux de cristallinité inférieur 40 %. Il est livré sous forme de granulé, ayant de poids molaires moyens différents. Le polyéthylène est un matériau thermoplastique. Il fond de 105 à 115 °C, suivant son grande. Le PEBD a une faible résistivité et une grande rigidité diélectrique, c'est l'isolant courant qui possède le plus petit angle le perte [13].

I.2.5.2 Propriétés chimiques

- ❖ **Résistances chimiques** : En général, le polyéthylène basse densité présente une bonne résistance chimique. Il est :
 - Très résistant aux acides faibles.
 - Très résistant aux acides forts non oxydants.
 - Très résistant aux bases faibles et fortes.
 - Résistant aux solvants organiques jusqu'80°C mais perméables.
- ❖ **Action biologique** : Les PEBD peuvent être attaqués par des bactéries ou des micro-organismes.

❖ **Vieillessement** : Les PEBD sont sensibles à la lumière et, de ce fait, pour des applications de longue durée (1 année), on les protège par du noir de carbone (câblerie, films pour ensilage) ou par des adjuvants anti-UV-IR (films pour couverture de serres) [15].

I.2.5.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des PEBD dépendent, essentiellement, de la masse molaire et de cristallinité [15]. Le PEBD a de bonnes propriétés mécaniques à température ambiante et une bonne résistance aux chocs [16].

I.2.5.4 Les avantages et les inconvénients de PEBD [17]

- **Les principaux avantages du polyéthylène basse densité sont :**
 - Grande inertie chimique (acide, base, sels).
 - Isolation thermique et électrique.
 - Bonne résistance aux chocs.
- **Les principaux inconvénients du polyéthylène basse densité sont:**
 - Sensible à l'UV.
 - Mauvaise tenue à la température.
 - Collage très difficile.
 - Inflammable

I.2.5.5 Domaines d'application du PEBD

Ils sont très vastes, tels que [18] :

- L'isolation des câbles électriques.
- L'agriculture : couverture des serres agricoles, paillage.
- L'emballage : films pour sacheries et emballage pour palettes (thermo-rétractable) et bouchons pour les bouteilles.
- Les récipients ménagers ou industriels : cuvette, pots, bouteilles,
- L'hydraulique : tuyaux souples, membranes, jouets.
- Le bâtiment (gaines électriques).

I.3 Les additifs

I.3.1 Définition

Les additifs sont ajoutés aux matières plastiques afin de faciliter leur mise en œuvre, de modifier, d'améliorer ou d'adapter leurs propriétés mécaniques, chimiques et biologiques et d'augmenter leur durée de vie [19].

Il existe un grand nombre d'additifs avec une multitude de rôles.

Tableau 1 – Principaux types d’additifs utilisés les matériaux plastiques [20]

Type de molécules	Effet recherché	Nature des molécules	Taux usuels
Antioxydants	Contre- vieillissement et oxydation (O ₂ , O ₃)	Dérivés phénoliques, amines aromatiques	< 0,5%
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones, benzotriazoles, complexes organométalliques	< 5%
Charges	Spécifique : tenue choc, thermique, chimique, glissement, abrasion, ..	TaCl, calcaire, graphite, ..	<50%
Colorants	Donner un aspect coloré	Pigments minéraux (oxydes de Ti, Fe, Cr, Cd, Mb, ect.)et organique (noir de C)	<1%
Antistatiques	Dissiper l’énergie électrostatique	Dérivés aminés, ammonium quaternaire,alkylphénol, alkysulfonate	<2%
Lubrifiants internes	Faciliter le moulage, surfaces brillantes	Stéarate de Ca ou de Zn, oléamines, érucylamine, stéarique	<2%
Lubrifiants externe	Faciliter la séparation du moule	Cires, paraffine stéarate	<2%

Comme on le constate au tableau, les différentes classes d’additifs comprend les Antioxydants, les Anti-UV, les charges, les Colorants, les Antistatiques, les Lubrifiants internes et les Lubrifiants externe.

A titre des exemples :

- les anti-UV empêchent ou retardent la dégradation photochimique. Il existe plusieurs classes de molécules, parmi les plus cités : les Benzophénones, les Benzotriazoles, les Complexes organométalliques. Ces molécules sont utilisées à de faibles doses n’excédant pas 5%
- les Antioxydants ont pour rôles de contrer le vieillissent et l’oxydation. Il existe plusieurs classes de molécules, parmi les plus utilisés : les Dérivés phénoliques, les

amines aromatiques. Ces molécules sont utilisées à de très faibles doses, ne dépassant pas 0,5%.

I.3.2 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 [21]

I.3.2.1 Types de stabilisants

Il existe deux principaux types de stabilisants :

➤ 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 [22].

➤ 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 [22].

Le **CHIMASSORB 81**, l'objet de notre étude, est le Méthadone, [2-hydroxy-4-(octyloxy)phenyl]phenyl,. C'est une molécule qui appartient à la classe des benzophénones. Il sera présenté en détail dans la partie expérimentale.

I.3.3 Les vieillissements

Les additifs peuvent migrer du polymère vers l'environnement extérieur ou inversement selon un processus purement physique. Ce processus conduit souvent à une réduction de la durée de vie du matériau, à une pollution de l'environnement et/ou à des altérations de certaines de ces propriétés [23]. Les deux principaux vieillissements physiques, schématisés dans (les figures 2 et 3) sont : le vieillissement physique induit par la pénétration d'un solvant dans un polymère et le vieillissement physique occasionné par une perte d'adjuvants.

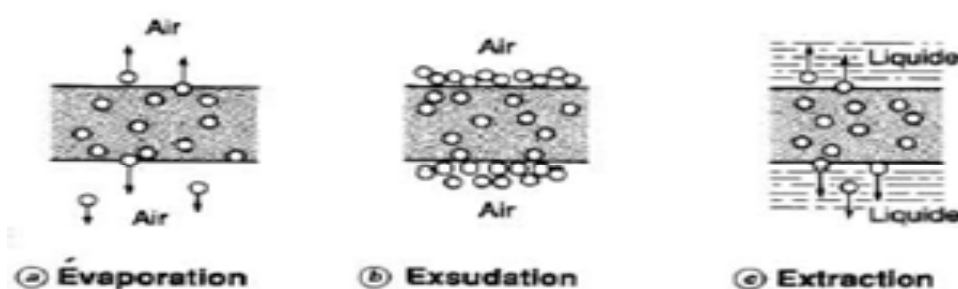


Figure 2 – Schématisation des trois principaux mécanismes de perte d'adjuvants.[23]

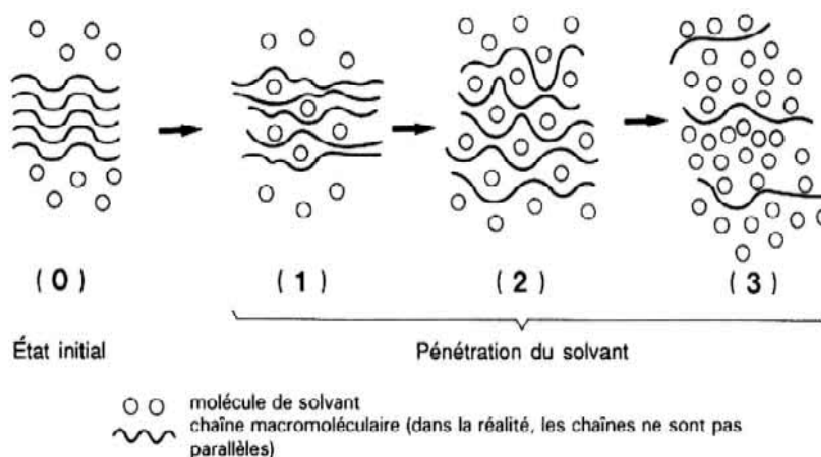


Figure 3– Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère. [24]

I.3.4 Migration par diffusion des additifs dans des polymères

La diffusion est un phénomène de transport moléculaire dont l'origine est l'existence d'un gradient de concentration. En effet, la diffusion tend à homogénéiser la répartition de l'additif dans le polymère. Elle se fait des points de plus forte concentration vers les points de plus faible concentration [25]. La diffusion d'une molécule peut être décrite comme une suite de sauts thermoactives depuis une position initiale vers un « trou » ou un « canal ». Ce passage est momentanément ouvert dans le réseau macromoléculaire par les mouvements moléculaires [26]. La diffusion est donc d'autant plus rapide que la mobilité moléculaire est élevée. En effet, le mouvement des chaînes implique une probabilité de création de volumes libres accessibles pour l'additif. Par conséquent, la diffusion est plus rapide dans un matériau caoutchoutique et peu cristallin, qui présente une plus grande mobilité moléculaire, que dans un matériau vitreux et semi-cristallin. La mobilité moléculaire dépend principalement de la température. On considère en général que la diffusion des molécules simples, comme les gaz, est Fickienne, c'est-à-dire que « le flux de diffusion du pénétrant est proportionnel à son gradient de concentration » [27].

II. Polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

II.1 Introduction

Dans les dernières décennies, les matériaux polymères ont partiellement remplacé les matériaux traditionnels tel que le papier, le métal, le verre, le bois, les fibres naturelles et les caoutchoucs naturels dans les domaines de l'habillement, l'électricité, l'électroniques, l'automobile, l'aéronautique, le loisir, l'emballage de la nourriture, les produits de sportif, etc.

Les matériaux plastique, ou matériaux polymères, sont des matériaux constitués de macromolécules obtenues par polymérisation à partir d'un ou plusieurs motifs unitaires. les motifs les plus simples permettent d'obtenir les plastiques de base que sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) et le polystyrène (PS).

Des plastiques techniques sont obtenus par polymérisation à partir de motifs plus complexes ou de plusieurs motifs. C'est le cas par exemple du polyéthylène téréphtalate (PET).

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, les matériaux plastiques ont pris ces dernières années une part de plus en plus importante du marché. Ils représentent, en répartition des fracturations, 33% des matériaux utilisés dans le domaine (Figure 4). Le secteur de l'emballage représente en quantité 30% de l'utilisation des matières plastique (Figure 5). Dès leur conception, les polymères plastiques étaient destinés à remplacer les matériaux traditionnels tels que le verre, l'acier ou le bois. La transformation des polymères donne, surtout avec l'injection, un produit

prêt à l'emploi et multifonctionnel, contrairement aux métaux par exemple qu'il faut assembler ou usiner en plusieurs étapes [20] Les principaux polymères utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire sont [28] : PE, PP, PET, éthylène-acétate de vinyle (EVA), éthylène-alcool vinylique (EVOH), polyamides (PA), PVC, poly(chlorure de vinilidène) (PVDC), PS, styrène-butadiène (SB), acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

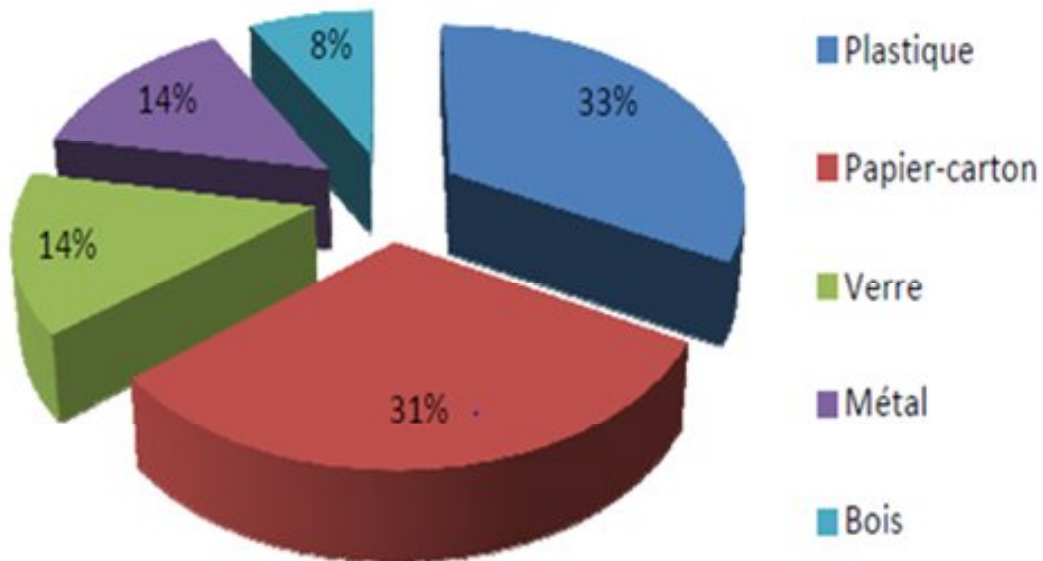


Figure 1- Répartitions des facturations par matériaux dans le domaine de l’emballage. [29]

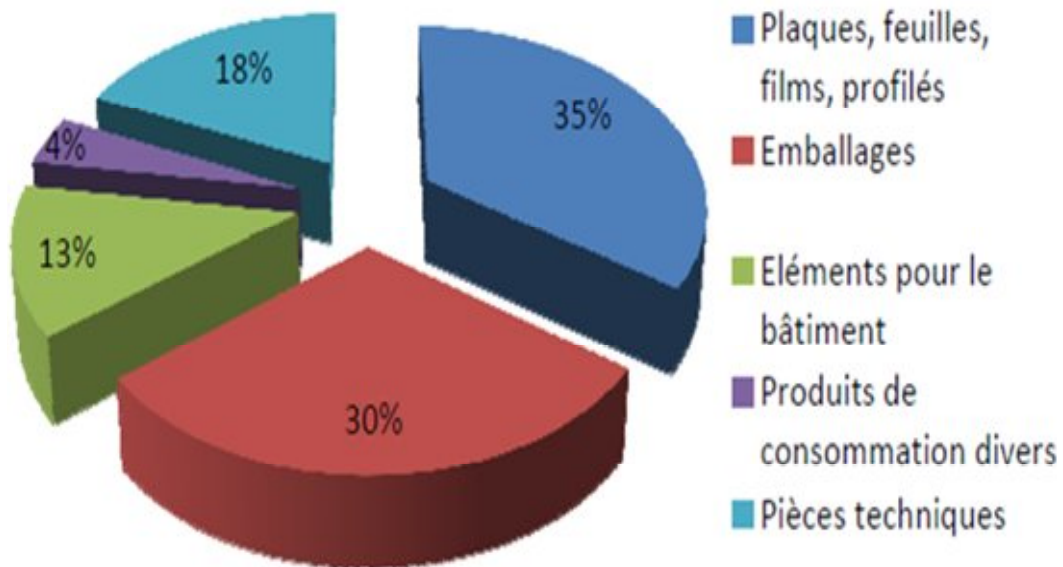


Figure 2-Répartition des quantités de plastique livrées par secteur. [29]

Dans l’industrie alimentaire, l’utilisation d’emballages à base de polyéthylène est prépondérante, soit 35% comme le montre la (Figure 6). La diversité des législations européennes obligeait les industries de l’emballage à demander de nombreuses autorisations

et à adapter leurs matériaux à chaque pays, au nom de la sécurité du consommateur et de la protection de l'environnement.

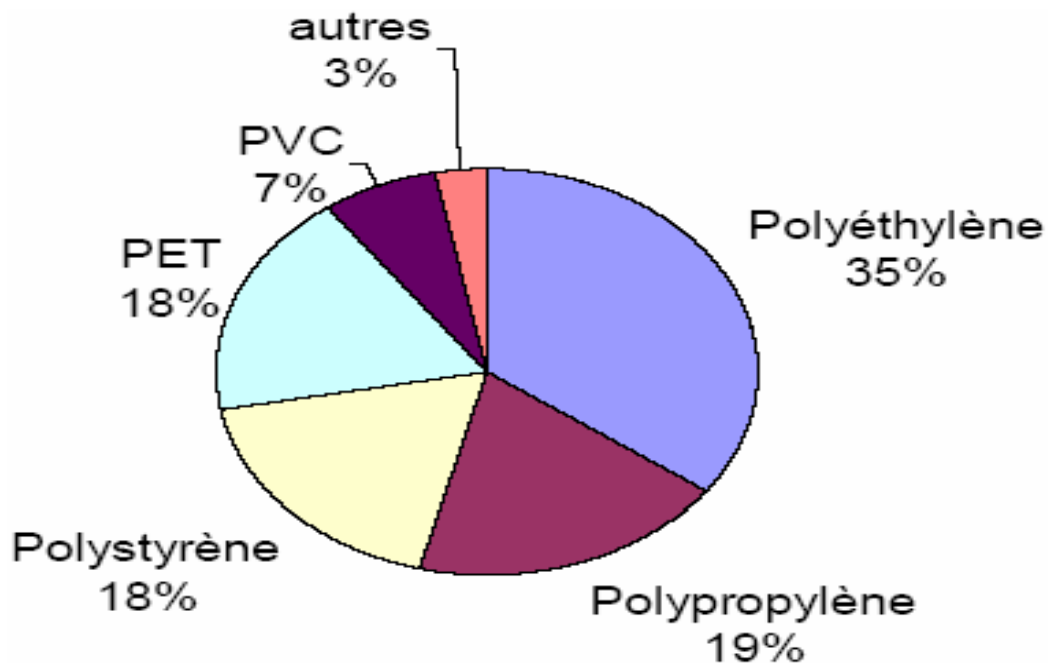


Figure 3-Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire.[30]

II.2 Les 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 [31]. Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption et la migration. Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans la figure 7

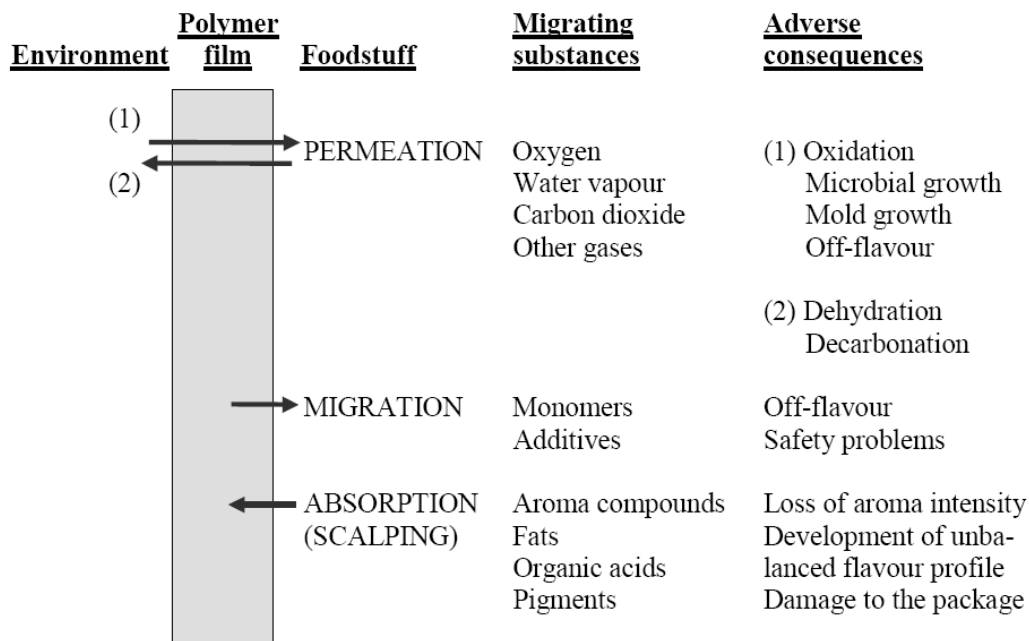


Figure 4– Transferts de matières emballage/aliment.[32]

II.2.1 La perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l’emballage, notamment l’O₂ vers l’aliment, le CO₂ vers l’extérieur de l’emballage et le passage des composés volatils de l’extérieur vers l’aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d’éviter la prolifération des bactéries dans l’aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d’un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l’extérieur (perte d’arômes) et les substances susceptibles de passer de l’extérieur vers l’aliment (contamination de produit) [19]

II.2.2 La sorption

La sorption est l’assimilation des constituants de l’aliment par la paroi l’emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l’aliment et entraîner une modification structurale du polymère [33]. 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 [34]. 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) [35]. 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 [36].

