

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de master en génie des procédés  
Option génie chimique

### Thème

Etude et modélisation de l'effet de la zéolite sur la diffusion  
de l'irganox 1076 dans le polyéthylène haute densité

**Réalisé par :**

- MEDDAH Sarah
- ANKI Liza

<b>H.TIGHZERT</b>	Maître de Conférences classe B, Université A. Mira Bejaia	Président
<b>T. BAOUZ</b>	Maître de Conférences classe B, Université A. Mira Bejaia	Examineur
<b>A. KERKOUR</b>	Maître de Conférences classe A, Université A. Mira Bejaia	Promoteur

02 juillet 2018

Année Universitaire 2017/2018

## ***Remerciements***

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

*En préambule, on souhaite adresser ici tous nos remerciements aux personnes  
qui nous ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce  
mémoire.*

*Monsieur KERKOUR ABDLHAKIM notre promoteur encadrement, conseil  
scientifique et disponibilité.*

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

*On exprime notre gratitude à tous les internautes rencontrés (virtuellement)  
lors de nos recherches effectuées et qui ont accepté de répondre à nos questions  
avec gentillesse.*

*Enfin, on adresse nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis  
qui nous ont toujours soutenue et encouragé au cours de la réalisation de ce  
mémoire.*

## *Dédicace*

*Je dédie mon travail à l'amour de ma vie celle qui m'a donné la vie, la source de la tendresse ma chère mère qui m'a apporté son appui durant toute mes années d'études, pour son sacrifice et soutien qui m'a donné l'amour, le courage et la sécurité.*

*A mon cher père qui m'a entouré de tous ses encouragements et son aide durant toute la période de mes études.*

*A mes amies les plus intimes*

*A toute la promotion des génie chimique 2107/2018*

*Meddah Sarah*

# *Dédicace*

*«Je dédie ce modeste travail»*

*A mes très chers parents que dieu les protèges*

*et les garde à mes cotés*

*A mon cher frère Anis*

*A ma petite sœur Kenza*

*A ma grande sœur Tinhinane*

*et son fils bien aimé Dani*

*A toutes mes amies*

*A mes collègues*

*A tous mes enseignants qui mérite mon profond respect*

*Et a tous ceux qui me sont chers*

## Sommaire

Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Liste d'abréviation	
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Les polymères : vieillissement et stabilisation application au polyéthylène haute densité.....	
I.1 Généralité sur les polymères.....	3
I.1.1 Historique.....	3
I.1.2 Définition d'un polymère.....	3
I.1.3 Différentes classes de polymère.....	3
I.1.3.1 Classification des polymères selon leurs origines.....	3
I.1.3.1.1 Les polymères naturels.....	3
I.1.3.1.2 Les polymères artificiels.....	4
I.1.3.1.3 Les polymères synthétiques.....	4
I.1.3.2 Classification des polymères selon leurs domaines d'applications.....	4
I.1.3.2.1 Les polymères de grande diffusion.....	4
I.1.3.2.2 Les polymères techniques.....	4
I.1.3.2.3 Les polymères spéciaux.....	4
I.1.3.3 Classification des polymères selon leurs structures.....	5
I.1.3.3.1 les polymères linéaires.....	5
I.1.3.3.2 Celle des polymères bidimensionnels.....	5
I.1.3.3.3 les polymères tridimensionnels.....	6
I.2 Le polyéthylène (PE).....	6
I.2.1 Définition.....	6
I.2.2 Structure.....	6
I.2.3 Les différents types de polyéthylène.....	7
I.3 Polyéthylène haute densité (PEHD).....	7
I.3.1 Les propriétés de PEHD.....	7
I.3.2 Domaines d'application du PEHD.....	8
I.3.3 Avantages et Inconvénients du PEHD.....	9
I.3.3.1 Avantages.....	9
I.3.3.2 Inconvénients.....	9
I.4 Généralités sur la zéolite.....	9
I.4.1 Histoire de la zéolite.....	9
I.4.2 Définition de la zéolite.....	9
I.4.3 Type des zéolites.....	10
I.4.3.1 Zéolite naturel.....	10
I.4.3.2 Zéolite synthétique.....	10
I.4.4 Applications.....	11
I.4.4.1 Echange ionique.....	11
I.4.4.2 Séparation et stockage.....	12
I.4.4.3 Catalyse.....	12
I.5 Vieillissement des polymères.....	12
I.5.1 Définition.....	12
I.5.2 Principes du vieillissement des polymères.....	12
I.5.2.1 Vieillissement physique.....	13
I.5.2.2 Vieillissement chimique.....	13
I.6 Les additifs.....	13

---

I.6.1 Les stabilisants.....	13
Chpiter II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse.....	15
II.1 Introduction.....	15
II.2 Problèmes potentiels posés par les emballages en matières plastiques .....	17
II.2.1 Sorption.....	17
II.2.2 Désorption.....	17
II.2.3 Perméation.....	17
II.2.4 Photo dégradation.....	18
II.2.5 Modification du polymère.....	18
II.3 Sources de contamination de l'aliment.....	18
II.4 Paramètres influençant les migrations d'additifs.....	19
II.4.1 Les conditions de contact et de conservation.....	19
II.4.1.1 La nature de l'aliment emballé.....	19
II.4.1.2 La nature du matériau d'emballage.....	19
II.5 Principe d'inertie et migration.....	19
II.6 Interaction contenant-contenu .....	20
II.7.La diffusion du migrant à travers le polymère.....	21
II.8.Solvatation dans l'interface polymère / aliment.....	22
II.9 les principaux facteurs influant sur la dispersion de la molécule diffusante.....	22
II.9.1 Paramètres influençant le transfert.....	22
II.9.1.1.Facteurs liés à l'emballage.....	22
II.9.1.1.1Tg et volume libre.....	23
II.9.1.1.2.Cristallinité.....	23
II.9.1.2Facteurs liées aux molécules transportées.....	24
II.9.1.2.1Poids moléculaire.....	24
II.9.1.2.2 Polarité et hydrophobicité.....	25
II.9.1.3 Facteurs liés à l'environnement.....	25
II.9.1.3.1 Temperatuere.....	25
II.9.1.3.2 Humidité.....	26
II.10 Le coefficient de la diffusion.....	26
II.10.1 Approche « worst-case ».....	27
II.10.2 Approche déterministe.....	28
II.10.3 Approche stochastique.....	29
II.11 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires .....	30
II.11.1 Directive 2002/72/CE.....	31
II.11.1.1 Les limites de migration globale (LMG).....	32
II.11.1.2 Les limites de migration spécifique (LMS).....	33
II.11.1.3 La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM).....	33
II.11.1.4 La concentration maximale par unité d'emballage (QMA).....	33
II.11.1.5 La restriction (r) .....	33
II.11.2 Directive 85/572/CEE.....	34
II.11.3 Règlement No. 10/2011.....	34
II.12 Rappels théoriques de la diffusion solide-solide.....	35
II.13 Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible.....	35
II.13.1 Domaine spectral.....	37
II.13.2 Principe.....	37
II.13.2.1 Source lumineuse.....	38
II.13.2.2 Monochromateur.....	39