II.2.3 La migration

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, néoformés, etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire.

II.3 Fondements sur la migration polymères / aliments

La migration peut se définir comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment [37]. Le processus de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrit en trois étapes étroitement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes [21]:

- La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion (D_p).
- La solvation de l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage (K_p).
- La dispersion de la molécule diffusante dans l'aliment qui dépend de la solubilité et du coefficient de diffusion.

II.3.1 Diffusion migrant à travers le polymère

Le coefficient de diffusion (D_p) représente la vitesse de migration d'une substance à travers chaque phase. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment peut être modélisée par la deuxième loi de Fick suivant l'équation (1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Où

C c'est la concentration du composé diffusant, x est la position dans le matériau et t est le temps.

II.3.2 Solvation dans l'interface polymère / aliment

Le coefficient de partage est l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment /polymère. Le coefficient de partage (K_p) de chaque migrant est défini par le ratio entre la concentration en équilibre dans le polymère (C_p) et

$$K_p = \frac{C_p}{C_s} \quad (2)$$

En termes de sécurité alimentaire, même si une valeur de K_p élevée limite la migration de substances de l'emballage vers l'aliment, il est souhaitable d'avoir des coefficients de partition bas pour éviter la perte d'arômes et le goût des aliments conditionnés [38].

II.3.3 La dispersion de la molécule diffusante

Selon [21], au-delà de l'interface du polymère, les molécules se dispersent dans l'aliment au hasard. Le fait de mélanger ou agiter le produit conditionné pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique. Cependant, les principaux facteurs qui affectent la dispersion sont la solubilité du migrant envers l'aliment et le coefficient de diffusion de chaque molécule.

II.4 Les facteurs d'influence sur la migration

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage. Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère. Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la diffusivité.

II.4.1 La nature des constituants du polymère

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

De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques, non listées dans le règlement N°10/2011, telles que des impuretés des monomères, des produits de dégradation des additifs et des polluants du PET recyclé, peuvent être aussi présentes dans le polymère. Ces composés sont aussi d'éventuels migrants et beaucoup d'entre eux restent encore à identifier [39]. La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules. [35] ont rapporté que le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse moléculaire augmente. Trois catégories différentes des migrants représentées dans (le tableau 2) ont été listées.

Tableau 2 – Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire d'après [35]

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

D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids moléculaire supérieur à 1000 g/mol ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent

pas un risque pour la santé humaine [33]. En ce qui concerne la structure du diffusant, selon les références citées par [40], les molécules linéaires diffusent 1000 fois plus vite que les molécules de forme sphérique avec la même masse moléculaire. [39] a mis en évidence que l'introduction des groupes *tert*-butylé dans les antioxydants phénoliques diminue la diffusion de ceux-ci.

II.4.2 La nature et l'état du polymère

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de la nature et de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfines et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA). Par contre, le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante [40].

II.4.3 La cristallinité du polymère dans un emballage

Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. La phase cristalline est composée par un assemblage ordonné des chaînes polymériques liées entre elles. Les chaînes de la phase amorphe sont plus ou moins désordonnées et jouent le rôle de liaison entre les cristallites qui constituent la phase cristalline. Les phénomènes de diffusion ont été décrits au moyen de deux modèles: un modèle de volume libre et un modèle moléculaire. Dans les deux cas, la diffusion est basée sur l'existence d'une reptation entre les microcavités ou les vides de la phase amorphe des polymères semi-cristallins. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces. La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en diminuant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. En effet, la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes et allonge le chemin de diffusion. C'est pour cette raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion [42]. De plus, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité. [40]

II.4.4 Le coefficient de la diffusion

La théorie la plus approuvée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle attribue la migration à la probabilité du migrant de trouver un

trou voisin suffisamment large pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, les équations permettant de prédire le coefficient de diffusion basées sur cette théorie comportent plusieurs paramètres qui sont difficiles à prédire ou mesurer [43-44]. C'est pour cette raison que nous recourons actuellement, pour les applications pratiques, à l'utilisation de relations semi-empiriques du coefficient de diffusion comme une fonction de la masse molaire du migrant et de la température. Elles sont discutées ci-après.

L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par contre, d'après les innombrables travaux en particulier celui de T. Naylor et coll. [45], est régit par une équation type Arrhenius

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Avec :

- D_0 : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température ; (cm^2/s).
- E_a : Énergie d'activation de diffusion ; (J/mol).
- R : Constante du gaz ; ($J/mol K$).
- T : la température ; (K).

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

II.4.5 Approche « worst-case »

L'utilisation de la modélisation pour des objectifs de réglementation doit toujours se situer du côté de la sécurisation de la consommation de l'aliment emballé. Il est inacceptable que le matériau d'emballage soit accepté par un modèle de prédiction, quant il est rejeté par les expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ces collaborateurs [46, 47, 48-49] qui ont développé un modèle pour prédire la valeur de la migration qui est toujours plus élevé que les résultats expérimentaux. C'est l'approche appelée en anglais "worst-case" ou en français "le pire des cas". Dans ce but, ils ont collecté des centaines de coefficients de diffusion mesurés et des résultats de migration expérimentaux reportés dans la littérature en particulier celle de P. Mercea [50] et K. Hinrichs et coll. [51]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante

$$D_p = 10^4 \cdot \exp\left(A'_p - 0,1351M^{2/3} + 0,003M - \frac{\tau + 10454}{T}\right) \quad (4)$$

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

Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de A'_p . Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le polyamide (Tableau 12.). 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'effets de la température sur le polymère, le paramètre τ (Tableau 12.) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [52, 49].

Tableau 3 – Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.

<i>Polymère</i>	<i>A'p</i>	<i>τ (K)</i>
Polyéthylène basse densité et très basse densité; <i>LDPE, LLDPE</i>	11,5	0
polyéthylène haute densité; <i>HDPE</i>	14,5	1577
Polypropylène; <i>PP(homo et random)</i>	13,1	1577
Polypropylène; <i>PP (rubber)</i>	11,5	0
Polystyrène; <i>PS</i>	0,0	0
Polystyrène choc; <i>HIPS</i>	1,0	0
Polyéthylène téréphtalate; <i>PET</i>	6,0	1577
Polybutylène téréphtalate; <i>PBT</i>	6,0	1577
Polyéthylène naphtate; <i>PEN</i>	5,0	1577
Polyamide; <i>PA</i>	2,0	0
Polychlorure de vinyle; <i>PVC</i>	0,0	0

II.4.6 Approche déterministe

W. Limm et H. Hollifield [42] ont proposé une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfines. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

$$D_p = D_0 \cdot \exp \left(\alpha' M^{1/2} - \frac{KM^{1/3}}{T} \right) \quad (5)$$

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 4.*). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs [42]. Ce modèle a été testé pour un large nombre (113) de coefficients de diffusions trouvés dans la littérature. En général, il donne une prédiction variant entre approximativement 2 fois plus faible et 8 fois plus grande, avec un extrême de 4 fois plus faible et 37 fois plus haut que les valeurs expérimentales [53].

Tableau 4 – Valeurs des paramètres du modèles de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.

<i>Polymère</i>	$\ln D_0$	α'	K
<i>PP</i>	-2,10	0,597	1335,7
<i>HDPE</i>	+0,90	0,819	1760,7
<i>LDPE</i>	-4,16	0,555	1140,5

II.4.7 Approche stochastique

C'est un modèle isotherme (à $T=23^\circ\text{C}$) proposé par E. Helmroth et coll. [54] à trois paramètres M_0 , a et b . Ce modèle se base sur le calcul de la probabilité pour laquelle une limite de migration donnée est dépassée. Le coefficient de diffusion proposé est calculé à partir de l'équation suivante

$$D_p = a \cdot \exp\left(-\left(\frac{M}{M_0}\right)^b\right) \quad (6)$$

Avec :

- M : Masse molaire ; (g/mol)
- M_0 : Une valeur de référence de 1 g/mol;
- a et b : Paramètres spécifiques pour chaque polymère et température.

Les paramètres a et b et la probabilité de distribution du coefficient de diffusion sont dérivés à partir des données expérimentaux des valeurs des coefficients de diffusion dans les

polyoléfines à la température ambiante de 23°C [55, 44]. Celles-ci sont représentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 – Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C

<i>Polymère</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>LDPE, LLDPE</i>	$1,2.10^{-6}$	<i>0,37</i>
<i>MDPE et HDPE</i>	$7,2.10^{-7}$	<i>0,39</i>
<i>PP</i>	$1,9.10^{-8}$	<i>0,36</i>

II.5 Cadre réglementaire européen sur les matériaux a entré en contact avec les denrées alimentaires

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments [56]

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

- Céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine,
- Entraîner une modification inacceptable de la composition de la denrée,
- Entraîner une altération des caractères organoleptiques de la denrée alimentaire.

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

- Des listes de substances autorisées «listes positives» pour la fabrication,
- Des critères de pureté,
- Des conditions particulières d'emploi des substances ou du matériau fini,
- Des limites migration spécifiques à certains composés,
- Des limites de migration globale,
- Des spécifications quant aux moyens d'analyse,

- Des dispositions sur la traçabilité,
- Des dispositions particulières sur l'étiquetage.

Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité. Dans les cas des matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire, la directive 2002/72/CE établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types des matériaux; complétée par la directive 82/711/CEE sur le contrôles de la migration et par la directive 85/572/CEE sur les simulants. Depuis le 1 avril de 2011, le règlement (EU) N° 10/2011 publié au Journal Officiel de la Commission Européenne le 14 janvier a abrogé ces directives. Cette nouvelle législation est entrée en vigueur le 1 mai 2011 et implique un élargissement au niveau du champ d'application et de la liste de constituants autorisés, ainsi qu'une modification des dispositions générales pour les contrôles de conformité (essais de migration et liste de simulants) [57]. Sa mise en place comporte une période d'adaptation aux nouvelles dispositions, qui prendra fin le 31 décembre 2015. Les essais de migration sont réalisés selon la directive 82/711/CE jusqu'au 31 décembre 2012. Ci-après, seront décrites les principales dispositions de la directive 2002/72/CE ayant servi d'appui pour la partie expérimentale de ce travail de recherche. Ensuite, les principales modifications du nouveau règlement N°10/2011 seront exposées.

II.5.1 Directive 2002/72/CE

Cette législation contient la liste de substances autorisées (liste positive) pouvant entrer dans la composition des matières plastiques avec leurs restrictions et/ou spécifications (LMS, QM, QMA et R) évaluées au regard de leur migration ou leurs potentiel toxique. Les substances qui ne sont pas sur cette liste sont soit interdites, soit n'ont pas été évaluées du fait du manque de données toxicologiques. La nature des tests toxicologiques dépend du niveau de migration, par exemple pour les migrations inférieures à 0,05 mg/kg d'aliment seuls des tests de génotoxiques sont présentés au tableau 6.

Tableau 6 – Informations toxicologiques demandées par l’EFSA pour l’évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire. [58]

Migration < 0.05 mg /kg (minimum dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (test for gene mutations in bacteria ; test for induction of gene mutation in mammalian cells ; test for induction of chromosomal aberrations in mammalian)
0.05 < migration < 5 mg/kg (intermediate dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (as above).
	90- day oral toxicity studies (in 2 species).
	Data to demonstrate the absence of potential for accumulation in man.
5 < migration < 60 mg/kg (full dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (as above).
	90- day oral toxicity studies (in 2 species).
	Studies on absorption, distribution, metabolism and excretion.
	Studies on reproduction (1 species) and developmental toxicity (2 species)
	Studies in long-term toxicity carcinogenicity (2 species)

Il est possible d’inclure de nouveaux constituants dans les listes positives. Pour obtenir cette autorisation, il est nécessaire de fournir les principales dispositions fixées par les instances scientifiques agréées : les données physico-chimiques ainsi que des données toxicologiques dans l’usage prévu permettant d’évaluer les risques pour la santé humaine. Dans cette directive, la notion de migration globale et les dispositions pour sa mesure sont décrites:

➤ **Les limites de migration globale (LMG)**

La migration globale est le premier critère pour évaluer l’inertie de l’emballage alimentaire. Elle est définie comme la masse totale cédée par l’emballage à l’aliment à son contact, appelé *migrant*. La LMG est fixée à 60 mg/kg d’aliment ou 10 mg/dm² de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.

➤ **Les limites de migration spécifique (LMS)**

La migration spécifique est la masse totale d’un constituant connu et bien identifié qui migre de l’emballage vers l’aliment, on parle de *migrant*. La LMS est basée sur des critères toxicologiques et peut s’exprimer en mg de migrant / kg d’aliment ou bien en mg de migrant / dm² de matériau. Cette limite est liée à la dose journalière tolérable (DJT) calculée selon la

relation: $LMS \text{ (mg/kg aliment)} = 60 \times DJT \text{ (mg/kg poids corporel/jour)}$ ou $LMS \text{ (mg/kg)} = 6 \times LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)}$ ou $LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)} = 10 DJT$.

➤ **La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM)**

C'est la quantité maximale autorisée de substance (dose maximale d'emploi) dans le matériau pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques.

➤ **La concentration maximale par unité d'emballage (QMA)**

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

➤ **La restriction (r)**

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

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

Établit les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être réalisés (temps de contact et température). Dans les cas de l'eau embouteillée en PET, pour laquelle le temps de contact réel est supérieur à 24h, le test de migration doit être réalisé pendant 10 jours à 40°C.

- **Directive 97/48/CE qui modifie la directive 82/711/CE:**

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

II.5.2 Directive 85/572/CEE

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

II.5.3 Règlement No. 10/2011

Dans ce nouveau texte, le champ d'application de la législation a été élargi aux couches en matières plastiques des matériaux et objets multicouches. Cette nouvelle réglementation concrétise le statut de certaines substances et/ou constituants des matières plastiques:

Il est précisé que les auxiliaires de polymérisation tels que les catalyseurs, les réactifs de transfert, allongement et arrêt de chaînes du polymère qui ne sont pas destinés à rester dans le polymère final ne sont pas soumis à la procédure d'autorisation de l'Union Européenne. Il est spécifié que les matériaux et objets en matières plastiques peuvent contenir des substances ajoutées involontairement (SAI ou NIAS en anglais pour «Non-Intentionally Added Substances»).

Il peut s'agir d'impuretés présentes dans les produits de départ, des produits de réaction ou de dégradation formés lors de la fabrication des matériaux ou objets en matières plastique. Cependant, le règlement établit l'impossibilité de prendre en compte et de lister toutes ces molécules. Par conséquent, des impuretés peuvent être présentes sans être inscrites sur la liste de l'Union Européenne. Pour les matériaux multicouches en matière plastique contenant une barrière fonctionnelle, il est établi que des substances non autorisées peuvent être utilisées derrière cette barrière fonctionnelle. Cependant, une limite maximale de migration de 10 µg/kg a été fixée pour la migration d'une substance non autorisée vers l'aliment à travers cette barrière. Il a été interdit d'utiliser des substances mutagènes, cancérogènes ou toxiques pour la reproduction. L'utilisation de nanoparticules pour la fabrication des matières plastiques et les risques toxicologiques associés doivent être évalués au cas par cas. Ces nanoparticules artificielles ne sont pas englobées dans ce règlement. En ce qui concerne, la liste de substances approuvées et les conditions d'essai de migration pour la conformité des matériaux plastiques:

- La liste des substances autorisées est complète et constituée pour une liste exhaustive de monomères et additifs.
- La limite de migration globale (LMG) pour les matières plastiques en contact avec des aliments destinés aux nourrissons et enfants en bas âge ne doit pas dépasser 60 mg des constituants totaux par kg de simulant de denrée alimentaire.
- Il a été établi une limite de migration spécifique (LMS) générique de 60 mg/kg pour les substances de la liste positive pour lesquelles aucune LMS ou restriction a été fixée.
- Les dispositions de base nécessaires à la réalisation des essais de migration des constituants des matériaux ont été modifiées (simulant, conditions des essais, etc.).

II.6 Rappels théoriques de la migration solide-solide

La diffusion dans un régime non permanent et en absence de transport et de réaction chimique d'un diffusant d'un solide vers un autre solide de la même espèce dans la direction x est exprimée par la 2^{ème} loi de Fick (1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Avec : C : Concentration du diffusant, t : temps de diffusion, D_p : Coefficient de diffusion, x : direction de diffusion.

La résolution analytique de l'équation (1), appliquée à une plaque semi-infinie, d'un diffusant mis en sandwich et suivant les conditions aux limites indiquées en (7), est exprimée, selon J. Crank [59] par la relation (8).

➤ **Conditions aux limites :**

$$t = 0 \left\{ \begin{array}{l} |x| < |h|; \quad C = 0 \\ |x| \leq |h| ; \quad C = C_0 \end{array} \right\}. \quad (7)$$

➤ **Equation de diffusion :**

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (8)$$

Avec :

h : Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque.

x : Distance par rapport au centre de la plaque.