---

II.13.2.3 Cuve.....	40
II.13.2.4 Détecteur.....	40
II .13.2.5 Photomultiplicateur.....	40
Chapitre III : Etude expérimentale.....	42
III.1 Présentation des matériaux utilisés.....	42
III.1.1 Le polyéthylène haute densité.....	42
III.1.2 La zéolite.....	42
III.1.3 L'irganox 1076.....	43
III 1.3.1 Principales propriétés de l'irganox 1076.....	44
III 1.3.2 Propriétés physiques et chimiques.....	44
III 1.3.3 Etude toxicologiques.....	44
III 1.3.4 Etude écologiques envers le milieu aquatique.....	44
III-2 Procédures expérimentales.....	45
III.2.1 Préparation des films.....	45
III.2.2 Protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant Irganox 1076	45
dans les plaques semi-infinies.....	
III-3 Résultats et discussions.....	47
III.3.1 Courbes d'étalonnage.....	47
III.3.2 Etude de la diffusion.....	49
III.3.3 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales	
.....	56
Conclusion générale.....	65
Référence bibliographique.....	67
Résumé	

Liste des figures

<i>Figure I.1: Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I-2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphique.....</i>	<i>5</i>
<i>Figure I-3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I-4: Schéma représentatif du polyéthylène.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.5 : Structure de la zéolithe mordénite (MOR) (vue selon [001]) et ouvertures pores selon les axes [001] (8T) et [001] (12T).....</i>	<i>10</i>
<i>Figure II.1: Production mondiale des matières plastiques, l'acier, l'aluminium et le Caoutchouc (millions de tonnes) .....</i>	<i>16</i>
<i>Figure II.2 : Principaux domaines d'utilisation des polymères en Europe.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure II.3 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur .....</i>	<i>20</i>
<i>Figure II.4 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure II.5: Schéma optique d'un spectromètre UV-visibles double faisceaux.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure II.6 : Lampe UV au deutérium.....</i>	<i>38</i>
<i>Figure II.7 : Lampe à filament de tungstène.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure II.8 : monochromateur.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure II-9 : photodiode.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure II-10: photomultiplicateur.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure III.1 : unité de base des zéolites.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure III.2 : Structure chimique de l'irganox 1076.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure III-3 : La cellule de diffusion.....</i>	<i>46</i>

<b>Figure III-4</b> <i>Etuve</i> .....	47
<b>Figure III-5</b> : <i>Spectroscopie UV</i> .....	47
<b>Figure III-6</b> : <i>Evolution de la bande spécifique de l'irganox 1076, localisée à 276 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV</i> .....	48
<b>Figure III-7</b> : <i>Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV</i> .....	49
<b>Figure III-8</b> : <i>Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Zéolite pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (a<sub>1</sub>) T= 60°C, (a<sub>2</sub>) T= 80°C, (a<sub>3</sub>) T= 100°</i> .....	51
<b>Figure III-9</b> : <i>Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Zéolite pour une température de calcination 350°C et un temps de 15 jours : (b<sub>1</sub>) T= 60°C, (b<sub>2</sub>) T= 80°C, (b<sub>3</sub>) T= 100°C</i> .....	52
<b>Figure III.10</b> : <i>Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Zéolite pour une température de calcination 500°C et un temps de 15 jours : (c<sub>1</sub>) T= 60°C, (c<sub>2</sub>) T= 80°C, (c<sub>3</sub>) T= 100°C</i> .....	54
<b>Figure III.11</b> : <i>Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Zéolite pour une température de calcination 750°C et un temps de 15 jours : (d<sub>1</sub>) T= 60°C, (d<sub>2</sub>) T= 80°C, (d<sub>3</sub>) T= 100°C</i> .....	55
<b>Figure III.12</b> : <i>Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec formulations (Z100) aux modèles semiempiriques de Piringer et Limm</i> .....	59
<b>Figure III.13</b> : <i>Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec formulations(Z350) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm</i> .....	60

**Figure III.14** : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec formulations (Z500) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.....61

**Figure III.15** : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec différentes formulations (Z750) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.....61

**Figure III.16** : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec différentes formulations (Z100, Z350, Z500, Z750) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm. ....61

**Figure III.17** : variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du stabilisant.....64

Liste des tableaux

*Tableau I.1: Caractéristiques majeurs des différentes familles des polyéthylènes.....7*

*Tableau I.2 : Propriétés mécaniques de PEHD.....8*

*Tableau II.1: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire.....25*

*Tableau II.2 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères .....28*

*Tableau II.3 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines. ....29*

*Tableau II.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C.....30*

*Tableau II.5 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire.....32*

*Tableau III.1 : caractérisation de la zéolite mordénite.....42*

*Tableau III.2 : Notations des différentes formulations préparées.....45*

*Tableau III.3 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température dans les différentes formulations (Z100, Z350, Z500 et Z750).....59*

*Tableau III.4 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentaux.....63*

**Liste des abréviations**

<b>A'p, a, b et <math>\tau</math></b>	Paramètres spécifiques pour chaque polymère
<b>C</b>	Concentration du composé diffusant
<b>CSAH</b>	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
<b>D<sub>0</sub></b>	Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température
<b>d</b>	Distance interlamellaire
<b>D<sub>p</sub></b>	le coefficient de diffusion
<b>E</b>	Module de Young
<b>E<sub>a</sub></b>	Énergie d'activation de diffusion
<b>E<sub>p</sub></b>	Énergie d'activation apparente pour le processus de perméation
<b>erfx</b>	Fonction d'erreur
<b>h</b>	Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque
<b>K</b>	Coefficient de partage
<b>LMG</b>	Limites de migration globale
<b>LMS</b>	Limites de migration spécifique
<b>M</b>	Masse molaire
<b>MET</b>	Microscopie Électronique à Transmission
<b>MPa</b>	Méga pascal
<b>n</b>	Ordre de réflexion (DRX)
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PEBD</b>	Polyéthylène basse densité
<b>PEBDL</b>	Polyéthylène basse densité linéaire
<b>PEHD</b>	Polyéthylène haut densité
<b>PEMD</b>	Polyéthylène moyenne densité
<b>PM</b>	Poids molaire
<b>PP</b>	Polypropylène
<b>PVC</b>	polychlorure de vinyle
<b>QM</b>	concentration maximale dans le matériau d'emballage
<b>QMA</b>	concentration maximale par unité d'emballage
<b>r</b>	Restriction
<b>R</b>	Constate de gaz parfait
<b>SI</b>	Silicones.
<b>T</b>	Température
<b>t</b>	Temps de diffusion
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion

## Liste des abréviations

---

<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse
<b>T<sub>m</sub></b>	Température à la vitesse maximale de perte
<b>UV</b>	Ultraviolets
<b>x</b>	Direction de diffusion
<b>χ</b>	Coefficient de diffusion optimal
<b>α',K</b>	paramètres d'ajustement
<b>ε</b>	constante diélectrique
<b>λ</b>	Longueur d'onde des rayons X
<b>Na</b>	Sodium
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Eau
<b>O</b>	Oxygène
<b>Al</b>	Aluminium

### Introduction

Dans les dernières d'années, les matériaux polymères ont partiellement remplacé les matériaux traditionnels tel que le papier, le métal, le verre et le bois dans les domaines de l'habillement, l'électricité, l'électroniques, l'automobile, l'aéronautique, le loisir, l'emballage de la nourriture, les produits sportif, etc. Ces matériaux plastiques présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), plus légers, résistants aux chocs et faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C) [1]. Ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permet d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques. La production mondiale de matières plastiques a été multipliée par vingt depuis les années 60; en 2015, elle s'élevait à 322 millions de tonnes et elle devrait encore doubler au cours des vingt prochaines années. La domination des emballages au cours des dernières années, avec environ 40% [2].

Depuis sa découverte, le polyéthylène haute densité (PEHD) a su s'imposer dans de nombreuses application notamment celle de l'emballage alimentaire, du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveau procédé de fabrication le PEHD est de loin le matériau le plus utilisé dans le domaine de l'emballage, soit près de 35% du totale des produit destinés à l'emballage alimentaire. Expliquant ainsi, notre choix qui s'est porté sur le polyéthylène haute densité comme matrice de base. [3].