Où *erf* : Fonction d'erreur exprimée par l'équation (9).

➤ **Fonction d'erreur *erfx* :**

$$erfx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr \quad (9).$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (9) est illustrée dans la Figure 8.

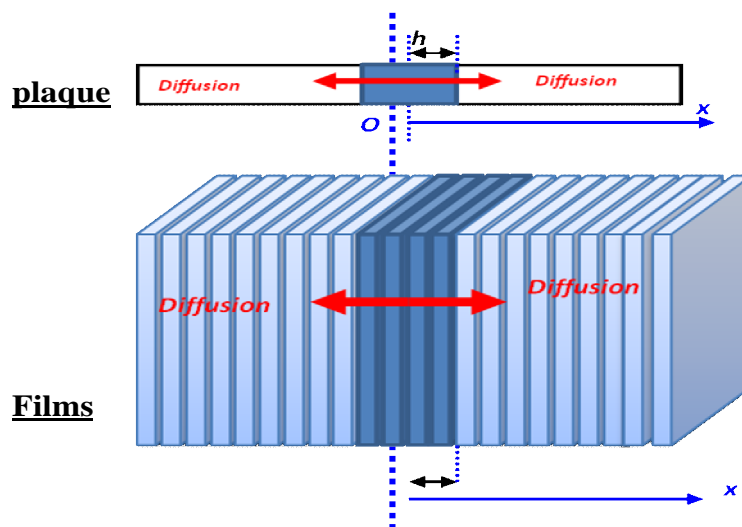


Figure 5— Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie. [3]

II.7 Technique d'analyse spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

II.7.1 Introduction

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.7.2 Principe

Le spectromètre utilisé dans les domaines ultraviolet ou le visible, comporte une source de rayonnement, un dispositif monochromateur, un récepteur et un appareil de mesure ou d'enregistrement. L'échantillon, habituellement placé entre monochromateur et le récepteur, est donc éclairé en rayonnement monochromatique (figure.9) [60]. Éléments constituant un spectrophotomètre U.V. visible :

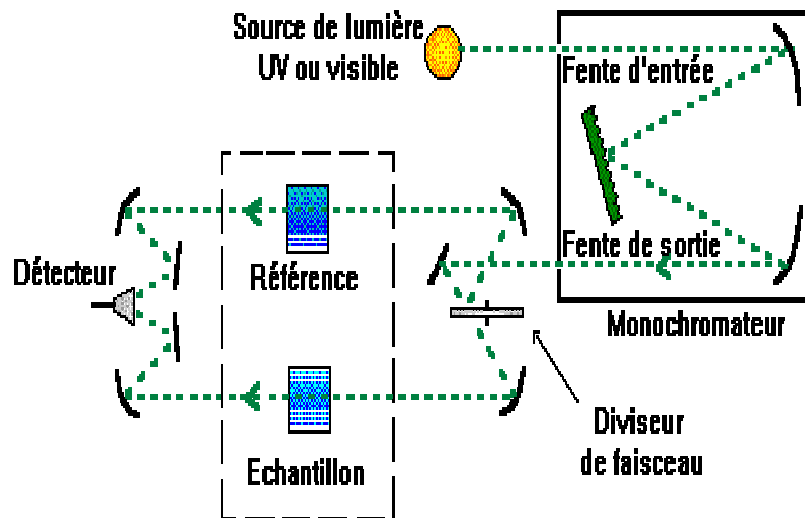


Figure 6— Schéma de principe d'un spectrophotomètre

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles :

➤ **Source lumineuse :**

Il existe deux sources de rayonnement :

Une lampe à décharge au deutérium utilisé dans le domaine de 190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652 nm (figure.10)

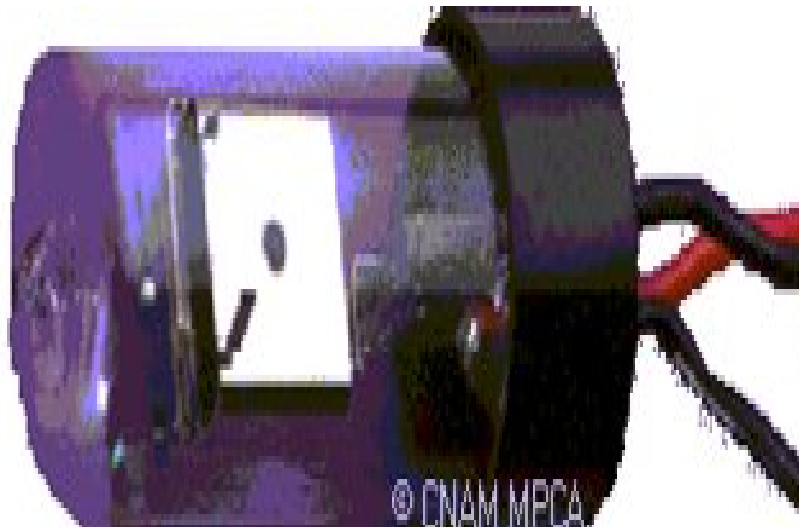


Figure 7- – Lampe UV au deutérium

Une lampe à filament de tungstène alimenté en basse tension (6 à 12 V) pour la région allant de 350 à 800 nm (figure 11)

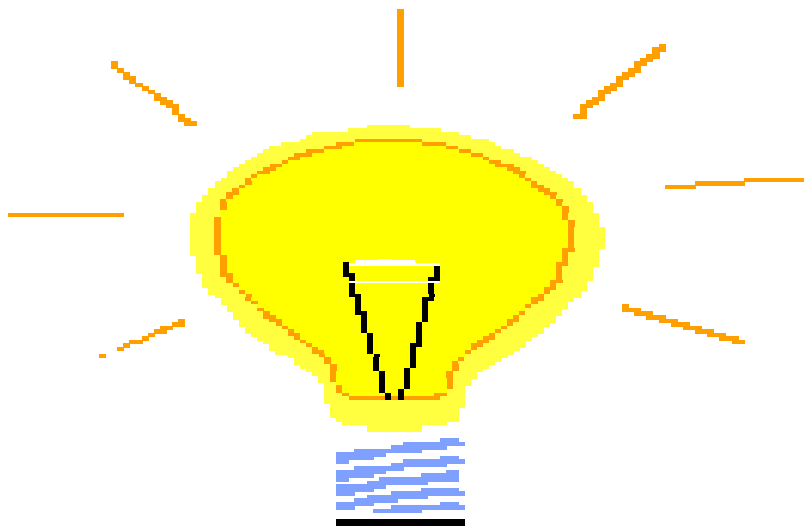


Figure 8- Lampe à filament de tungstène

➤ **Monochromateur :**

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée, et d'une fente de sortie (figure 12).

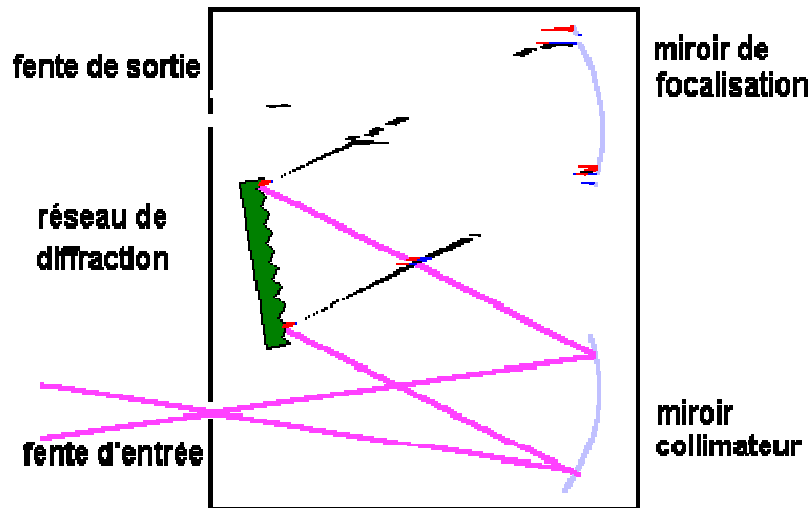


Figure 9- monochromateur

➤ **Cuve :**

Elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations d'étude. En UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

➤ **Détecteur :**

Photodiode semi-conducteur :

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron-trou. Le nombre de paires électrons-trous est fonction de la quantité de la lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique (figure13) [60].

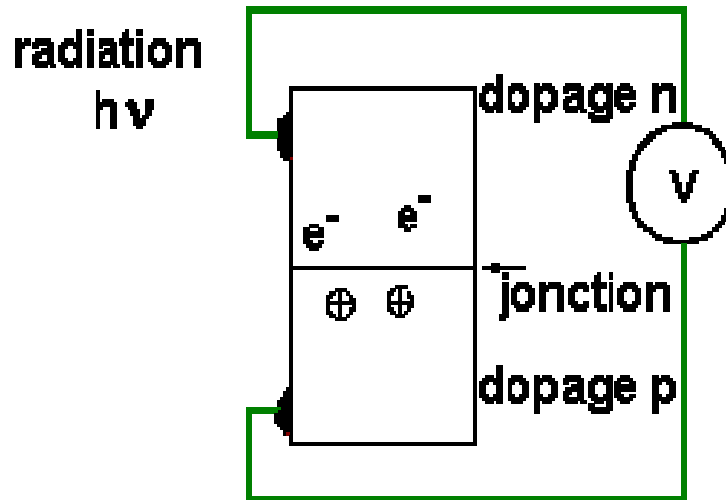


Figure 10- photodiode

Photomultiplicateur :

Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à 10⁶ électrons sur l'anode [60] (figure14)

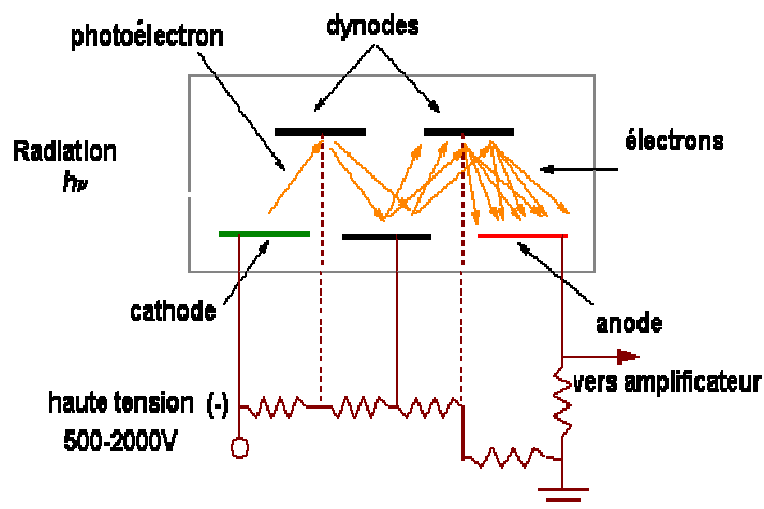


Figure 11-photomultiplicateur

III. Étude expérimentale

III.1 Introduction

Dans ce mémoire, nous allons suivre la migration d'un additif de la classe des absorbeurs-UV dans les films en Polyéthylène basse densité suivant la méthode de Roe qui consiste à mettre en contact des films stabilisés (riches en additif) et des film non stabilisés. Cette étude va nous permettre ensuite de quantifier la vitesse de migration exacte et de comparer ensuite nos résultats avec les modèles existant. Pour atteindre cet objectif, nous procéderons comme suit : nous présenterons au début les matières premières utilisés (PEBD, CHIMASSORB 81), puis nous décrirons les protocoles opératoires utilisés ainsi que les conditions d'analyse en UV. Les résultats obtenus seront ensuite utilisés dans le calcul des vitesses de migration et enfin ses dernières seront comparés aux modèles worst case (Piringer), Déterministe (Limm) et le modèle stochastique (Helmroth).

III.2 Présentation des matériaux utilisés pour la préparation des films

Les films étudiés sont préparés à partir d'un polyéthylène basse densité mécaniquement mélangé à un additif de la famille des absorbeurs UV commercialement connu sous le nom de CHIMASSORB 81.

III.2.1 Le polyéthylène

Le polyéthylène utilisé est de type basse densité (PEBD) de grade B_{24/2}. Il est fabriqué par l'Entreprise Nationale Industrielle du Pétrole (E.N.I.P) de Skikda (Algérie). Celui-ci se présente sous forme de grains blancs. Les principales caractéristiques physico-chimiques du PEBD sont :

Densité à 20°C : 0,925 g/cm³;

Indice de fluidité : 0,3 g/10 min, (ASTM D 1238/79).

Température de fusion : 115°C

III.2.2 Stabilisant utilisé

L'additif utilisé est le CHIMASSORB 81. C'est une benzophénone de bas poids molaire de la classe des absorbeurs UV. Nous présenterons dans ce qui suit les caractéristiques du stabilisant CHIMASSORB 81 ainsi que les conséquences de son utilisation sur l'environnement et la réglementation internationale régissant son utilisation.

III.2.2.1 Présentation du CHIMASSORB 81

Le CHIMASSORB 81 est un absorbeur de la lumière UV (UVA), de la classe des benzophénones. Il prodigue une bonne stabilité à la lumière lorsqu'il est utilisé en combinaison avec une amine à encombrement stérique (AES) de la classe des CHIMASSORB®, de Tinuvin® ou d'Uvinul®. Il offre une bonne compatibilité avec les polyoléfinés et le PVC plastifié.

III.2.2.2 Application

L'application principale du CHIMASSORB 81, en combinaison avec une amine à encombrement stérique, est la stabilisation du PEBD et du PEBDL ainsi que des copolymères d'éthylène-vinyl acetate destinés aux films agricoles. Il peut être employé comme un écran UV pour protéger le contenu des emballages. En outre, en combinaison avec les HAS (hindered amines stabilisers), le CHIMASSORB 81 peut être employé par exemple dans la fabrication des articles moulés en polyéthylène haute densité comme les caisses.

III.2.2.3 Apparence

Le CHIMASSORB 81 est sous forme de grain transparente légèrement jaunâtre, à une température de 20 °C.

III.2.2.4 Propriétés chimiques

- **Nomenclature** : Le CHIMASSORB 81, de CAS N°: **1843-05-6**, est le :
ethanone, [phényle de phényle2-hydroxy-4- (octyloxy)], Il présente une masse molaire de : **326 ,4 g/mole**
- **Formule moléculaire** : $C_{21} H_{26} O_3$

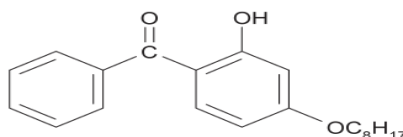
➤ **Structure chimique**

Figure 1-Structure chimique CHIMASSORB 81

➤ **Famille chimique:** des cétones, aromatiques**III.2.2.5 Propriétés physiques**

Les principales propriétés physicochimiques du CHIMASSORB 81, selon [61] sont :

- Point de fusion 45°C-46°C
- Point d'ébullition > 400 °C
- Température de transition vitreuse 92°C
- Densité à 20°C 1,16g/cm³
- Densité en vrac env. 1,200 kg/m³
- pH (1% massique, à 20-25 ° C, sous forme de suspension aqueuse) 6
- Solubilité dans l'eau (20 °C) < 0,73 µg/l
- Pression de vapeur à 20°C 0.0000045 Pa
- Taille des particules 112µm (D50)
- Température d'auto ignition pas auto inflammable

III.2.2.6 Autres propriétés➤ **Solubilité :**

Le CHIMASSORB 81 présente des solubilités distinctes dans les différents solvants. Il est quasiment insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants apolaires comme le n-Hexane. La solubilité du CHIMASSORB 81 dans un panel de différents solvants est la suivante [61] :

Solubilité à (20°C)	% w/w
• Eau	< 0,01
• n-Hexane	12
• Acétone	43
• Acétate éthylique	44
• Méthanol	1,7
• Chloroforme	61
• Dichlorométhane	67
• Toluène	> 50
• Éthanol	3,5

III.2.3 Étude toxicologique et écologique du CHIMASSORB 81

Les plus importantes études toxicologiques et écologiques actuellement sont données dans ce qui suit :

III.2.3.1 Étude toxicologique

Les études toxicologiques de ce stabilisant révèlent : [61]

- **Toxicité orale aiguë** (Rat) LD₅₀: > 5000 mg/kg
- **Toxicité dermique aiguë** (lapin) LD₅₀: > 5000 mg/kg
- **Irritation/corrosion aiguë de la peau** (Lapin): non irritant
- **Irritation/corrosion aiguë des yeux** (Lapin): non irritant
- **Sensibilisation cutanée aiguë** (Cochon de guinée): non sensibilisant

III.2.3.2 Étude écologique

Les études écologiques de ce stabilisant révèlent [61] :

- **Toxicité aiguë pour les poissons** (Brachydanio rerio) LC₅₀ (96h) : > 100 mg/l
- **Toxicité aiguë pour les daphnies** (Daphnia magna) EC₅₀ (24h): >52 mg/l
- **Toxicité pour les plantes aquatiques:** (Algues verte) EC₅₀ (72 h) : > 100 mg/l
- **Toxicité pour micro-organismes**(boues activées, domestique) EC₂₀ (3h): > 100 mg/l
- **Biodégradabilité** : 5 % (en 28 jours)
- **Bioaccumulation** (carpe) : facteur de bioconcentration : 89 à 190 (en 60 jours)

III.3 Protocole expérimentale

III.3.1 Préparation des formulations

III.3.1.1 Lieu de préparation

Les formulations ont été préparées au niveau de l'unité **SOFIPLAST** de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (**E.N.P.C**) de Sétif (Algérie).

III.3.1.2 Technique de mise en œuvre

La technique utilisée pour la préparation des films est le soufflage-gonflage. Cette technique a permis d'obtenir des films de très haute homogénéité.

III.3.1.3 Machine d'extrusion

La machine utilisée est une extrudeuse mono-vis de marque **BATTENFELD**.

III.3.1.4 Conditions d'extrusion

Les conditions d'extrusion ont été :

- **Température d'extrusion** : 160°C.
- **Épaisseur des films** : 100µm.
- **Diamètre de la filière** : 100 mm.
- **Longueur de la vis / diamètre de la vis (L/D)** : 25.
- **Vitesse de la vis** : 25 tr/min.
- **Vitesse de tirage** : 2,5 m/min.

III.3.1.5 Type de films préparés

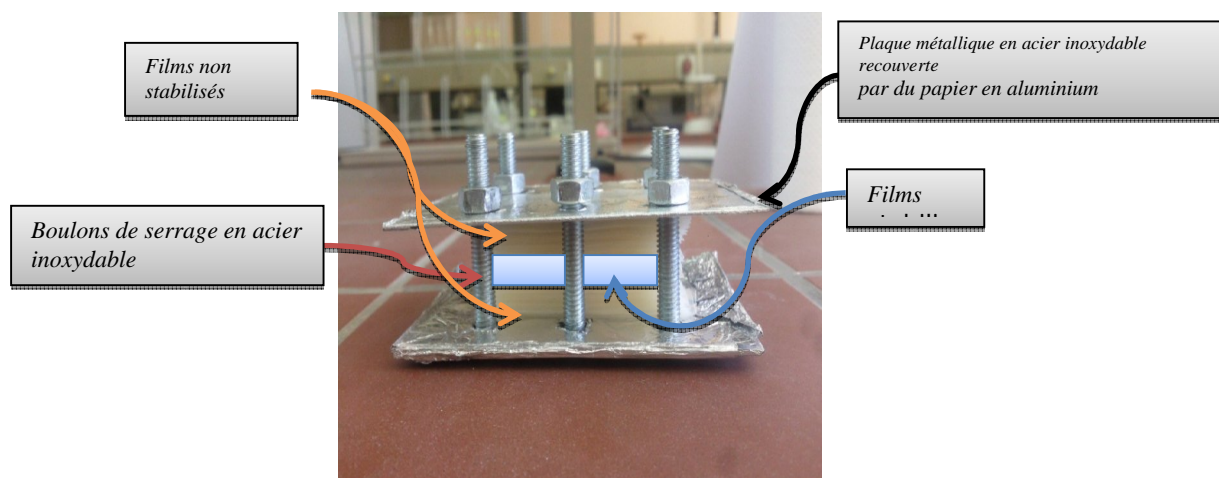
En suivant scrupuleusement les conditions d'extrusion citées ci-dessus, nous avons préparé une formulation stabilisée à 7500 mg/kg (0,75% massique) du stabilisant et une formulation de PEBD non stabilisée deux autres formulations de 2500 mg/Kg et 5000 mg/Kg ont aussi été préparés pour des raisons d'étalonnage.

III.3.2 Protocoles opératoires de l'étude de la migration du stabilisant CHIMASSORB 81

L'expérience de migration est réalisée sur des films stabilisés au CHIMASSORB 81 à 7500 mg/kg ainsi que sur des films non stabilisés au CHIMASSORB 81 suivant le mode opératoire suivant :

Les Films stabilisés et les films non stabilisés sont découpés en morceaux de 5cm x 2cm (10cm²) chacun. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de $\pm 1\mu\text{m}$). Après cela, les films ayant l'épaisseur requise (100 μm) sont analysés individuellement par UV. Seuls les morceaux homogènes en concentration et en épaisseur sont sélectionnés. On choisit ensuite, pour chaque expérience de migration, 11 films stabilisés et 40 films non stabilisés. On insert les films stabilisés au milieu des films non stabilisés (en sandwich), puis on dépose les films ainsi arrangés délicatement dans la cellule (Figure 16.) conformément au mode opératoire décrit dans [62]. Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve à la température désirée (Figure 17). Après écoulement du temps expérimental sélectionné, la cellule est extraite de l'étuve. Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par U.V Les températures expérimentales choisies sont : 60°C, 80°C, et 100°C.

Les temps expérimentaux sont choisis en fonction de la valeur attendue du coefficient de diffusion et du risque de dégradation des films non stabilisés au CHIMASSORB 81. Ainsi, après plusieurs essais d'ajustement, nous avons optés finalement pour des temps respectifs de 1 heure, 2heures, 4heures.



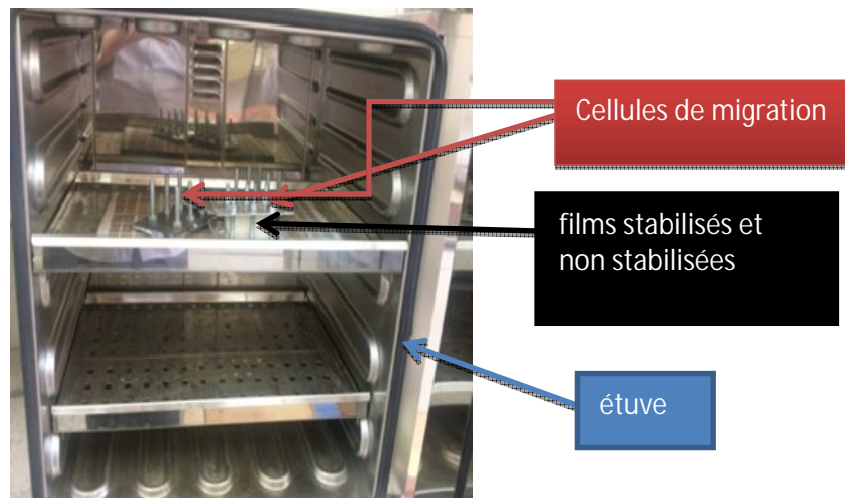


Figure 3- L'étuve de migration

III.3.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les films sont analysés par un spectromètre **UV- VIS SPECTRSCAN 50**, muni d'un logiciel de traitement (**Win5 Software v5.0.5**) :



Figure 4. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les conditions opératoires choisies sont :

- Mode d'analyse : Absorbance
- Vitesse : 2 nm/s
- Résolution : 1 nm
- Etendue : 200 nm-400 nm

III.3.4 Courbe d'étalonnage

Le suivi quantitatif de la concentration du CHIMASSORB 81 dans les films est rendu aussi possible grâce au suivi de l'absorbance des trois bandes spécifiques de ce stabilisant situées respectivement à 329 nm, 289 nm et 244 nm (Figure 19.). Comme le montre la Figure 20, ces absorbances évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 0,75% massique (de 0mg/kg à 7500 mg/kg). Nous remarquons ici que pour réaliser la courbe d'étalonnage, nous avons préparé deux autres films à des concentrations respectives de 0,25% et 0,5% massique.

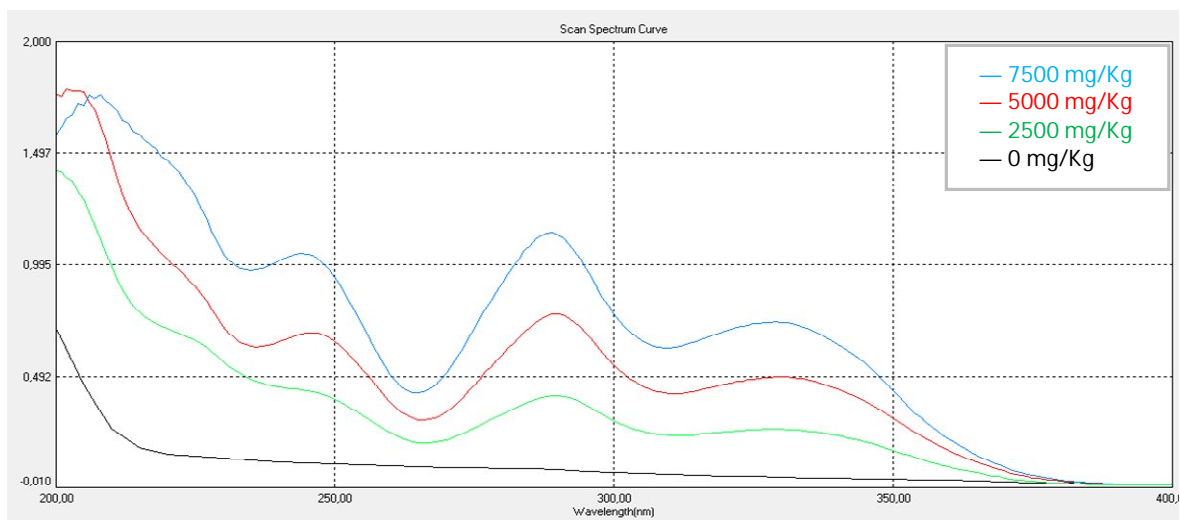
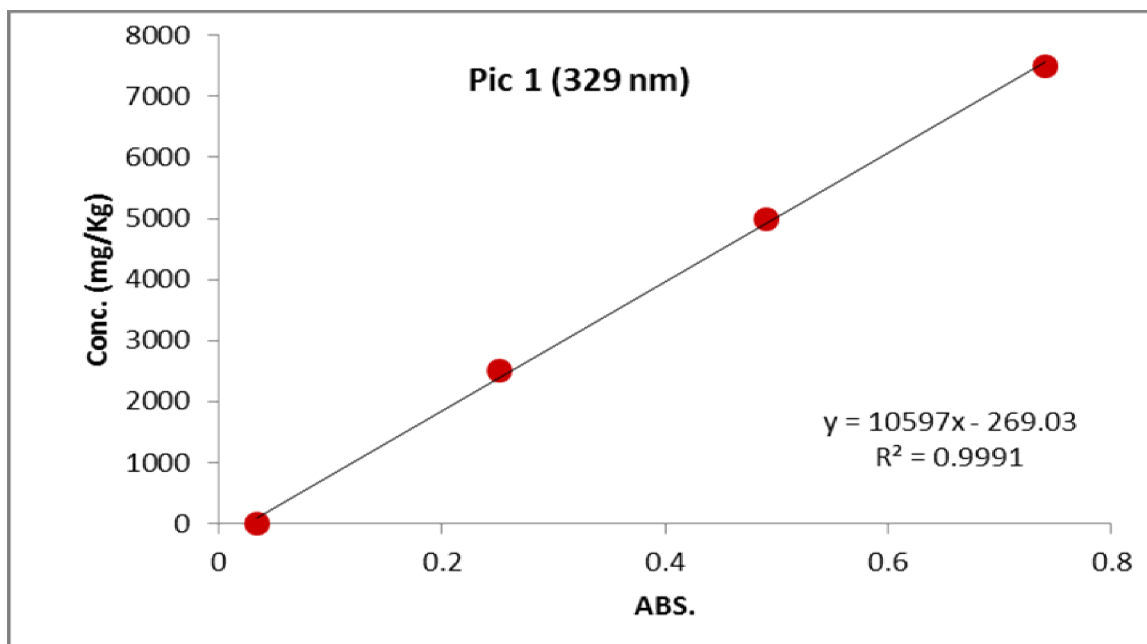
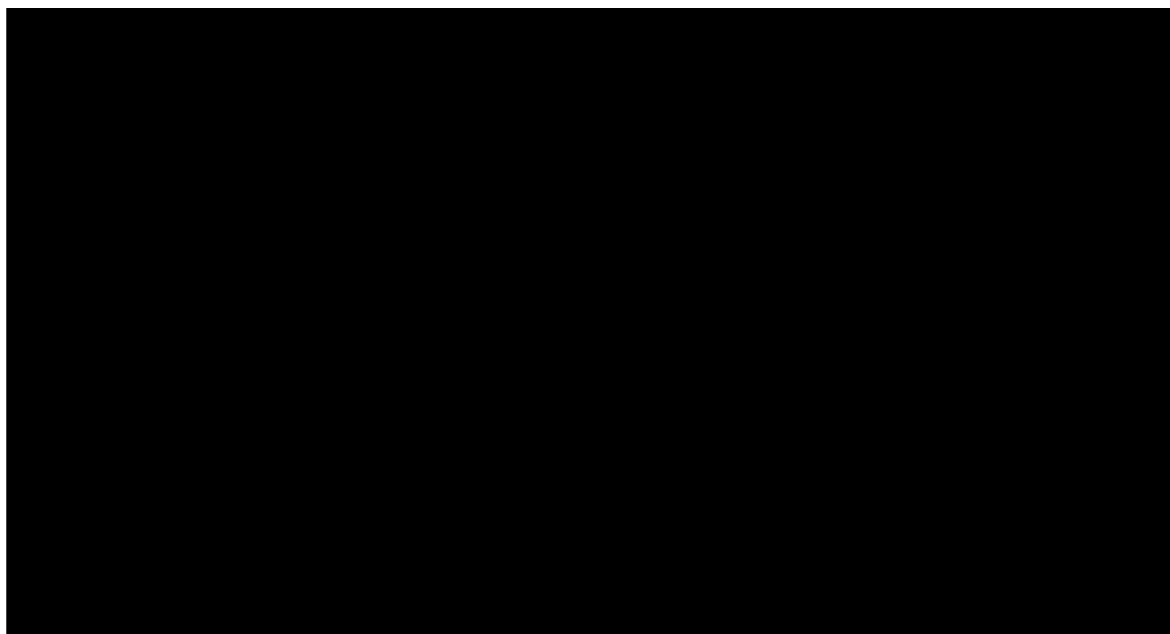


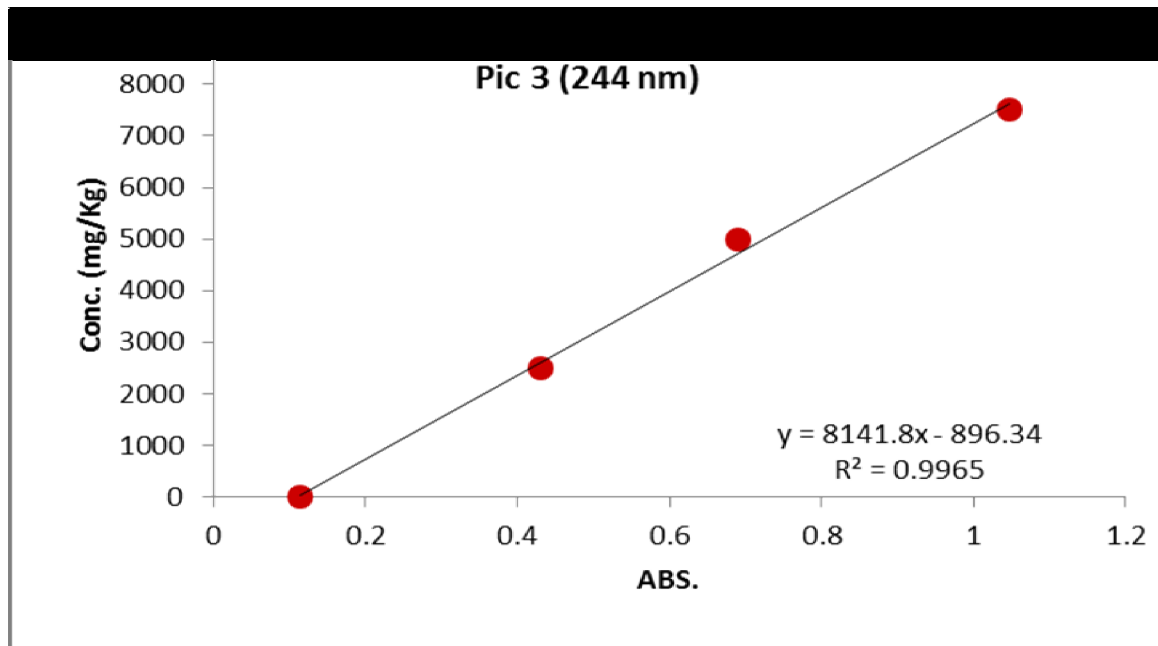
Figure 5-Evolution des bandes du CHIMASSORB 81 dans les films PEBD stabilisées de 0 mg/kg à 7500mg/kg, analysé par UV-visible.



- a -



- b -



- C -

Figure 6 Courbe d'étalonnage du CHIMASSORB 81 dans le PEBD par UV-visible. a-bande à 329 nm, b- bande à 289 nm, c- bande à 244 nm.

III.3.5 Résultats

Les résultats de la migration à 60°C, 80°C et 100°C sont représentés dans les (Figures [21 au 45]). Nous observons que la migration de ce stabilisant est très élevée après seulement 4 heures non seulement à 100°C mais aussi à 80°C et même à 60°C. Ceci est attendu du fait que la faible masse de notre additif favorise son déplacement vers les films en PEBD vierges dès les premières minutes de son exposition à des températures élevées comme on le constate à 100°C après seulement 1 heure d'exposition. L'ampleur de la migration est bien entendu moins élevée à 80°C et 60°C.

L'application du modèle diffusionnel, exprimé par l'équation (10), à ces résultats a nécessité l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par Dr KERKOUR A/hakim [3]. Le programme réalisé permet de déterminer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales suivant la

méthode de régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [63, 64]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant χ^2 calculé à partir de l'équation (10).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (C_{mesurée} - C_{calculée})^2 \quad (10)$$

Où : $C_{mesurée}$ et $C_{calculée}$ sont respectivement les concentrations en stabilisant expérimentales et les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation (9).