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallisés, avec une structure fondée sur une charpente rigide anionique comportant des canaux et des cavités bien définis. La porosité parfaitement contrôlée et la présence de charge négative due à la présence de l'aluminium dans la charpente confèrent à ces matériaux des propriétés remarquables qui leur permettent de trouver des applications dans des domaines très variés et de nouvelles applications sans cesse envisagées. La charge négative de la maille est neutralisée par des cations de charge positive, typiquement des cations alcalins ou alcalino-terreux localisés à l'intérieur des pores des matériaux. Les cations de compensation sont souvent échangés et peuvent être remplacés par une grande variété de cations alcalins, métaux de transition, cations organiques et inorganiques. Les zéolithes sont largement employées comme catalyseurs dans l'industrie du pétrole, adoucisseurs d'eau dans le domaine de la détergence, tamis moléculaires dans la

purification et la séparation des gaz, sans oublier leurs applications en échange ionique, dans les traitements anti-pollution et dans l'industrie agro-alimentaire [4].

L'objectif de notre travail consiste l'étude et la modélisation de l'effet de la zéolithe calcinée à différentes températures sur la diffusion de l'irganox 1076 dans le polyéthylène haute densité(PEHD).

Pour atteindre notre objectif, le travail a été divisé dans ce mémoire en deux parties distinctes :

- La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous diviserons en deux chapitres :
  1. Le premier chapitre est intitulé « les polymères : vieillissement et stabilisation. Application au polyéthylène haute densité ».
  2. Le seconde chapitre est intitulé « les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et techniques d'analyses ».
- La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEHD, Irganox 1076 et Zéolite), les conditions d'analyse, les modes opératoires utilisés, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.  
Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

# **Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité**

---

## **I.1 Généralités sur les polymères**

### **I.1.1 Historique**

Le mot « polymère » est d'origine grec. Il est composé de deux parties. La partie « poly » signifie plusieurs et « meros » c'est des parties ou des unités. Un matériau polymère ou macromoléculaire est composé de longues chaînes. Les unités de la répétition sont soit toutes les mêmes (homopolymère) soit de natures différentes (copolymère). Les liaisons chimiques fortes assurent la cohésion des atomes sur la même chaîne. Les raccordements entre les chaînes (inter chaînes) sont faibles. La présence des raccordements faibles et forts apportent des propriétés physico-chimiques particulières aux matériaux polymères.

Les jurys du prix Nobel ont voulu honorer cette science encore jeune, en attribuant les prix de Chimie ou de Physique à nombre de ses représentants : Staudinger fut le premier récompensé mais on peut aussi citer Ziegler et Natta, Flory, la triade Mc Diarmid, Shirakawa, Heeger ainsi que, plus récemment, une autre triade avec Chauvin, Grubbs et Schrock. Pierre-Gilles de Genne a aussi été honoré par le jury du prix Nobel ; les polymères n'ont été que l'un de ses centres d'intérêt mais son nom est connu de tous les scientifiques pour ses théories dans le domaine de la science des polymères [5].

### **I.1.2 Définition d'un polymère**

Un polymère est défini comme étant une molécule à très longue chaîne qu'on appelle macromolécule. Elle est formée par la répétition d'entités chimiques simples appelées monomères reliées par des liaisons. Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes : ce sont les réactions de polymérisation [6].

### **I.1.3 Différentes classes des polymères**

#### **I.1.3.1 Classificatoin des polymères selon leurs origines**

On peut les classer en trois catégories :

##### **I.1.3.1.1 Les polymères naturels**

Ils sont issus du règne végétal ou animal, leur importance est considérable.

# **Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité**

---

On peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc [7].

## **I.1.3.1.2 Les polymères artificiels**

Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique [7].

## **I.1.3.1.3 Les polymères synthétiques**

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite [7].

## **I.1.3.2 Classification de polymère selon leur domaine d'application**

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

### **I.1.3.2.1 Les polymères de grande diffusion (encore appelés polymères de commodité)**

La production annuelle des polymères s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable [7].

### **I.1.3.2.2 Les polymères techniques**

Ils ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses application ; les polyamides, les poly acétals...font partie de cette famille [7].

### **I.1.3.2.3 Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)**

Ils présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo

# Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

---

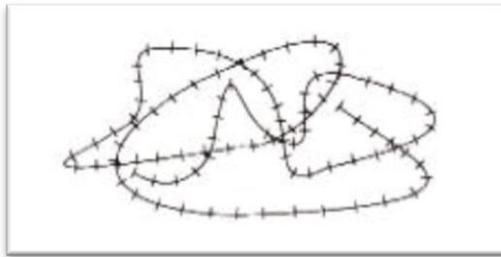
actifs, thermostables, adhésifs, etc. Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes [7].

## I.1.3.3 Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent être classés selon leur structure en trois catégories :

### I.1.3.3.1 Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

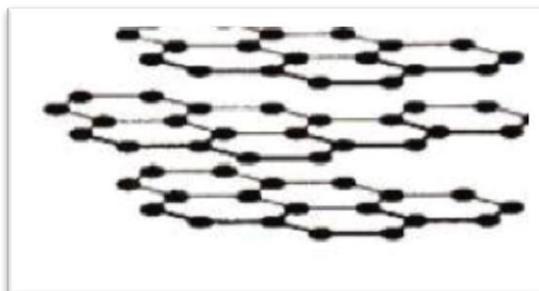
Chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu Divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.1).



*Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [7].*

### I.1.3.3.2 Les polymères bidimensionnels

Certains polymères bidimensionnels peuvent être produits par la nature comme le carbone graphique et la kératine. Ces polymères se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.2).



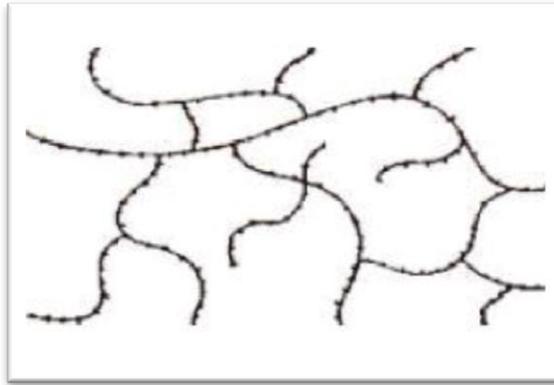
*Figure I.2 : Représentation schématisée d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphique [7].*

# Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

## I.1.3.3 les polymères tridimensionnels

Ils résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule [7].

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la figure I.3.



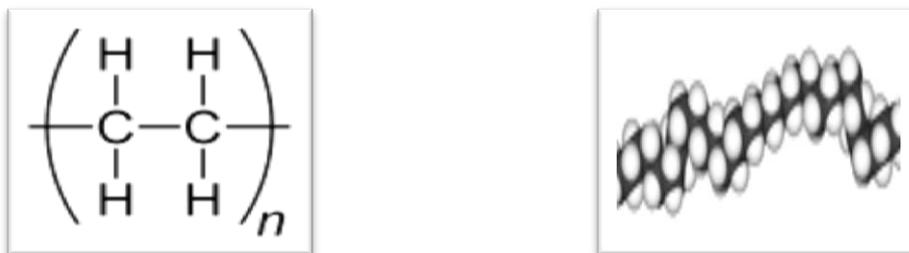
*Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [7].*

## I.2 Le polyéthylène (PE)

### I.2.1 Définition

Le polyéthylène, ou polythène (sigle générique PE), est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un matériau semi-cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène [8].