Les résultats de l'évolution du coefficient de diffusion à 60°C, 80°C et 100°C du CHIMASSORB 81 sont dans les (Figures.[21au 44]) et le (Tableau 7.) . Ceux-ci montrent clairement que la cinétique de migration évolue parfaitement suivant un modèle diffusionnel pour les températures et les temps choisis. De plus, la température agit sur le coefficient de diffusion suivant le modèle type Arrhenius (Figure 45.). L'extrapolation des résultats à 23°C nous permet d'obtenir un coefficient de diffusion élevé pour cet absorbeur UV. Il est égal $3,640 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A partir de ces résultats, nous pouvons, en exploitant uniquement l'équation types Arrhenius exprimée dans l'équation(3), déterminer la valeur du coefficient diffusion à n'importe quelle température.

$$= \quad - \quad - \quad (11)$$

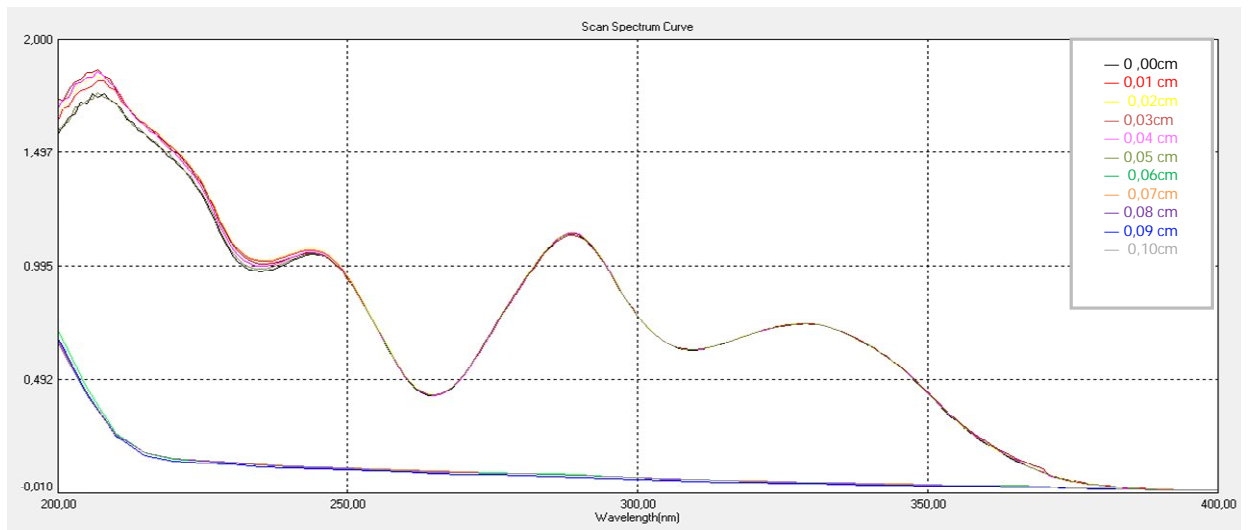


Figure 7 - migration à 60°C ; Spectres UV à t= 0h

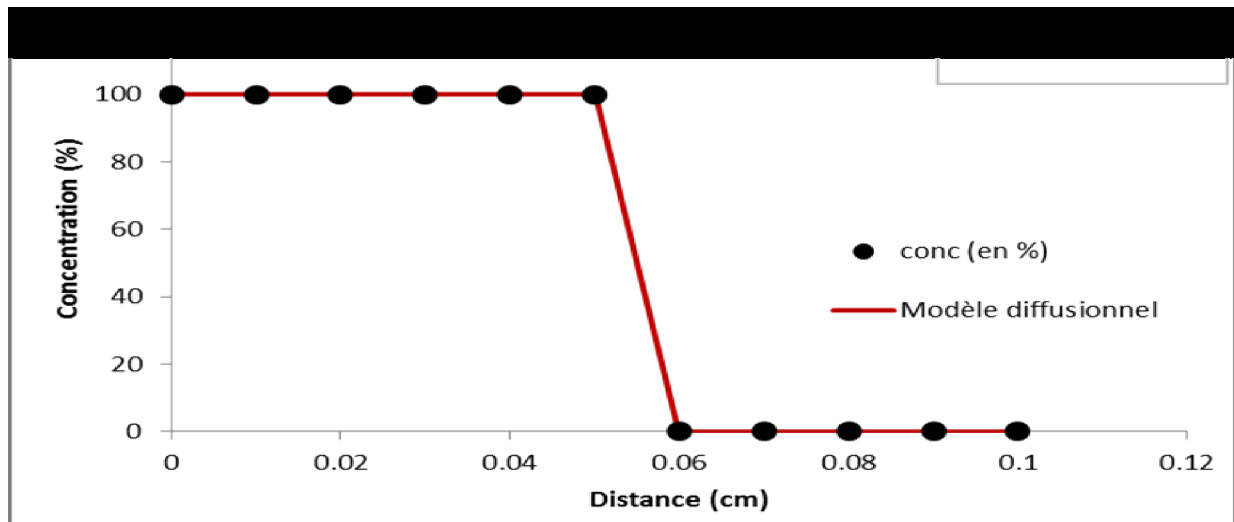


Figure 8 - migration à 60°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 0h

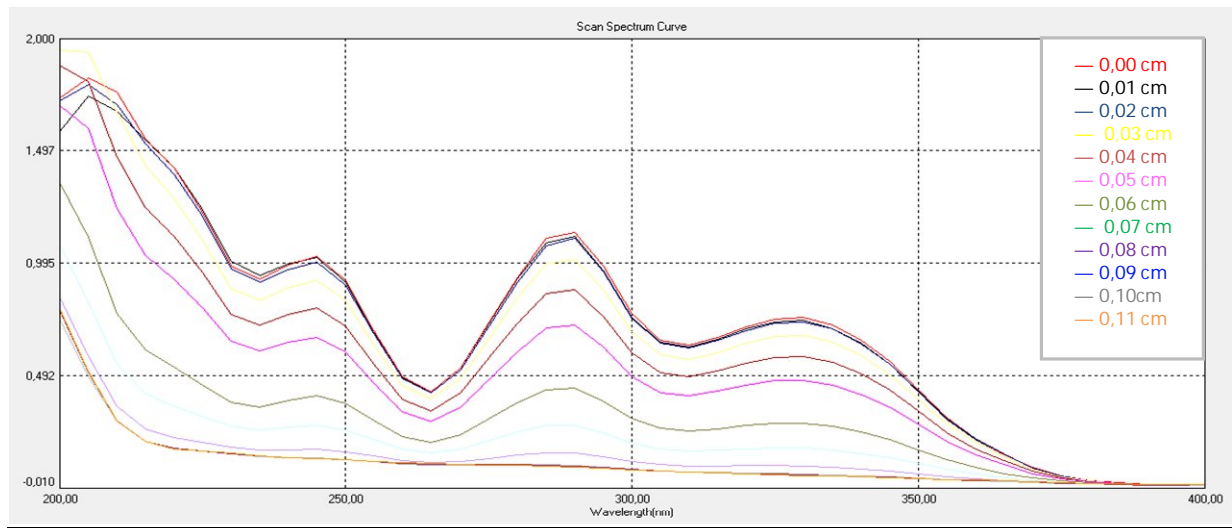


Figure 9 – migration, à 60°C ; spectre UV à t= 1h

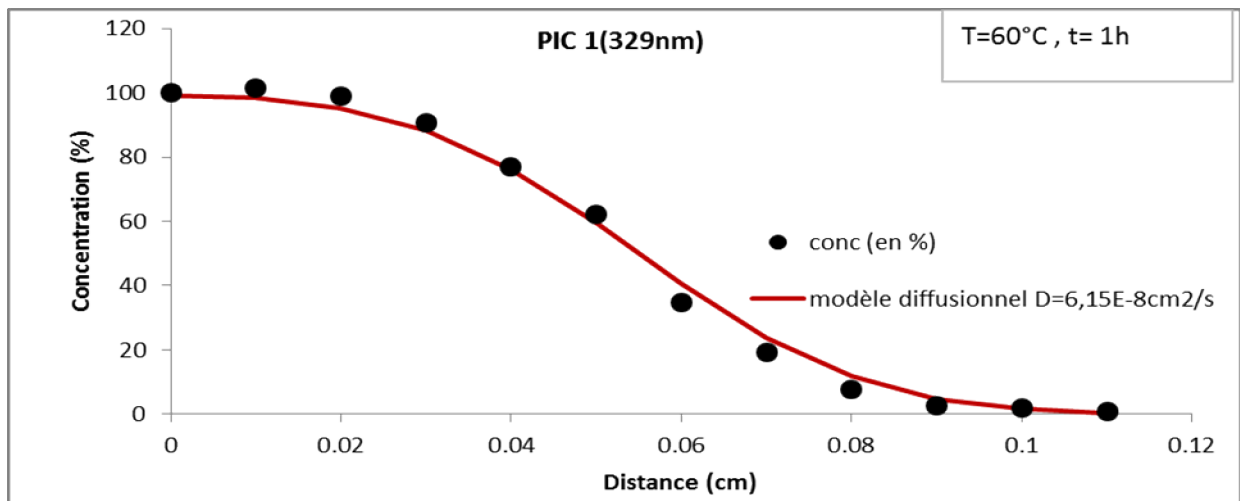


Figure 10 - migration à 60°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 1h

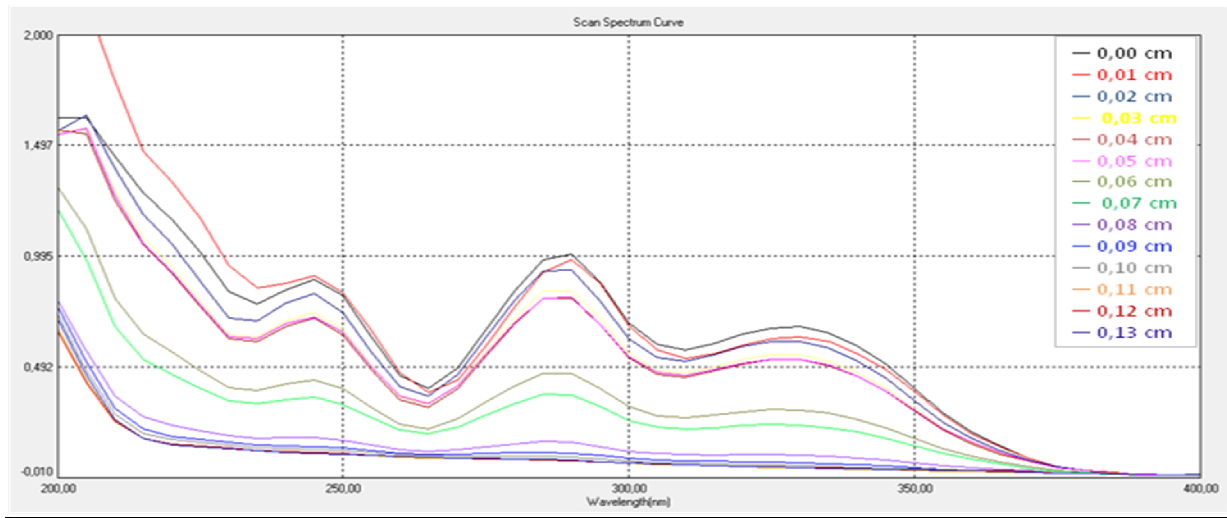


Figure 11 - migration à 60°C ; Spectre UV à t= 2h

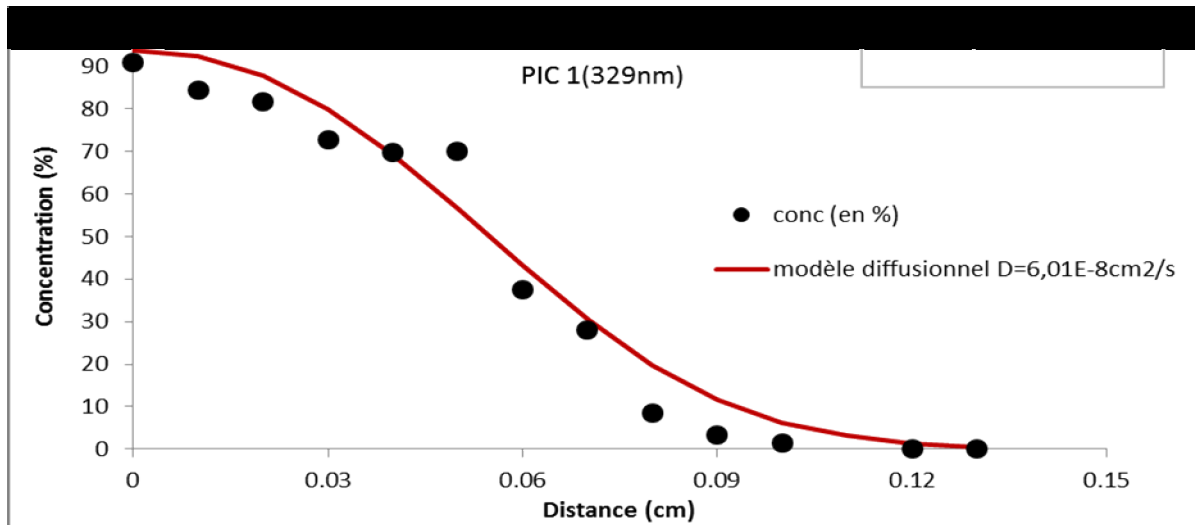


Figure 12 - migration à 60°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 2h

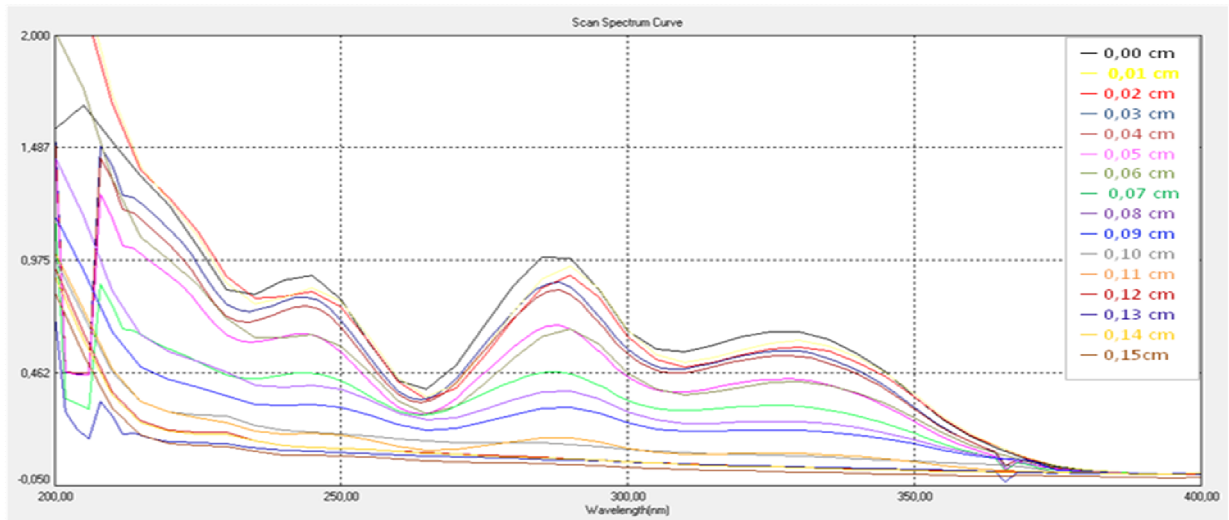


Figure 13 - migration à 60°C ; spectre UV à t= 4h

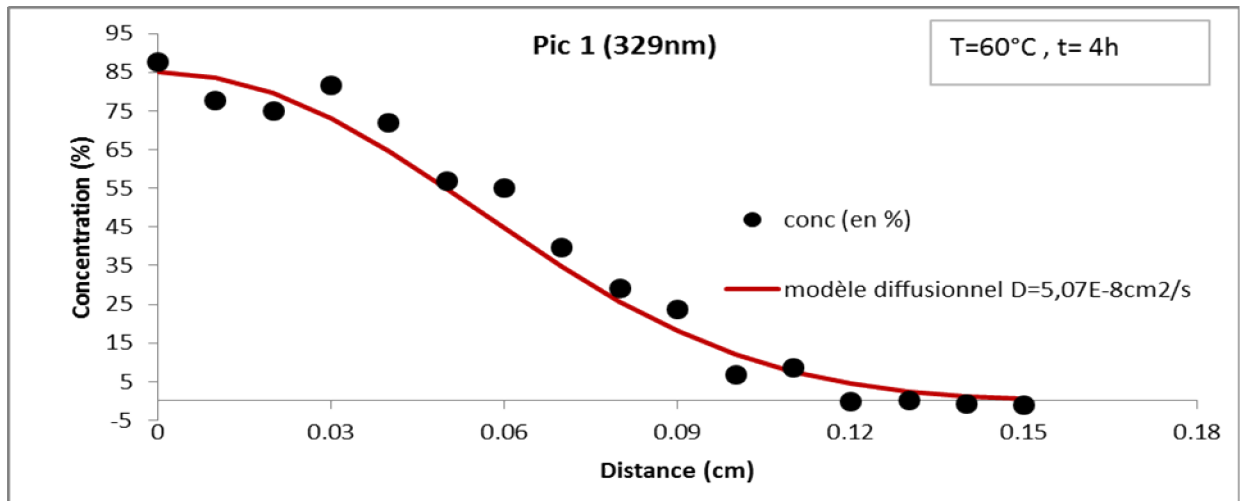


Figure 14 - migration à 60°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 4h

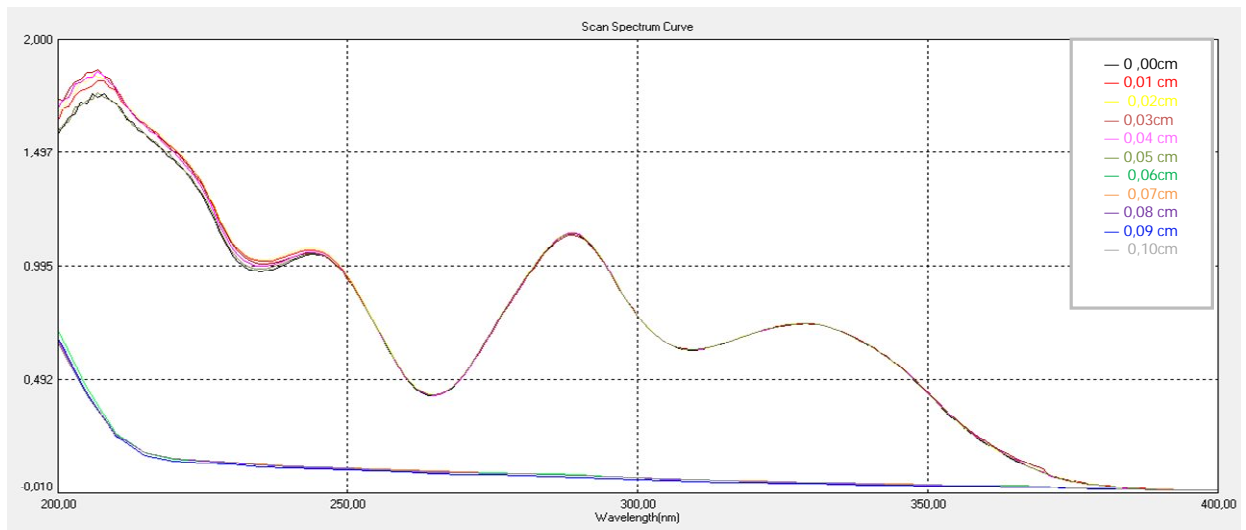


Figure 15 - migration à ; 80°C Spectre UV à t= 0h

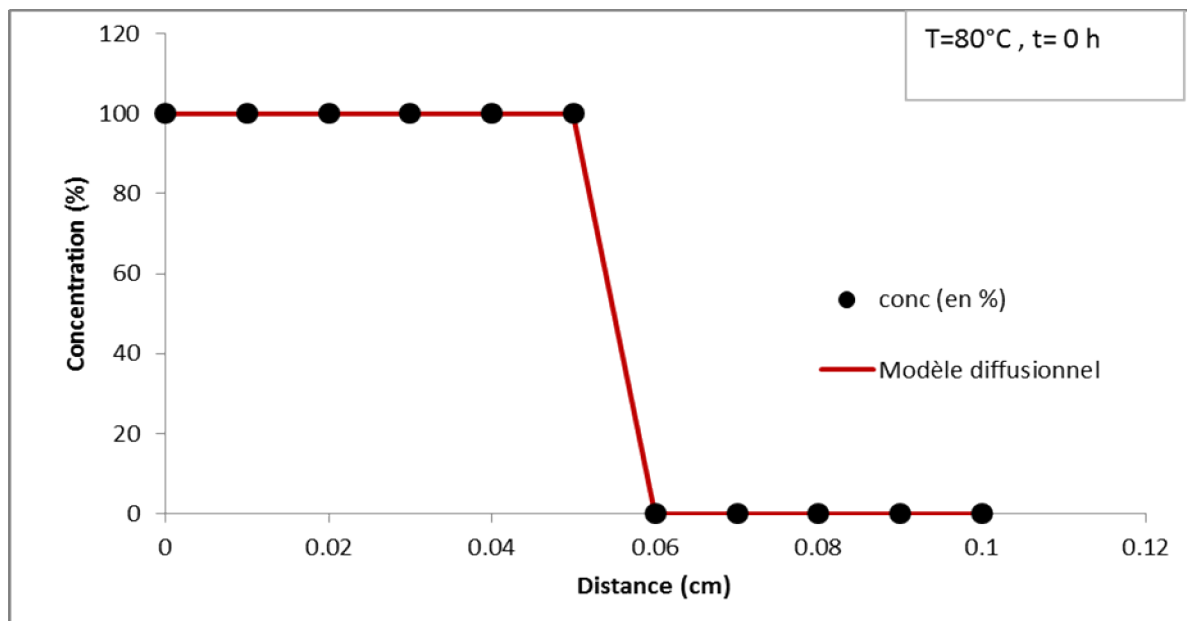


Figure 16 - migration à 80°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 0h

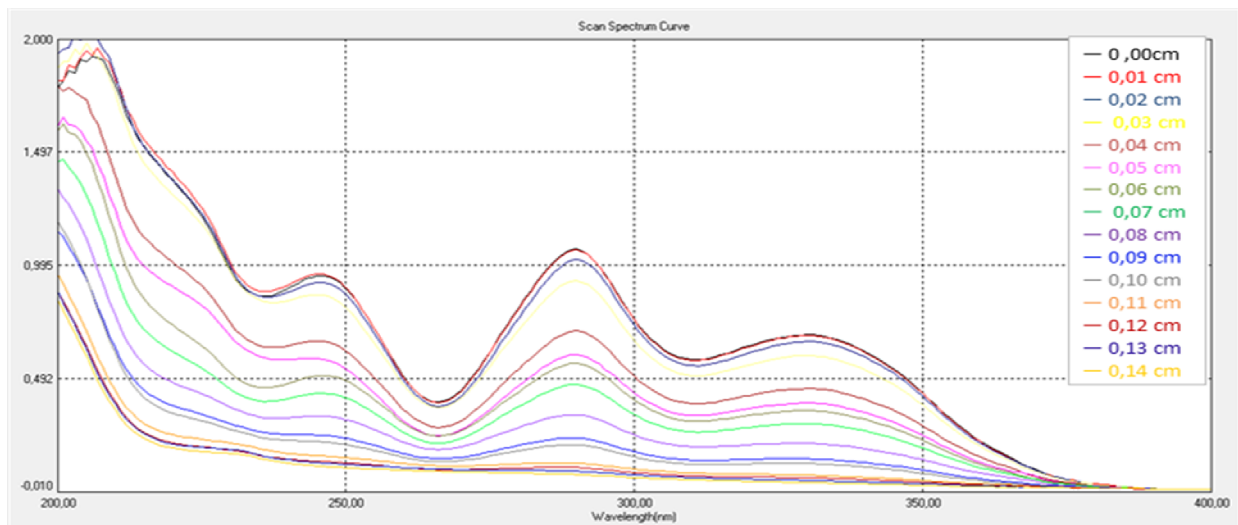


Figure 17 - migration à 80°C ; spectre UV à t= 1h

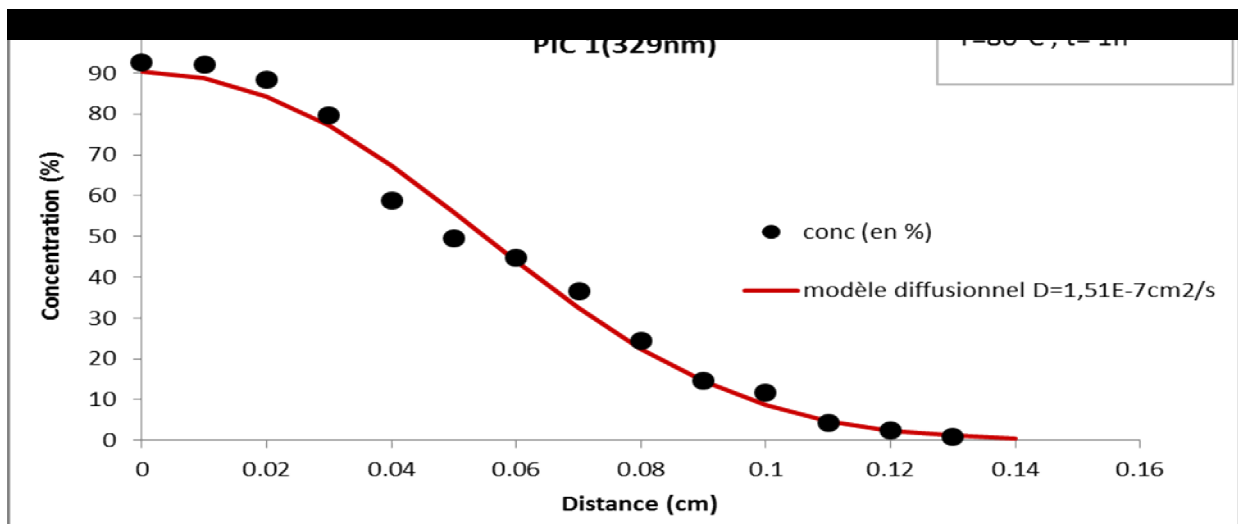


Figure 18 - migration à 80°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 1h

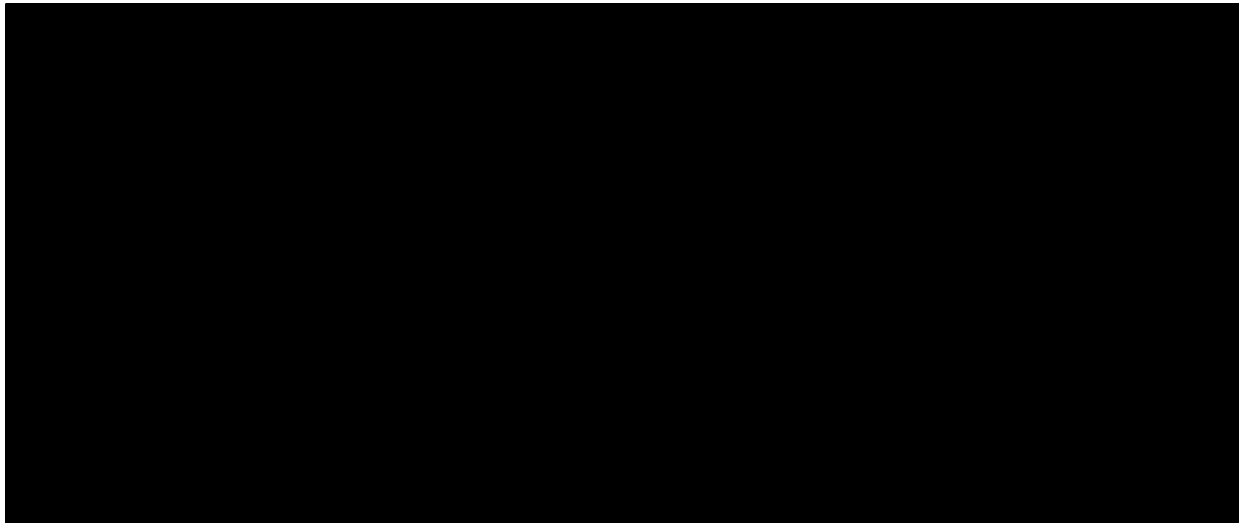


Figure 19 - migration à 80°C ; spectre UV à t= 2h

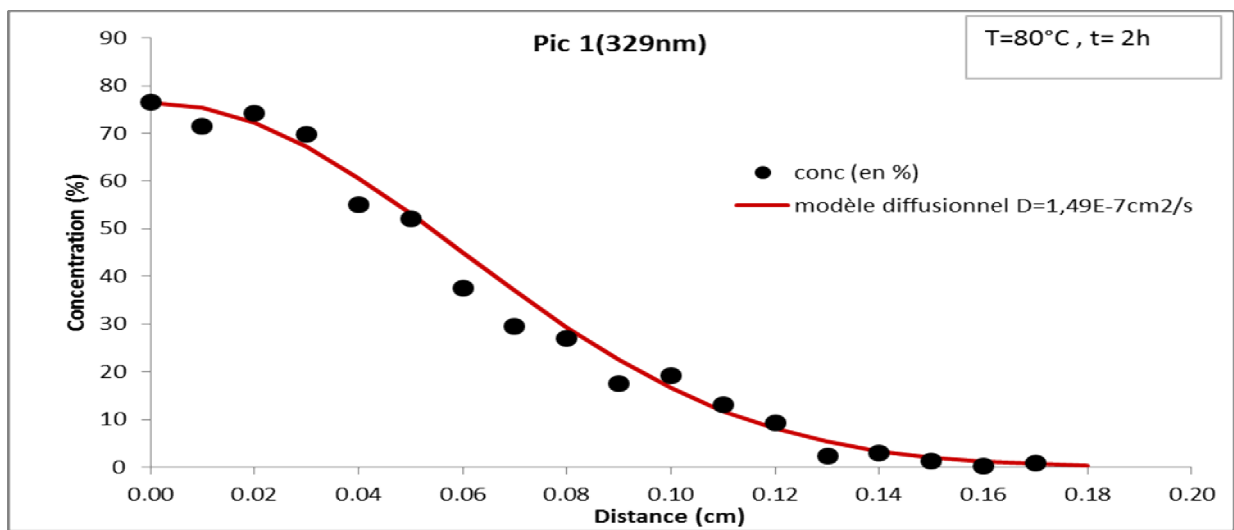


Figure 20 – migration à 80°C, profil du pic1 (329 nm) à t= 2h

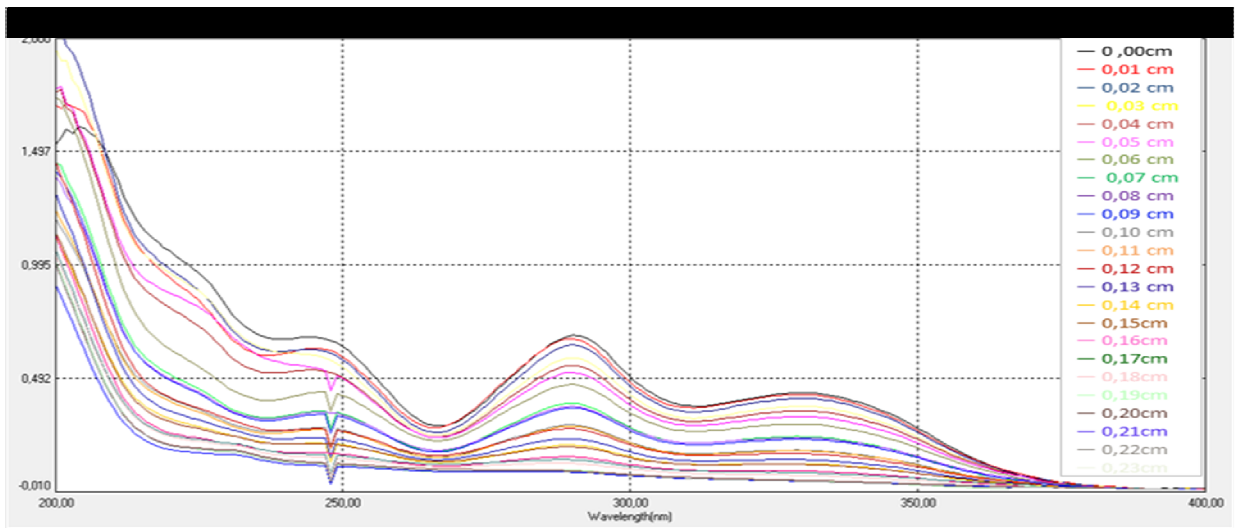


Figure 21 - migration à 80°C ; spectre UV à t= 4h

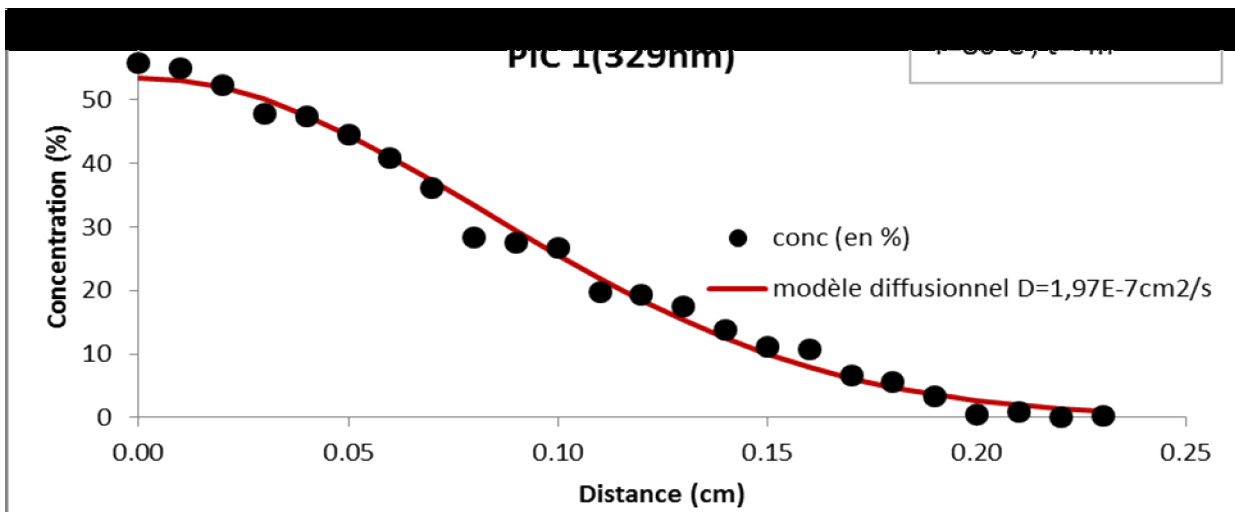


Figure 22 - migration à 80°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 4h

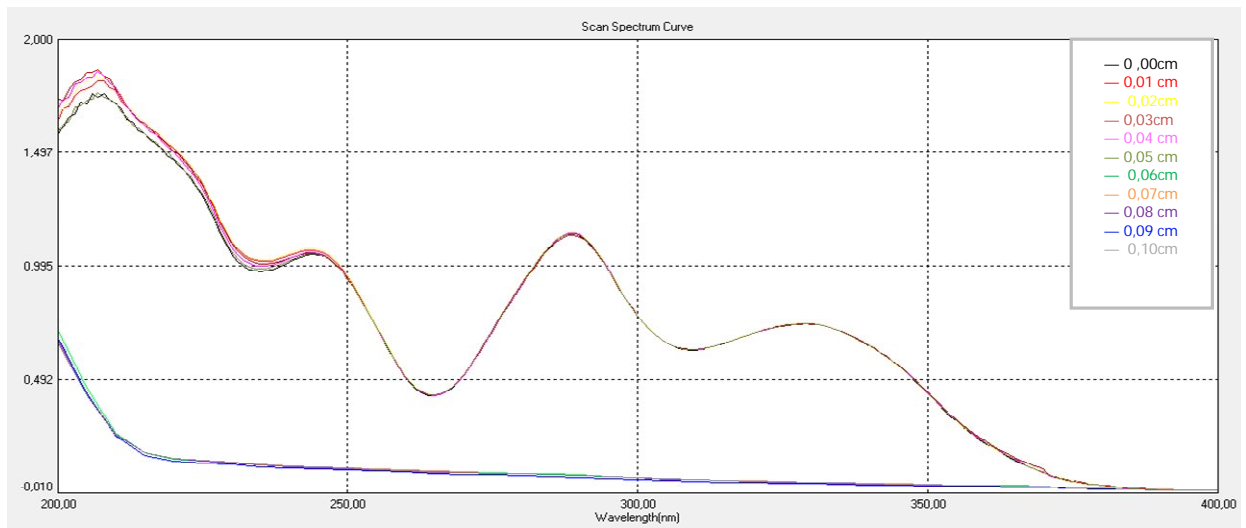


Figure 23 - migration à 100°C ; Spectres UV à t= 0h

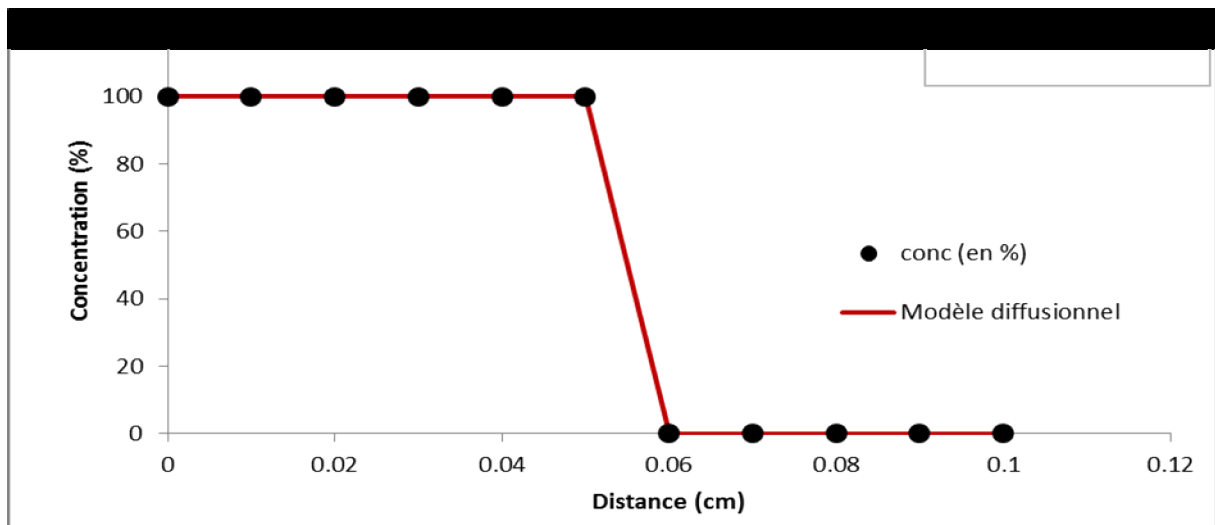


Figure 24 - migration à 100°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 0h