### I.2.2 Structure



*Figure I.4 : Schéma représentatif du polyéthylène [8].*

# Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

## I.2.3 Les différents types de polyéthylène

Il existe différents types des polyéthylènes qui sont classés en fonction de leurs densités qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires :

- PEBD, polyéthylène basse densité (en anglais LDPE, low-density Polyethylene)
- PEBDL, polyéthylène à basse densité linéaire (en anglais LLDPE, linear low-density Polyethylene).
- PEHD, polyéthylène haute densité (en anglais HDPE, high-density polyethylene)
- PEUHPM, polyéthylène à masse molaire élevée (en anglais UHMWPE, ultrahigh-molecular-weight polyethylene).
- PER, polyéthylène réticulé (en anglais PEX, cross-linked polyethylene).
- PERHD, polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE, high-density cross-linked polyethylene).
- PEMD, polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE, medium-density polyethylene).
- PETBD, polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE, very low-density polyethylene) [8].

*Tableau I.1 : Caractéristiques majeurs des différentes familles des polyéthylènes [9].*

<i>Type de polyéthylène</i>	<i>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Taux de cristallinité (%)</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>	<i>Température de transition vitreuse (°C)</i>	<i>Module d'Young en traction (MPa)</i>
<b>PEBD</b>	0,915 -0,935	41 - 58	95 - 117	-133 à -103	120 – 135
<b>PEMD</b>	0,930 -0,945	55 - 65	125 -130	-	350 – 800
<b>PEHD</b>	0,945 -0,970	65 - 80	130 - 138	- 120	800 – 1300

## I.3 Polyéthylène haute densité (PEHD)

### I.3.1 Les propriétés de PEHD

Le PEHD est solide, opaque en forte épaisseur. Il est résistant à l'humidité et a la plupart des produits chimiques (sauf ceux ayant un contenu aromatique et une teneur en chlore). Le PEHD peut être soumis à des températures pouvant atteindre 120°C, ce qui permet de l'utiliser comme emballage stérilisable par vapeur. Il est apte à la congélation (jusqu'à

# Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

-40°C), il est cependant perméable aux gaz [10].

Quelques propriétés importantes du PEHD sont rassemblées dans le Tableau suivant :

*Tableau I-2 : Propriétés mécaniques du PEHD [11].*

<i>Propriétés</i>	<i>Unités</i>	<i>PEHD</i>
<i>Masse volumique</i>	<i>g/cm<sup>3</sup></i>	<i>0,945 – 0,970</i>
<i>Contrainte au seuil d'écoulement (traction)</i>	<i>MPa</i>	<i>26 – 34</i>
<i>Contrainte à la rupture</i>	<i>MPa</i>	<i>26 – 40</i>
<i>Allongement rupture</i>	<i>%</i>	<i>20 – 1 000</i>
<i>Module d'élasticité (traction)</i>	<i>MPa</i>	<i>800 – 1 300</i>
<i>Dureté de shore D</i>	<i>/</i>	<i>63 -67</i>

## I.3.2 Domaines d'application du PEHD

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

- **Films :**
  - La sacherie ;
  - L'industrie : les emballages, films pour la construction ;
  - L'hygiène : couches-bébés .
- **Objets moulés :** Dans le domaine des objets moulés, le polyéthylène haut densité s'est développé dans le secteur industriel : manutention, eaux, bouchonnage, et dans les applications techniques telles que le mobilier urbain.
- **Extrusion-soufflage :** Le domaine de l'extrusion-soufflage est réservé principalement au polyéthylène haute densité pour fabriquer des : bouteilles, flacons, bidon de lait, récipients pour lessive, détergents...
- **Tuyaux :** Dans l'application des tuyaux, le polyéthylène haut densité est employé pour la réalisation de tuyauteries de gaz, et pour les tuyaux sous pression, eau chaude, chauffage par le sol [11].

# Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

---

## I.3.3 Avantages et inconvénients du PEHD

### I.3.3.1 Avantages

- Mise en œuvre aisée ;
- Excellentes propriétés d'isolation électrique ;
- Résistance aux chocs ;
- Qualité alimentaire ;
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [8].

### I.3.3.2 Inconvénients

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène ;
- Mauvaise tenue à la chaleur ;
- Collage important [08].

## I.4 Généralités sur la zéolite

### I.4.1 Histoire de la zéolite

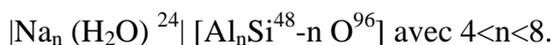
Le terme zéolite fut introduit pour la première fois par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronsted en 1756. Il remarqua que sous l'effet de la chaleur, ce matériau dégageait une importante quantité d'eau et la nomma zéolite.

Le mot « zéolite » est d'origine grec, il est composé de deux parties, la partie « zéo » signifie bouillir et « lithos » signifie pierre le mot zéolite signifie donc « pierre qui bouille » [12].

### I.4.2 Définition de la zéolite

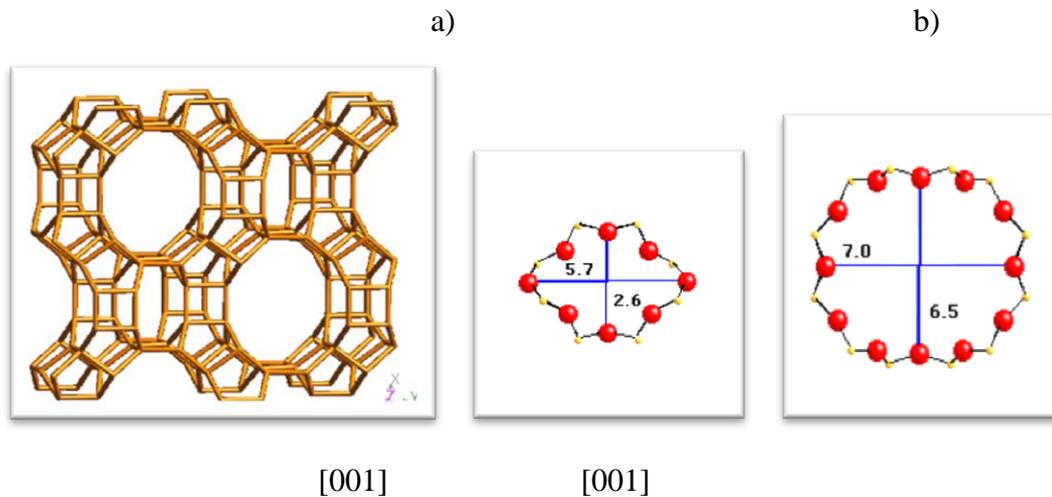
La zéolite mordénite (MOR) est une zéolite possédant une gamme de rapports Si/Al comprise entre 4,5 et 10. L'intérêt de cette zéolithe est de posséder une structure thermiquement stable et une bonne tenue mécanique et chimique. Sa structure est relativement dense (17 éléments T / 1000 Å<sup>3</sup>) (Figure I.5) avec deux systèmes de canaux interconnectés. Les premiers sont délimités par des cycles à 12 tétraèdres selon la direction de l'axe cristallographique, l'ouverture de pores étant de 6,5 x 7,0 Å (Figure I.5). Le deuxième système de canaux orientés dans la direction de l'axe cristallographique *b*, possède une ouverture de pores délimitée par huit éléments T de 3,4 x 4,8 Å. Un troisième système de canaux à huit éléments T formant des pores de 5,7 x 2,6 Å est parallèle aux canaux à 12 tétraèdres (Figure I.5).

La formule générale de la zéolithe mordénite (MOR) est :



# Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

Elle cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Cm) avec des paramètres de maille :  $a = 18,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,5 \text{ \AA}$  [13].



*Figure I.5 : Structure de la zéolithe mordenite (MOR) (vue selon [001]) et ouvertures pores selon les axes [001] (8T) et [001] (12T). [13].*

## I.4.3 Type des zéolites

### I.4.3.1 Zéolite naturel

Les zéolites dans la nature sont souvent formées sous forme de cristaux dans de petites cavités de roches basaltiques au cours des années ou comme des tufs ou des verres volcaniques altérés par l'interaction avec de l'eau salée. Ces zéolites naturelles sont formées dans un certain nombre d'environnements géologiques tels que les déserts alcalins, les sédiments lacustres, les étangs de cendres et les sédiments marins à température relativement basse, dans des conditions naturelles. Ils se cristallisent également dans des roches métamorphiques géologiquement jeunes dans les régions montagneuses[14].

### I.4.3.2 Zéolite synthétique

Ces zéolites sont synthétisées par des procédés chimiques, ce qui se traduit par un état plus uniforme et plus pur par rapport aux types naturels en termes des structures en treillis, de tailles de pores et de cages dans leurs cadres. Les principales matières premières utiles pour la synthèse des zéolites synthétiques peuvent être des produits chimiques purs riches en silice et en alumine, des minéraux disponibles sur terre ou des sous-produits d'industries [14].

## I.4.4 Applications

Les applications des zéolites dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles :

## Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

---

- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques [15].
- Un volume poreux important associé à la taille parfaitement calibrée des pores, qui permet la séparation et l'adsorption sélective des molécules organiques selon leur taille [4].
- Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation.
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolites dans des procédés d'échange ionique tel que l'adoucissement de l'eau.
- Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées [15].

### I.4.4.1 Echange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites, dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active. Les zéolites peuvent échanger leurs cations libres ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) contre des métaux lourds, des ions d'ammonium, des radio-isotopes ou d'autres cations ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ) pour lesquels la sélectivité est plus élevée. L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs, à savoir:

- La nature du cation échangé, son diamètre et sa valence.
- La température de l'échange cationique.
- Le traitement thermique préalable éventuel de la zéolite.
- La nature de la zéolite.
- La concentration de la solution d'échange cationique.
- Le pH de la solution d'échange cationique.
- Le temps de contact.
- La nature du milieu d'échange cationique.

### I.4.4.2 Séparation et stockage

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la porosité des différentes zéolites permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaires (un terme utilisé pour désigner les zéolites) dans la séparation et le stockage

## **Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité**

---

de molécules. A titre d'exemple, la séparation de gaz comme l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone d'une membrane liquide est réalisée à travers la zéolite Y (échangée au sodium). Les faujasites sont utilisées dans la séparation

Enfin, Le stockage des molécules de gaz, l'hydrogène par exemple est réalisé par la zéolite ZSM-5 dans l'atmosphère ambiante.

### **I.4.4.3 Catalyse**

Les catalyseurs zéolitiques présentent une activité catalytique important. Elles sont utilisées principalement dans l'industrie pétrochimique. La zéolite Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange. La Pt-mordénite et la Pt- ZSM-5 sont utilisées dans l'isomérisation des alcanes linéaires en alcanes branchés et enfin la ZSM-5 est utilisée dans la transformation d'alcanes en alcènes [15].

## **I.5 Vieillissement des polymères**

### **I.5.1 Définition**

Le vieillissement est défini comme étant une dégradation provoquant un processus irréversible qui entraîne un changement significatif dans la structure du matériau. Le changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation. Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes [16].

### **I.5.2 Principes du vieillissement des polymères**

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...).

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique [17].

# Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

---

## I.5.2.1 Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface [17].

## I.5.2.2 Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage [17].

## I.6 Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de transformation du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques [1].

### I.6.1 Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement, c'est à dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. On distingue deux principaux types de stabilisants:

- **Les antioxydants** : ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxyde et enfin des groupements hydroperoxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxyde pour donner des hydroperoxydes, inhibent l'arrachement de l'hydrogène au polymère. Les

## Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

---

antioxydants secondaires désactivent les hydroperoxydes en les transformant en alcools. Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car ils sont complémentaires.

- **Les antilumières** : ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur [1].

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

### **II.1 Introduction**

Depuis le début des années 1950, la production des polymères est en continuelle ascension et avec une pente beaucoup plus élevée que celle des autres matériaux. La comparaison de la production mondiale des divers matériaux (figure II-1) révèle une production annuelle des matières plastiques de l'ordre de 55 millions de tonnes (MT) contre 887 MT pour l'acier, 26 MT pour l'aluminium 10 MT pour le caoutchouc.

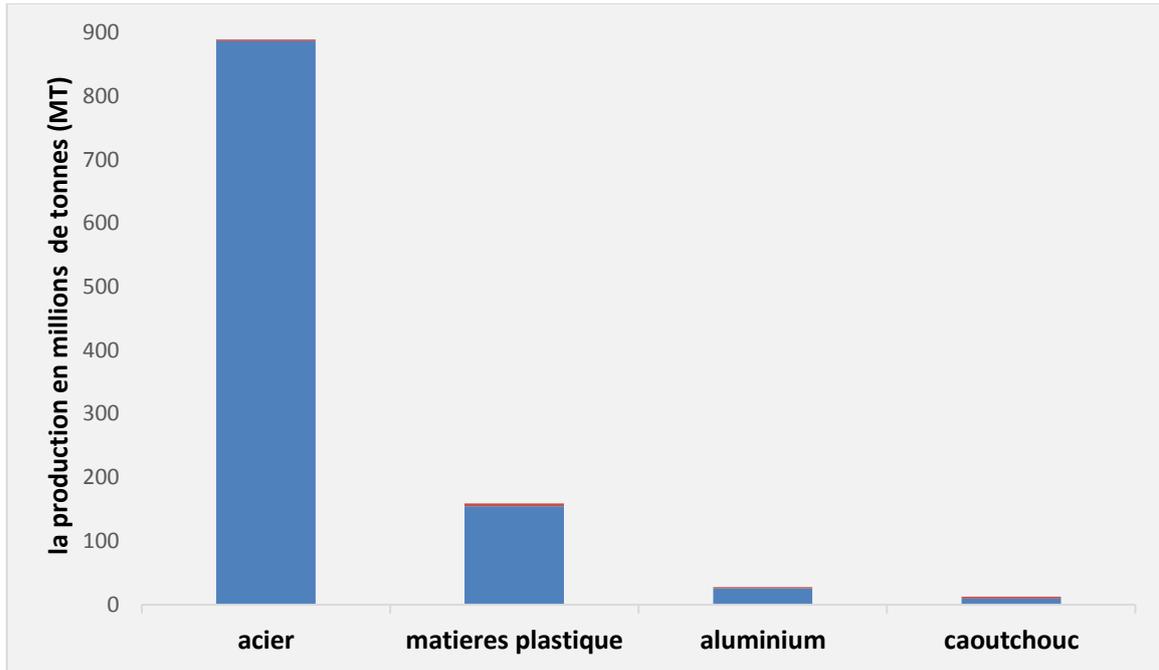
Cette production croissante résulte d'une utilisation accrue dans le monde moderne. Les domaines d'utilisation des polymères sont très diverses et variés. A titre d'exemple une estimation faite pour l'année 2002 en Europe des différents secteurs qui les concernent (figure II-2) a montré que l'emballage reste le secteur qui consomme le plus de matières plastiques (39%), suivi de celui du bâtiment et des travaux publics (23%) et du domaine des transports (13%). [19]

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc. [20]

S'il y a un domaine où les polymères sont le plus utilisé, c'est bien celui du conditionnement. Autant les matériaux polymères sont utilisés pour l'emballage alimentaire, autant ils sont utilisés dans l'emballage des produits pétroliers, des produits pharmaceutiques, des produits pour le revêtement.