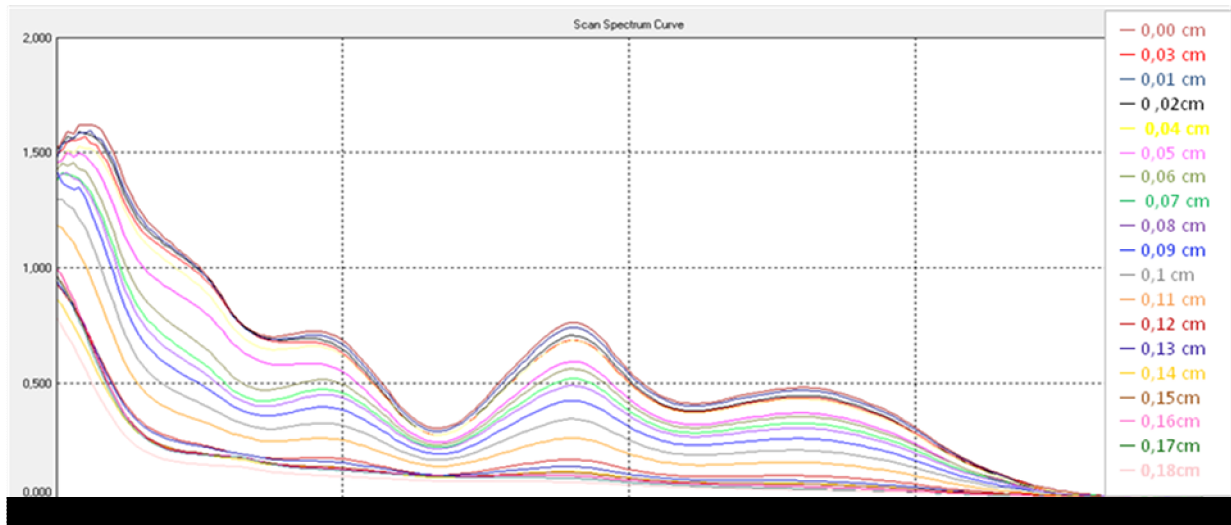


Figure 25 - migration à 100°C ; Spectre UV à t= 1h

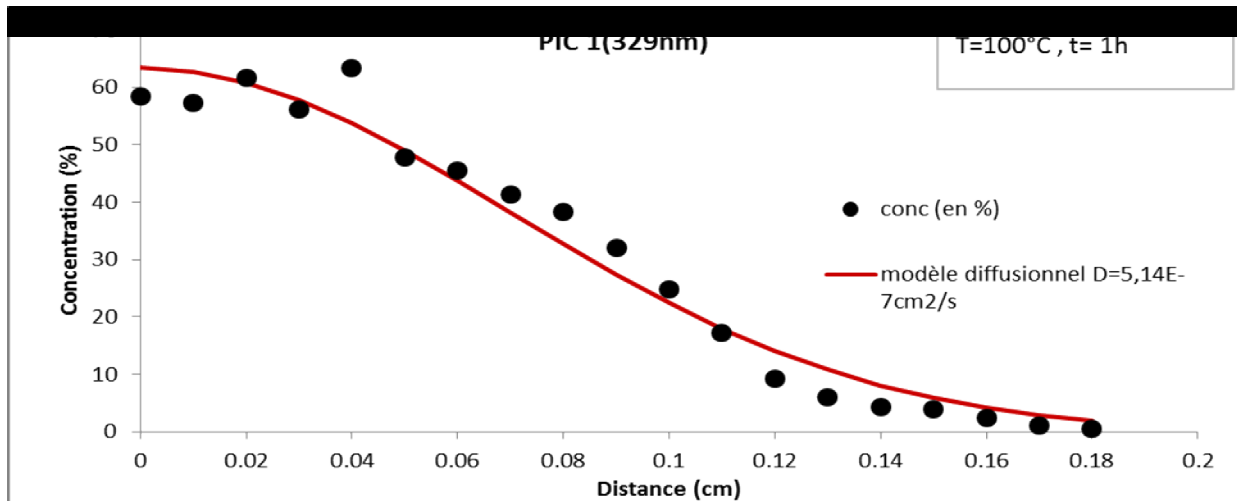


Figure 26 - migrations à 100°C, profil du pic1 (329 nm) à t= 1h

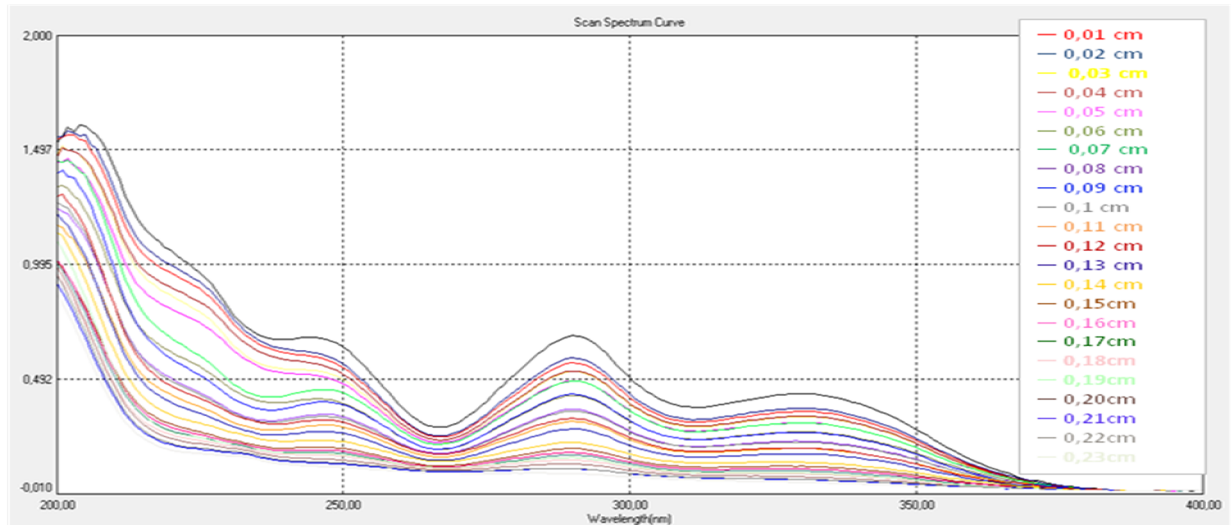


Figure 27 - migration à 100°C ; spectre UV à t= 2h

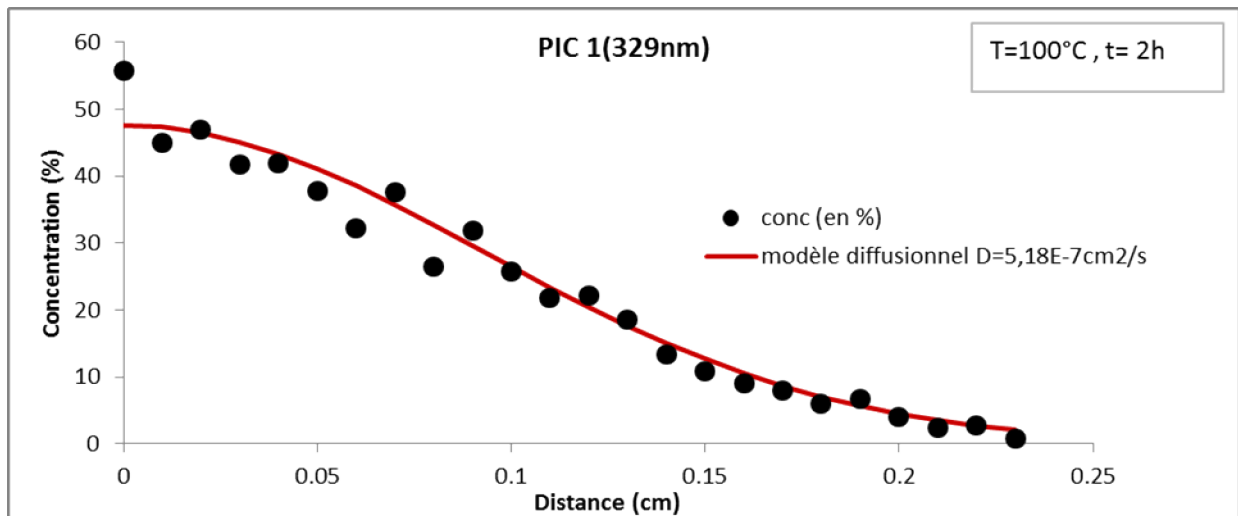


Figure 28 - migration à 100°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 2h

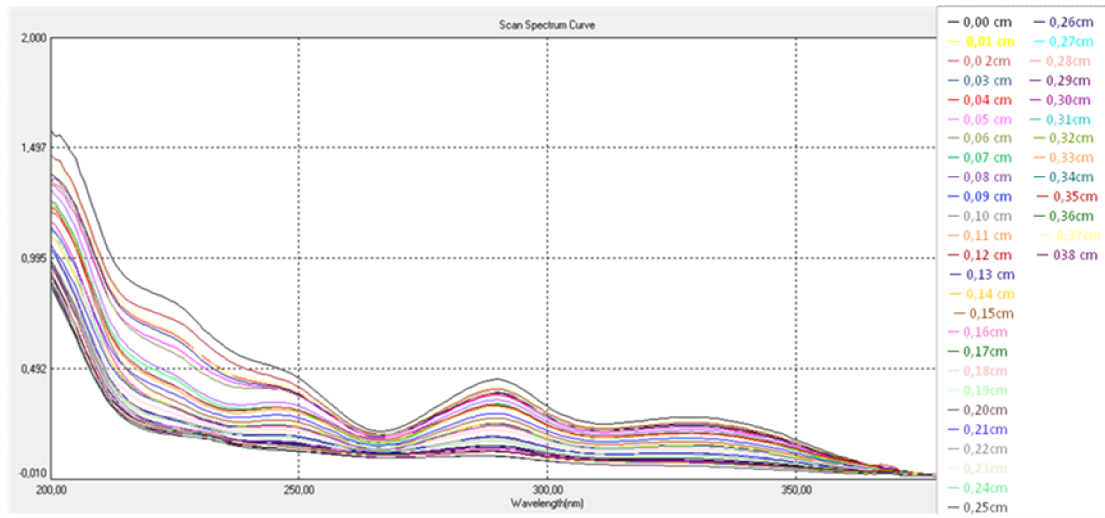


Figure 29 - migration à 100°C; Spectre UV à t= 4h

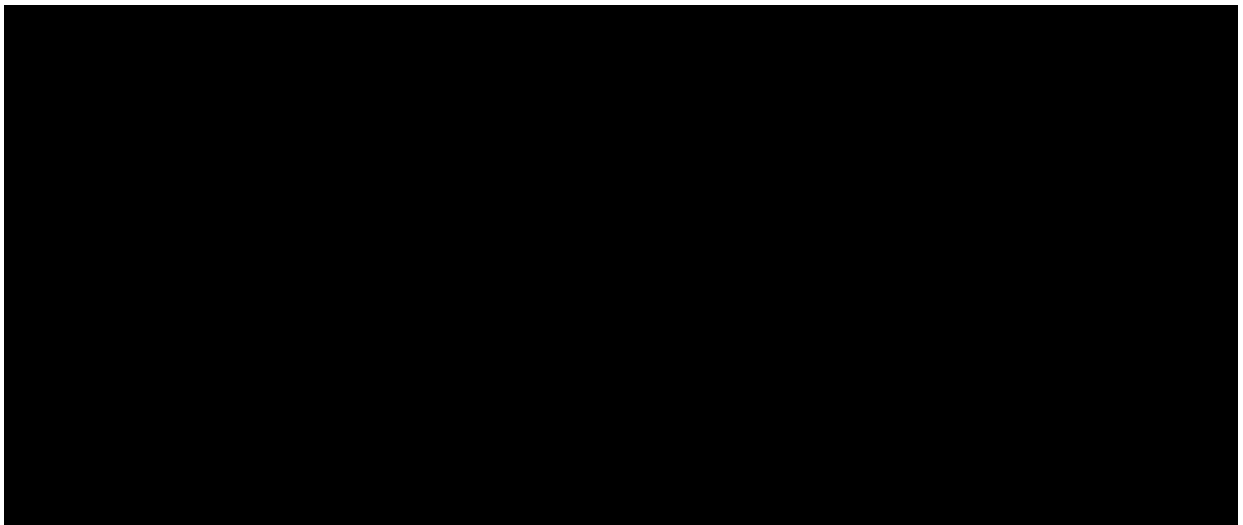


Figure 30 - migration à 100°C ; profil du pic1 (329 nm) à t= 4h

Tableau 7 – Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température

Température (°C)	Coefficient de diffusion (cm²/s) pratique	Coefficient de diffusion à MM=326,4g/mol (piringer)	Coefficient de diffusion à MM= 326,4g/mol (Limm et Hollifed)	Coefficient de diffusion à MM= 326,4g/mol (Helmroth)
60	$5,45.10^{-08}$	$3,81.10^{-08}$	$2,03.10^{-08}$	
80	$1,86.10^{-07}$	$2,25.10^{-07}$	$7,71.10^{-08}$	
100	$5,55.10^{-07}$	$1,10.10^{-06}$	$2,54.10^{-07}$	
23	$3,64.10^{-09}$ (extrapolé)	$7,52.10^{-10}$	$1,06.10^{-09}$	$2,41.10^{-10}$
0	$4,68.10^{-10}$ (extrapolé)	$3,84.10^{-11}$	$1,14.10^{-10}$	

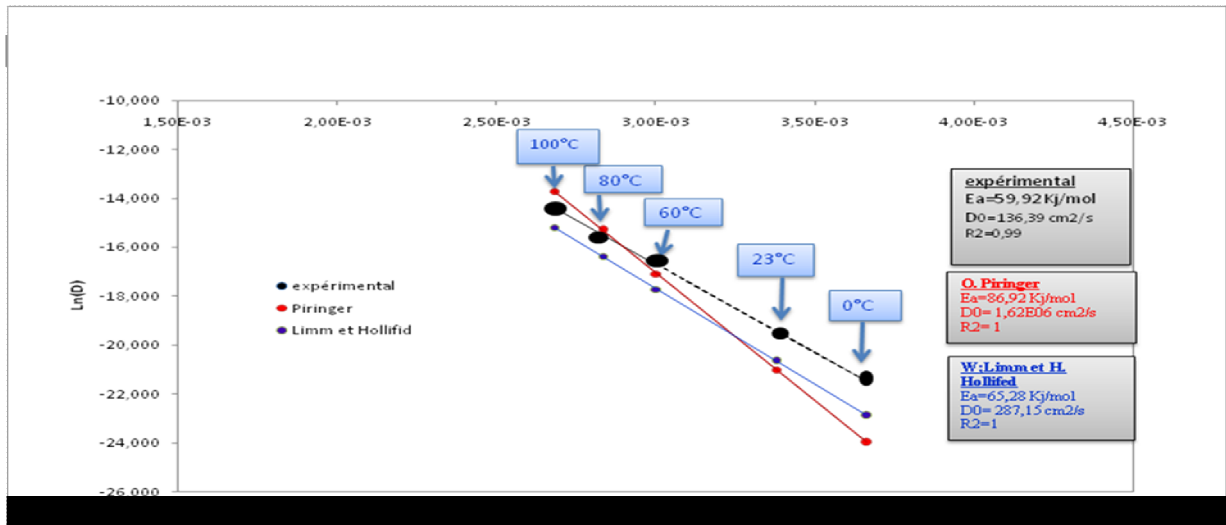
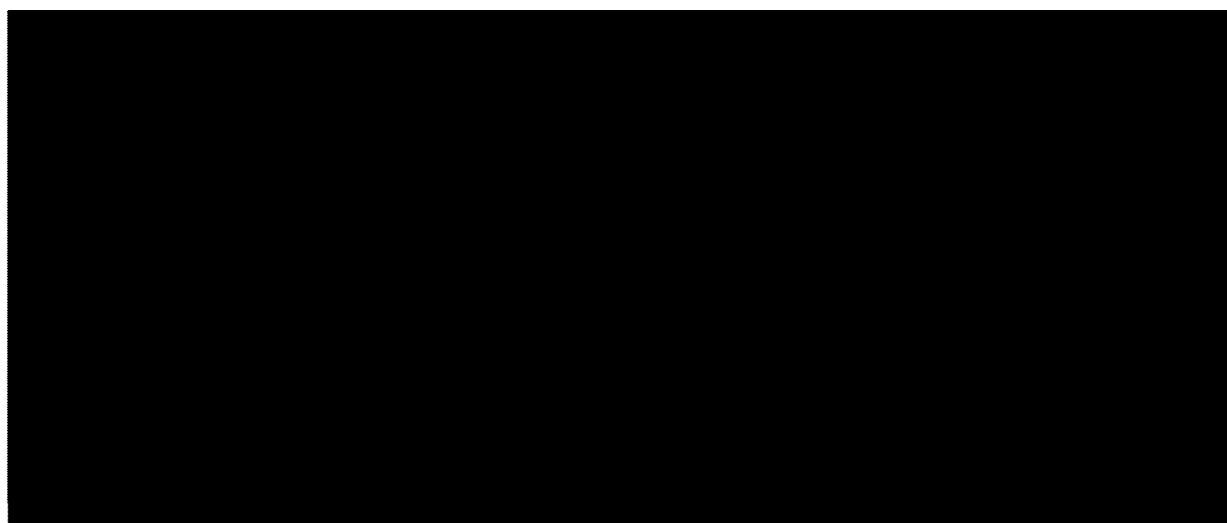


Figure 31 - Modèle type Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion du CHIMASSORB 81 dans le PEBD.