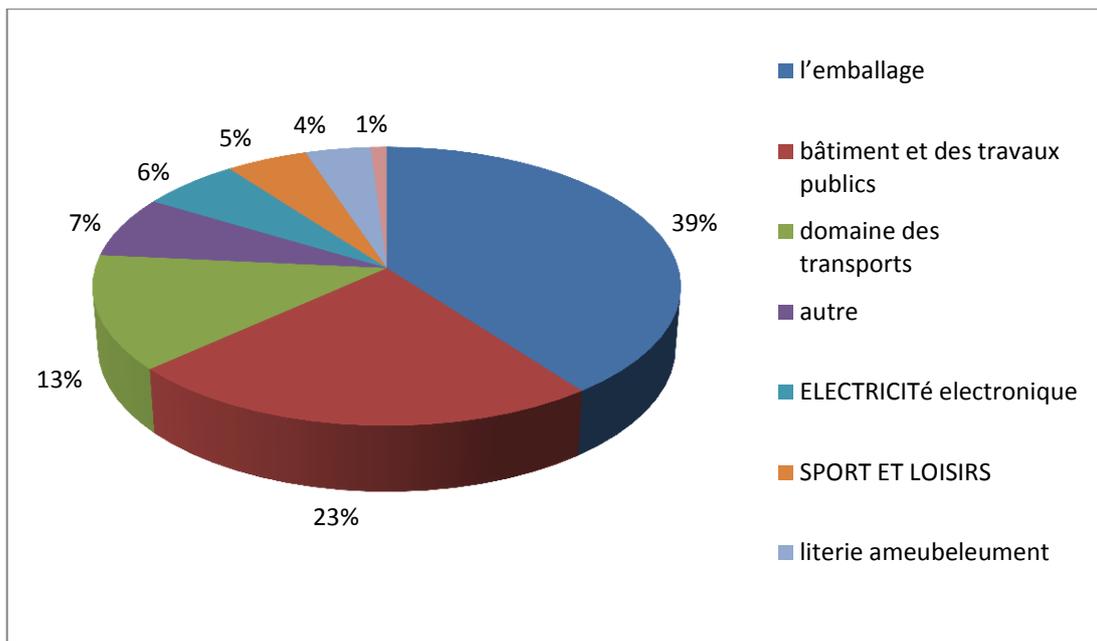
Les polymères les plus utilisés dans ce domaine sont des thermoplastiques. En effet, ces derniers peuvent facilement être détruits par incinération, ou subir un recyclage. On utilise généralement 7 types de résines. Parmi ceux-ci nous avons les polyoléfinés (PEHD, PP, PEBD), le PVC... [21]

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse



*Figure II.1: Production mondiale des matières plastiques, l'acier, l'aluminium et le Caoutchouc (millions de tonnes) en 2002 [19]*

L'utilisation des films d'emballage en Europe pour l'année 2002 est représentée dans la figure II-2. Elle a atteint 39% pour les films de PE et correspondant à une production élevée de déchet de l'ordre de 10 à 15 % entre 1997 et 2002



*Figure II.2 : Principaux domaines d'utilisation des polymères en Europe en 2002 [19]*

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

### **II.2 Problèmes potentiels posés par les emballages en matières plastiques**

A première vue, la multiplicité des polymères et des additifs utilisables pour l'emballage semble rendre les interactions inévitables. En réalité, la situation n'est pas si grave, à condition d'être suffisamment renseigné sur le comportement général des plastiques et d'élaborer un programme d'expérience approprié pour la sélection initiale et le contrôle de la qualité des lots d'un récipient déterminé. L'essentiel est que l'aliment soit protégé contre l'environnement auquel il sera normalement exposé avant et pendant l'emploi, c'est à dire contre les effets de la vapeur d'eau, des gaz ou de la lumière, et que toute réaction éventuelle avec les constituants du récipient soit suffisamment atténuée pour ne pas compromettre l'innocuité, l'efficacité ou la stabilité du contenu [22]

#### **II.2.1 Sorption**

La liaison qui s'établit entre un soluté et un plastique est un phénomène physico-chimique qui dépend des propriétés du plastique et de la nature chimique de l'aliment ou des autres composants solubles de la préparation. On peut déceler les interactions de ce type en mesurant la déperdition de soluté au profit du plastique, à l'équilibre et à température constante.

#### **II.2.2 Désorption**

La désorption concerne la fuite de composants du plastique vers le contenu du récipient. La toxicité potentielle des substances extraites a conduit les autorités à imposer certaines normes. La désorption a lieu surtout avec des formes liquides et semi solides Elle se produit à un rythme et dans une proportion qui dépend du système solvant de la préparation, de son pH et des conditions de températures auxquelles elle a été soumise pendant la fabrication et le stockage. Les substances extraites peuvent entraîner des variations de pH ou avoir une action oxydante ou réductrice. Des réactions chimiques peuvent se produire entre un additif extrait et un aliment.

#### **II.2.3 Perméation**

En considérant la stabilité des aliments dans les récipients en plastique, il faut prendre compte la perméabilité de ces derniers à l'humidité, aux gaz et à la lumière. Une déperdition ou une acquisition excessive d'eau, d'oxygène ou de composés organiques volatils peut entraîner une détérioration physique ou chimique du produit.

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

Lorsqu'on évalue la qualité d'un récipient, il est indispensable de réunir des données sur sa perméabilité à un contenu déterminé, même si des renseignements utiles peuvent être trouvés dans la littérature ou fournis par les fabricants. D'autres essais peuvent aussi renseigner sur le potentiel d'oxydation ou sur la volatilité.

Alors que des matériaux poreux autorisent un passage massif, la diffusion activée a un effet régulateur sur le transport à travers les polymères. La substance se dissout dans le polymère perméable du côté de la plus forte concentration, puis diffuse à travers le polymère vers la face de moindre concentration, processus qui est théoriquement conditionné par les espaces libres dans le réseau de chaînes moléculaires.

Enfin, la désorption se produit sur la face de moindre concentration. La vitesse de diffusion augmente avec la température, mais reste indépendante de la pression hydrostatique [22]

### **II.2.4 Photo dégradation**

Les groupements fonctionnels de la plupart des polymères, comme les carbonyles (C = O) et les noyaux aromatiques absorbent les rayons UV et il s'ensuit un état d'excitation instable, il se forme des produits de dégradation à fonctions carbonyle, hydroxyle et peroxyde qui tendent à accroître l'absorption UV et à accélérer les réactions. Outre l'effet direct de cette absorption, les modifications chimiques et physiques du polymère lui-même peuvent influencer sur la stabilité de l'aliment

### **II.2.5 Modification du polymère**

Dans une large mesure, les capacités protectrices ou fonctionnelles du récipient sont directement liées à ses propriétés mécaniques. Il arrive que celles - ci soient satisfaisantes au départ, mais que des changements résultant d'interactions surviennent progressivement et obligent à pratiquer des essais de stabilité

### **II.3 Sources de contamination de l'aliment**

Elles sont au nombre de trois [23] :

- La première source de contamination est due à l'emballage et en particulier aux additifs ajoutés au polymère en vue d'améliorer sa qualité, de le stabiliser, de le rendre plus souple, ou encore de le teinter. Des monomères peuvent aussi être transférés à l'aliment ; ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique.
- La deuxième source est due à l'aliment lui-même. En effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

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

### **II.4 Paramètres influençant les migrations d'additifs**

Ils sont regroupés comme suit [24-25] :

#### **II.4.1 Les conditions de contact et de conservation**

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

##### **II.4.1.1 La nature de l'aliment emballé**

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

##### **II.4.1.2 La nature du matériau d'emballage**

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

### **II.5 Principe d'inertie et migration**

L'emploi d'une matière plastique dépendra d'abord du haut polymère de base qui la constitue. C'est lui qui forme la trame du composé macromoléculaire et l'inertie chimique dont il est doué doit conférer à ce composé l'essentiel de sa résistance chimique [26].

La matière plastique est un mélange (polymère + adjuvants) et non une combinaison et si certains d'entre eux (catalyseurs, limiteurs de chaînes ...) font partie intégrante de la macromolécule, tous les autres (plastifiants, stabilisants,...) peuvent se déplacer à l'intérieur de la matière plastique et parvenir alors au contact du milieu contenu; comme ce sont des

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

substances à faibles poids moléculaires et généralement très réactives, elles pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact ou s'y solubiliser d'où la contamination éventuelle par la matière plastique. L'aspect toxicologique sera donc fonction de deux facteurs conjugués:

- Toxicité éventuelle des constituants de la matière plastique.
- Cession éventuelle d'une quelconque partie de ces constituants au milieu au contact.

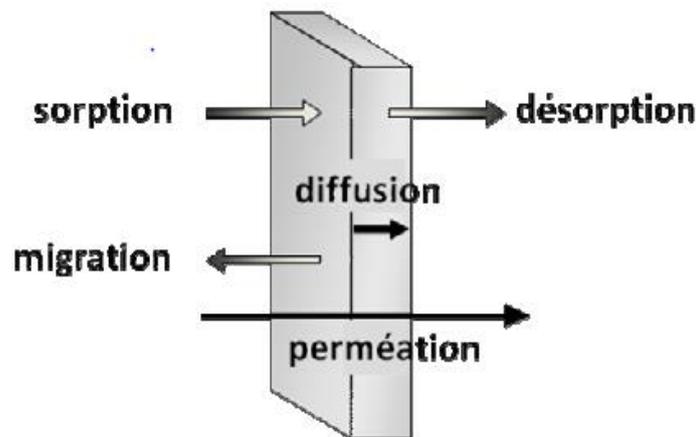
Le matériau au contact de l'aliment doit assurer sa protection et sa conservation, sans modifier ses caractéristiques organoleptiques ou physico-chimiques : c'est le principe d'inertie qui dépend en particulier des interactions contenant/contentu

### II.6 Interaction contenant-contentu

La mise en contact d'un contenu (denrée alimentaire) et d'un contenant (emballage), dans des conditions définies de temps, de température, de surface relative, entraîne presque inéluctablement une éventualité de migration réciproque, aussi faible soit-elle, des produits en présence, c'est-à-dire passage de substances d'un milieu à l'autre.

En effet, au début de la migration, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre, le matériau est complètement pénétré, et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux [27].

Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption, la désorption, la diffusion et la migration. Ces cinq types de phénomènes sont illustrés dans figure II-3



**Figure II.3** : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur [28]

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

---

Le terme migration désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en mg/kg d'aliment ou en mg/dm<sup>2</sup> de surface en contact avec l'emballage. On distingue deux types de migrations [29] :

- La migration spécifique d'une substance donnée, qui est un critère toxicologique ; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

- La migration globale est la masse totale cédée par un emballage aux aliments à son contact. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants.

Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé.

La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique.

L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...), qui peuvent également altérer l'aliment. En règle générale, la migration augmente avec la durée et la température de stockage [30].

### II.7 La diffusion du migrant à travers le polymère

La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique. 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 (II.1): [31,32]

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

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

---

Avec:

- $C$  : Concentration du diffusant.
- $t$  : Temps de diffusion.
- $D_p$  : Coefficient de diffusion.
- $x$  : Direction de diffusion.

La diffusion dépend de la température, de la pression et de la taille des particules

### II.8 Solvatation dans l'interface polymère / aliment

Le coefficient de partage est l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment polymère. Le coefficient de partage ( $K$ ) de chaque migrant est défini par la relation entre la concentration en équilibre dans le polymère ( $C_p$ ) et dans l'aliment ( $C_s$ ), représenté par

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

En termes de sécurité alimentaire, même si une valeur de  $K$  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 de arômes et le goût des aliments conditionnés [33]

### II.9 les principaux facteurs influant sur la dispersion de la molécule diffusante

Chaque molécule diffusante est animée d'un mouvement propre et aléatoire du fait de l'agitation du produit conditionné ou de le mélanger pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique et cela se résulte de la marche au hasard (sans direction privilégiée) des molécules à partir d'une distribution initiale non uniforme

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.9.1 Paramètres influençant le transfert

##### II.9.1.1 Facteurs liés à l'emballage

Il y a trois paramètres essentiels pour les transferts de masse à travers des matrices polymériques. Ce sont le volume libre, la température de transition vitreuse et la cristallinité du polymère, qui sont fonction des caractéristiques intrinsèques des emballages. Celles-ci sont le poids moléculaire du polymère, la symétrie de la chaîne

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

principale, la présence de groupements polaires, l'orientation des chaînes latérales (branchement), le degré d'insaturation des chaînes, la présence de groupement polaires, l'orientation des chaînes, le degré de réticulation, l'énergie cohésive du polymère et la présence d'additifs. [34]

### **II.9.1.1.1 $T_g$ et volume libre**

Une transition de phase d'un polymère est un changement de comportement observé dans certaines conditions, tels le passage de l'état caoutchouteux à l'état visqueux à chaud et le passage à un état soit vitreux, soit cristallin à basse température. Les polymères sont des matériaux utilisés dans des applications variées, déterminées par leurs propriétés et leur mise en forme, dont le comportement change avec la température ou les sollicitations, quand le polymère est refroidi en –dessous de sa  $T_g$ , il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère utilisé à une température supérieure à sa  $T_g$ , il devient mou et flexible (état caoutchouteux).

En effet, le volume libre du PE augmente avec la  $T_g$  lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du volume libre et la  $T_g$  sur les transports dans les matériaux polymères, en générale, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre.

La diffusivité change d'une façon très importante au niveau de la  $T_g$ , par exemple la plastification par l'eau réduit la  $T_g$  et provoque une augmentation du volume libre ce qui entraîne une augmentation des transferts, inversement un anti-plastifiant induit une augmentation de la  $T_g$  et une diminution du volume de libre, qui se traduisent par une diminution du transfert [34]

### **II.9.1.1.2 Cristallinité**

La sorption et la diffusion ont lieu (presque) exclusivement dans les régions amorphes. Les zones cristallines agissent comme des volumes exclus de processus de sorption et sont des barrières imperméables pour le processus de diffusion. Plus exactement, ces zones cristallines ont deux effets sur la diffusion des molécules. D'un côté, elle augmente la longueur du chemin effectif pour la diffusion et d'un autre côté elles semblent réduire la mobilité des chaînes de polymère dans la phase amorphe (car les terminaisons des chaînes

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

sont piégées dans les lamelles de cristallines environnantes) et ce qui entraîne donc une énergie d'activation de diffusion plus haute. [34]

### **II.9.1.2 Facteurs liées aux molécules transportées**

L'état des composés volatils transportés (liquide ou vapeur) ainsi que les propriétés physico-chimiques (poids moléculaire, la polarité, hydrophobicité) ont un effet sur les phénomènes de sorption et de diffusion. la concentration des molécules peut également moduler ces phénomènes de transferts. [34]

#### **II.9.1.2.1 Poids moléculaire**

La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids et le volume molaire est faibles, plus la diffusion est importante.