La comparaison des équations type Arrhénius des coefficients de diffusion expérimentaux et les approches calculées par les relations de Piringer et W;Limm et H. Hollifed montrent, comme le représente la (Figure 45), que l'équation type Arrhénius expérimentale et la relation de Piringer sont plus au moins voisines dans la plage [60°C-100°C] et se décalent progressivement avec la diminution de la température. Ils se croisent vers 75°C. En effet, la valeur du coefficient de diffusion du modèle de Piringer est légèrement plus élevée au-delà de 75°C que la valeur expérimentale et inversement au-dessous de cette température. Nous constatons qu'à 80°C le coefficient de diffusion du modèle de Piringer est de $2,25 \cdot 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ contre $1,87 \cdot 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ expérimentalement. A l'inverse, nous avons obtenu à 60°C seulement $3,80 \cdot 10^{-08} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans le premier cas contre $5,45 \cdot 10^{-08} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans le second cas. Cela est lié au fait que la valeur de l'énergie d'activation (E_a), qui est intégrée dans la tangente de l'équation type Arrhénius ($\text{tg } \alpha = E/R$), obtenue expérimentalement est plus petite que celle calculée par l'équation de Piringer. En effet, elle est expérimentalement de $59,92 \text{ kJ/mol}$ contre $86,92 \text{ kJ/mol}$ pour la relation de Piringer. En ce qui est du modèle Déterministe (W ;Limm & H. Hollifed.), nous observons que l'énergie d'activation est de $65,28 \text{ kJ/mol}$ elle est ainsi très proche de celle obtenue expérimentalement (60 kJ/mol). Ceci est très bien illustré dans la (figure.45) où nous observons une courbe quasi-parallèle avec celle des données expérimentales. Les coefficients de diffusions sont plus élevés expérimentalement mais

demeurent cependant plus au moins voisines. En effet, les vitesses de diffusions sont de l'ordre de $2,54 \cdot 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 100°C par exemple pour le modèle de Limm contre $5,55 \cdot 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ expérimentalement. Pour le modèle isotherme de E. Helmroth et coll, la vitesse de migration est au-moins 10 fois plus élevée expérimentalement. Elles se situent à $3,64 \cdot 10^{-09} \text{ cm}^2/\text{s}$ expérimentalement contre seulement $2,41 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le modèle. A partir de là, nous pouvons déduire que l'utilisation du modèle isotherme de E. Helmroth et coll est à banir. Pour le modèle de W;Limm et H. Hollifed, celui-ci permet d'obtenir des résultats plus proches mais moins élevés que les valeurs expérimentales. Ils peuvent alors être utilisés prudemment. Pour le modèle de Piringer celui-ci apparaît plus adapté particulièrement à hautes températures. Nous recommandons cependant de diminuer la valeur de son énergie d'activation de $86,92 \text{ kJ/mol}$ à $59,92 \text{ kJ/mol}$. En effet, les travaux réalisés par P. Dole et coll. [65] illustrés dans la (Figure 46). Révèlent que la valeur de l'énergie d'activation expérimentale obtenue se retrouve être en parfaite concordance avec les résultats expérimentaux obtenus par auteur. Comme on le constate dans son graphique, la valeur de l'énergie d'activation qu'il a trouvée est bien et bien située au voisinage de 60 kJ/mol . Les résultats obtenus nous montrent clairement que le CHIMASSORB 81 se déplace dans le film suivant une cinétique diffusionnelle (2nd loi de Fick) et l'usage du modèle de Piringer pour la quantification de la valeur du coefficient de diffusion avec une énergie d'activation de $59,92 \text{ kJ/mol}$ au lieu de $86,92 \text{ kJ/mol}$ permet de prédire son comportement migratoire de notre additif.



*Figure 32 - Variation de l'énergie d'activation en fonction de la masse molaire du stabilisant
[65]*

Conclusion générale

Notre sujet traite un aspect important de la santé publique. il s'intéresse directement à la migration des additifs et autres adjuvants ce trouvant au sein même de la matrice polymère sensé améliorer un aspect physique comme la résistance au choc, augmenter sa souplesse, sa résistance aux UV, etc. La migration de ces additifs dans des proportions supérieures aux seuils maximaux autorisés peut hélas engendrer de graves conséquences sur la santé humaine comme l'apparition de cancer, une perturbation endocrinienne, hyperactivité, allergie, etc. Le suivi de leur migration et sa modélisation devient alors plus que nécessaire.

L'étude que nous avons menée sur la migration du CHIMASSORB 81 au sein de la matrice d'un PEBD nous a révélé que :

- Notre stabilisant migre d'une manière considérable dès les premières heures de son exposition (de 1 à 4 heures à des températures variant de 60 à 100°C). Ceci est bien entendu liée à sa relative basse masse molaire (326,4 g/mol) qui permet sa mobilité à travers les trous et les cavités ce trouvant au sein de la matrice du PEBD particulièrement dans la zone amorphe.
- La migration au sein de la matrice du PEBD de notre stabilisant suit un modèle type diffusionnel dans les conditions opératoires choisis. La quantification de la valeur du coefficient de diffusion nous a permis de confirmer la rapidité de la migration. Nous avons trouvé en effet des vitesses de migrations moyennes respectives de $5,74 \cdot 10^{-08} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1,66 \cdot 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $5,89 \cdot 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 60°C, 80°C -et 100°C.
- Le coefficient de diffusion évolue suivant une équation type Arrhenius en fonction de la température. Nous avons trouvé en effet : $D_0 = 136,39 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $E_a = 59,92 \text{ kJ/mol}$.
- La confrontation des valeurs des coefficients de diffusion trouvés à ceux des modèles semi-empiriques révèle que les modèles Worst-case de Piringer et le modèle Déterministe de Limm peuvent être utilisés prudemment dans la prédiction de la valeur du coefficient de diffusion. Cependant, il faut ajuster leur énergie d'activation à $E_a = 59,92 \text{ kJ/mol}$.
- L'usage du modèle isotherme de Helmroth est à éliminer.

Bibliographies

- [1] Brydson - *Plastics Materials 7e* Butterworth-heinemann, P.920, (1999).
- [2] N.H. Stoffers, *Certified Reference Materials for Food Packaging Specific Migration Tests: Development, Validation and Modeling*, Doctorate Thesis, Wageningen University, The Netherlands, (2005).
- [3] A. H . kerkour, << Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité >> THESE en Génie des Procédés, option Génie des Matériaux , Université de Jijel (2010)
- [4] S. Hamid, M.B.Amin, A.G.Maadhah, in <<Handbook of polymer Plastique Degradation>>, Eds, Marcel Dekker New York, (1992).
- [5] 1^{er} siminaire International de la plasticulture en Algérie, (1983).
- [6] P.Adilara, D.briassolis, *Eng Res* ,76,309-321(2000).
- [7] J . VERdu, In << vieillissement des plastiques >>, Ed. AFNOR Technique, Paris (1984).
- [8] B.Belle,P.E.Bayer..N .L.Maecker, R.P.Papenus, D.B.Priddy, *J.Appl . Polyme .Sci.*,54, 1605-1612(1994).
- [9] Commission Directive 2002/72/CE Concernant les Matériaux et Objets en Matière Plastique Destinés à Entrer en Contact avec les Denrées Alimentaires. *Journal Officiel des Communautés Européenne*, L220, (2002).
- [10] M..A. ,Zitouni « Optimisation de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide basique et comportement » Mémoire de Magister en Chimie Physico-Chimie Organiques Macromoléculaire , Université de Tlemcen (2010).
- [11] P. A. Miran; F. A. Bovey; L. W. Jelinsky; *Encyclopedia of physical science and technology*, Third Ed. Polymers; 857-901 (1999).
- [12] Gulmine, J.V., et al., *Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. Polymer degradation and stability*, 79(3): p. 385-397,(2003).
- [13] Carrega, M., *Matériaux polymères*. 2^{ème} édition, nouvelle Paris: dunod, (2007).
- [14] J.gossot,<< matières plastiques >>,Edition DUNOD (1997).
- [15] F. Sandor , *Polyéthylène basse densité, A3310, traité génie des Procédés , technique de l'ingénieur*, juin (1993).
- [16] J .Verou << précis des matières plastiques >>.édition afnor, Paris (2000).
- [17] M.CARREGA et COLL << matériaux polymères >> .Edition Donord, Paris (2000).
- [18] Mémoire de DEUA << Caractérisation des propriétés physico-Mécaniques des mélanges de PEBD/PET vierge et recyclé >>.(Mr Kaci. Et M^{el} Benhamida) (2005).

- [19] O. Zaki, Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène, Université de Paris-Est, Paris (France). (2008).
- [20] M. Reyne « Technologie des plastiques » Paris, hermes ,(1998).
- [21] O. Lau, S. Wong, Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, Vol. 882, 255-270, (2000).
- [22] H. Zweifel, *Handbook of Plastic Additives - 5 ed.* Carl Hanser Verlag. Munich (Allemagne), (2001).
- [23] A.P, Mar'in., and Y.A. Shlyapnikov, Loss of additives from polyethylene under natural conditions. *Polymer degradation and stability*, 31(2): p. 181-188,(1991).
- [24] J. Verdu, *Vieillissement Physique des Plastiques. Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, A 3 150, (1990).
- [25] F. Poulard , *Adhesion du polyamide 11: mécanismes et vieillissement hygrothermal*, in *Science et génie des matériaux*, ENSMP, (1998).
- [26] B. Fayolle, *Vieillissement physique des matériaux polymères*, in *Techniques de l'ingénieur*, Jaques Verdu, Editor,(2005)
- [27] A. V. Fick, On liquid diffusion. *Philosophical Magazine Series 4*, 10(63): p. 30-39, (1855).
- [28] M.J. Kirwan ; strawbridge ; *Plastics in food packaging*. Ed R. Coles, D.McDowelle, (2003).
- [29] G.Giller, «prévision de la conformité des matériaux d'emballage par intégration de méthode de déformulation et de coefficient de partage » thèse en procédés biotechnologie et alimentaire,(2008).
- [30] A.M. Riquet cr1 inra (umr scale) expert afssa mcda,(2007)
- [31] L., Konkol, Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia), (2004).
- [32] T., Nielsen, et M., Jägerstad, Flavour scalping by food packaging. *Trends in Food Science & Technology* 5(11), 353-356, (1994).
- [33] I.Severin, , A.M. Riquet, et M.C., Chagnon, Évaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 46(2), 59-66,(2011).
- [34] J.Verdu, *Traité des matières plastiques: Vieillissement chimique. Techniques de, l'ingénieur A3150*,(1990).
- [35] A., Feigenbaum, A.-M., Riquet, V. Ducruet, et D., Scholler, Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. *Journal of Chemical Education* 70(11), 883-null,(1993).

- [36] L., Sax, Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors. *Environmental Health Perspectives* 118(4), 445-448 ,(2010).
- [37] C., Simoneau, Chapter 21 Food Contact Materials, pp. 733-773,(2008).
- [38] E.A. Tehrany, et S., Desobry, Partition coefficients in food/packaging systems: a review. *Food Additives and Contaminants* 21(12), 1186 - 1202.(2004).
- [39] I., Skjevrak, A., Due, K.O. Gjerstad, et H., Herikstad, Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research* 37,1912-1920. (2003).
- [40] P.Y., Pennarun, Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France),(2001).
- [41] G., Scott, Migration and loss of antioxidants from polyethylene *Food Additives & Contaminants* 5(Supl. 1), 421-432, (1988).
- [42] W. Limm, et H.C., Hollifield, Modelling of additive diffusion in polyolefins. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment* 13(8), 949-967, (1996).
- [43] M. Hedenqvist, A. Angelsok, L. Edsberg, P.T. Larsson, U.W. Gedde, Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene : Free Volume and Morphology, *Polymer* 37 ,2887-2902, (1996)
- [44] M.P. Tonge, R.G. Gilbert, Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers, *Polymer* 42 ,1393-1405, (2001)
- [45] T. Naylor, C. Booth, C. Price, *Comprehensive Polymer Science*, Volume 2. Pergamon, Oxford, (1988).
- [46] O. Piringer, Evaluation of Plastics for Food Packaging, *Food Additives and Contaminants* 11 221-230,(1994).
- [47] T. Begley, L. Castle, A. Feigenbaum, R. Franz, K. Hinrichs, T. Lickly, P. Mercea, M.Milana, A. O'Brien, S. Rebre, R. Rijk, O. Piringer, Evaluation of Migration Models that might be Used in Support of Regulations for Food-Contact Plastics. *Food Additives and Contaminants* 22 (1) 73-90, (2005)
- [48] A.L. Baner, J. Brandsch, R.N. Franz, P.V. Mercea, O. Piringer, The Estimation of Migration Potential of Additives from Polymeric Materials into Foodstuff. The 17th Annual International Conference in Stabilisation and Degradation of Polymers, Lucerne, June 12th-14th, (1995).
- [49] O. Piringer, Mathematical Modelling of Chemical Migration from Food Contact Materials. In "Chemical and Migration Material. N. Barnes (Eds.), CRC Press, New York, (2007).
- [50] P. Mercea, Diffusion Data for Low Molecular Weight Organic Substances in Polyethylenes, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. In "Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass transport, Quality

- Assurance and Legislation". O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- [51] 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).
- [52] O.G. Piringer, A.L. Baner, Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation. 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [53] E. Helmroth, Release Additives from Packaging Plastics. Doctorate Thesis, Wageningen University, The Netherlands, (2002).
- [54] E. Helmroth, R. Rijk, M. Dekker, W. Jongen, Predictive Modeling of Migration from Packaging Materials into Food Products for Regulatory Purposes, Trends in Food Science & Technology 13 (3) 102–109, (2002)
- [55] M. Hedenqvist, A. Angelsok, L. Edsberg, P.T. Larsson, U.W. Gedde, Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene : Free Volume and Morphology, Polymer 37 2887-2902, (1996).
- [56] Directive Cadre 2004/1935/CE Concernant les Matériaux et Objets Destinés à entrer en Contact avec les Denrées Alimentaires. Journal Officiel des Communautés européenne, L338, (2004).
- [57] DG-Sanco (Direction Générale de la Santé et de la Protections des consommateur <http://www.contactalimentaire.com>, (1998).
- [58] The EFSA Journal 293, 1-15 (2005)
- [59] J. Crank, The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, Oxford, (1975).
- [60] B, Maligery ,<< Spectrométrie d’Absorption dans l’Ultraviolet et le visible >>, Techniques de l’ingénieur, Eddition afnor, paris (1985).
- [61] Fiche technique de CHIMASSORB 81 safety data sheet, (2011).
- [62] R.J. Roe, H.E. Bair, C.G. Genieswski, Solubility and Diffusion of Antioxidants in Polyethylene, Journal of Applied Polymer Science 8 ,843-56, (1974).
- [63] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, Numerical Recipes in Pascal. Cambridge University Press, Cambridge, (1989).
- [64] P.R. Bevington, D.K. Robinson, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. Mc Graw-Hill, New- York, (1992).
- [65] P. Dole, A. Feigenbaum, C. De la Cruz, S. Pastorelli, P. Paseiro, T. Hankemeier, Y. Voulzatis, S. Aucejo, P. Saillard, C. Papaspyrides, Typical Diffusion Behaviour in Packaging Polymers Application to Functional Barriers. Food Additives and Contaminants 23 (2) ,202-211, (2006) .

Résumé :

Notre sujet traite un aspect important de la santé publique. Il s'intéresse directement à la migration des additifs et autres adjuvants ce trouvant au sein même de la matrice polymère sensé améliorer un aspect physique comme la résistance au choc, augmenter la souplesse, la résistance aux UV, etc. La migration de ces additifs dans des proportions supérieures aux seuils maximaux autorisés peut hélas engendrer de graves conséquences sur la santé humaine comme l'apparition de cancer, des perturbations endocriniennes, l'hyperactivité, l'allergie, etc. Le suivi de leur migration et sa modélisation devient alors plus que nécessaire.

Dans ce mémoire nous avons suivi le comportement migratoire d'un absorbeur UV de la classe des benzophénones, qui est le CHIMASSORB 81, au sein de la matrice du polyéthylène basse densité extrudé sous forme de films de 100 µm d'épaisseur. Cet additif, présente un SML de 6 mg/Kg de nourriture selon la directive 2002/72/EC.

Expérimentalement, nous avons inséré 11 films stabilisés de 2cm x 5cm dans au-moins 40 films non stabilisés en sandwich, puis nous avons déposé les films ainsi disposés dans la cellule de migration. Après serrage des boulons, nous avons introduit les cellules dans des étuves réglées aux températures expérimentales. Après écoulement du temps expérimental, les films sont analysés par UV (UV- VIS SPECTRSCAN 50). Les températures expérimentales choisies sont : 60°C, 80°C et 100°C, et les temps sont 1 heure, 2heures, 4heures.

Les résultats obtenus nous ont révélé que la migration de notre additif est bel est bien de nature diffusionnelle conformément aux lois de Fick avec un coefficient de diffusion très rapide particulièrement à haute température ce situant autour de 10^{-7} cm²/s à 100°C. De plus, celui-ci varie en fonction de la température suivant une loi type Arrhénius avec une énergie d'activation (Ea) avoisinant les 60 KJ/mol.

Abstract :

Our subject traits an important aspect of the public health. It is directly interested in the migration of additives and other adjuvants, It can be found within the polymer matrix, It is about to better a physical aspect as the shock resistance, to increase the flexibility, the UV resistance, etc. The migration of these additives in higher proportions than the authorized maximal thresholds can regrettably engender grave consequences on health as the appearance of cancer, an endocrine perturbation, hyperactivity, allergy, etc. The follow-up of their migration and its modelling becomes more than necessity then.

In this report we followed the migratory behaviour of an UV absorber of the class of benzophenones, which is the CHIMASSORB 81, within the low-density matrix of the polyethylene extruded in the form of films of 100 µm of thickness. This additive, presents a SML of 6 mg / kg of food according to the directive 2002 / 72 / EC.

Experimentally, we insert 11 stabilized films 2cm x 5cm in at least 40 non-stabilized films in sandwich, then we put down films so arranged in the cell of migration. After tightening of bolts, we introduce the cell into a steam room settled in the experimental temperature. After experimental passing of time, films are analyzed by UV (UV SEE SPECTRSCAN 50). The chosen experimental temperatures are: 60°C, 80°C and 100°C, and the times are the 1 hour, 2 hours and 4 hours.

The results showed that the migration of our additive is diffusional and conform with Fick's laws with a very fast diffusion coefficient especially at high temperatures that it is around 10^{-7} cm²/s at 100 ° C. In addition, the diffusional coefficient varies depending on the temperature according to a Arrhenius-type law with an activation energy (Ea) of about 60 kJ / mol.