La sorption est également influencée par le poids moléculaire des molécules qui sont transporté mais de façon inversée à la diffusion : au sein d'une même famille chimique, plus elles présentent un poids moléculaire important, plus leur sorption est grande.

Les molécules linéaires sorbent facilement dans la matrice du polymère que les molécules cycliques car leur volume molaire est plus petit.

Il est important de connaître l'identité des principaux migrants potentiels, ou du moins, de ceux qui font l'objet de limites ou de restrictions de migration. Nous les classerons d'après leur masse molaire par la suite.

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

*Tableau II.1: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire [35]*

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

### II.9.1.2.2 Polarité et hydrophobicité

L'hydrophobicité d'une molécule peut être évaluée par une valeur sans dimension représentant le coefficient de partage P et la polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et elle est caractérisé par sa constante de diélectrique, les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou la constante de diélectrique ( $\epsilon$ ) du composé et du polymère sont proche. [34]

### II.9.1.3 Facteurs liés à l'environnement

#### II.9.1.3.1 Température

La diffusion de petites molécules dans les polymères caoutchouteux est un processus activé thermiquement. Un grand nombre de données dans la littérature suggère que les coefficients de transport dépendent de la température à une pression donnée, via la loi d'Arrhenius sur une gamme étroite de température. L'effet de la température sur la perméabilité est principalement déterminé par l'impact de la température sur la diffusivité et la sorption. La diffusivité augmente généralement avec la température aussi bien pour les gaz permanents que pour les gaz condensables et les composés organiques volatils. Comme

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

la sorption montre plus de variations avec la température, si la variation du coefficient de diffusion avec la température prime sur celle de la sorption, la perméabilité augmentera avec la température et vice versa.

### **II.9.1.3.2 Humidité**

Les molécules d'eau absorbées par certains polymères à haute humidité relative se combinent aux groupements hydroxyles dans la matrice du polymère et affaiblissent les liaisons hydrogène existant entre les molécules polymériques. En conséquence, la distance entre les chaînes augmente, ainsi que le volume libre, facilitant la diffusion de l'oxygène ainsi d'autre gaz.

En effet la perméabilité du polymère diminue avec la température, et cela est dû à l'effet prépondérant de la température sur la diffusion de l'eau. L'énergie d'activation apparente de la perméation de l'eau augmente avec la différence de l'humidité relative car ce paramètre tient compte de tous les phénomènes qui ont lieu pendant la perméation (sorption de l'eau, gonflement, solubilisation ....) et correspond à la sensibilité de film vis-à-vis de l'eau.

### **II.10 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 [36-37]. 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 [38], est régit par une équation type Arrhenius :

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

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

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

### II.10.1 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, quand il est rejeté par les expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ces collaborateurs qui ont développé un modèle pour prédire la valeur de la migration qui est toujours plus élevée que les résultats expérimentaux. C'est l'approche appelée en anglais "worst-case" ou en français "le pire des cas". Dans ce but, ils ont collecté des centaines de coefficients de diffusion mesurés et des résultats de migration expérimentaux reportés dans la littérature en particulier celle de P. Mercea [38] et K. Hinrichs et coll. [39]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

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

Avec :  $A'_p$  et  $\tau$  : Paramètres spécifiques pour chaque polymère.

Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de  $A'_p$ . Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le polyamide (Tableau II-2). Les valeurs de  $A'_p$  ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

compte de l'effet de la température sur le polymère, le paramètre  $\tau$  (Tableau II.2) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [40, 41].

**Tableau II.2 :** Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères. [40,41]

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

### II.10.2 Approche déterministe

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

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

Avec :

- $M$  : La masse molaire de l'Irganox 1076; (g/mol).
- $t$  : La température; (K).
- $D_0$ ,  $\alpha'$  et  $K$  : paramètres d'ajustement

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

---

Les paramètres  $D_0$ ,  $\alpha'$  et  $K$  sont spécifiques pour chaque polymère (Tableau II-3). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs. Ce modèle a été testé pour un large nombre [93] 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 [43].

**Tableau II.3 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfinés [43]**

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

### II.10.3 Approche stochastique

C'est un modèle isotherme (à  $T=23^\circ\text{C}$ ), 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 : concorder

Avec :

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

- $M$  : Masse molaire de l'Irganox 1076; (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 expérimentales des valeurs des coefficients de diffusion dans les polymères en particulier les polyoléfinés à la température ambiante de  $23^\circ\text{C}$  [35, 44]. Celles-ci sont représentées dans le Tableau II-4.

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

*Tableau II.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C [35,44].*

Polymère	A	B
LDPE, LLDPE	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,37
MDPE et HDPE	$7,2 \cdot 10^{-7}$	0,39
PP	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,36

### II.11 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments [45].

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.

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

- Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité. Dans les cas des matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire, la directive 2002/72/CE établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types des matériaux; complétée par la directive 82/711/CEE sur le contrôle de la migration et par la directive 85/572/CEE sur les simulants. Depuis le 1 avril de 2011, le règlement (EU) N° 10/2011 publié au Journal Officiel de la Commission Européenne le 14 janvier a abrogé ces directives. Cette nouvelle législation est entrée en vigueur le 1 mai 2011 et implique un élargissement au niveau du champ d'application et de la liste de constituants autorisés, ainsi qu'une modification des dispositions générales pour les contrôles de conformité (essais de migration et liste de simulant) [97]. 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.11.1 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 II-5

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

*Tableau II.5 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire. [46]*

<i>Migration &lt; 0.05 mg/kg (minimum dossier)</i>	<i>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)</i>
<i>0.05 &lt; migration &lt; 5 mg/kg (intermediate dossier)</i>	<i>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.</i>
<i>5 &lt; migration &lt; 60 mg/kg (full dossier)</i>	<i>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)</i>

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:

### II.11.1.1 Les limites de migration globale (LMG)

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

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

### **II.11.1.2 Les limites de migration spécifique (LMS)**

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

### **II.11.1.3 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.

### **II.11.1.4 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.

### **II.11.1.5 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

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

de contacts correspondants 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.11.2 Directive 85/572/CEE**

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

### **II.11.3 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

## **Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse**

---

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.12 Rappels théoriques de la diffusion 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<sup>ème</sup> loi de Fick (II.1) :

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

Avec :

- $C$  : Concentration du diffusant.
- $t$  : Temps de diffusion.
- $D_p$  : Coefficient de diffusion.
- $x$  : Direction de diffusion.

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

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

---

- Conditions aux limites :

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

- Equation de diffusion :

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

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.

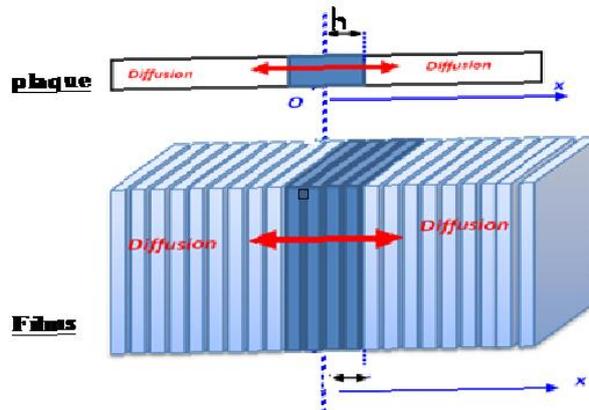
Où erf : Fonction d'erreur exprimée par l'équation (II.9) :

- *Fonction d'erreur erf* :

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

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (II.9) est illustrée dans la Figure II.4.

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse



*Figure II.4 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie. [47]*

### II.13. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

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

#### II.13.1 Domaine spectral

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

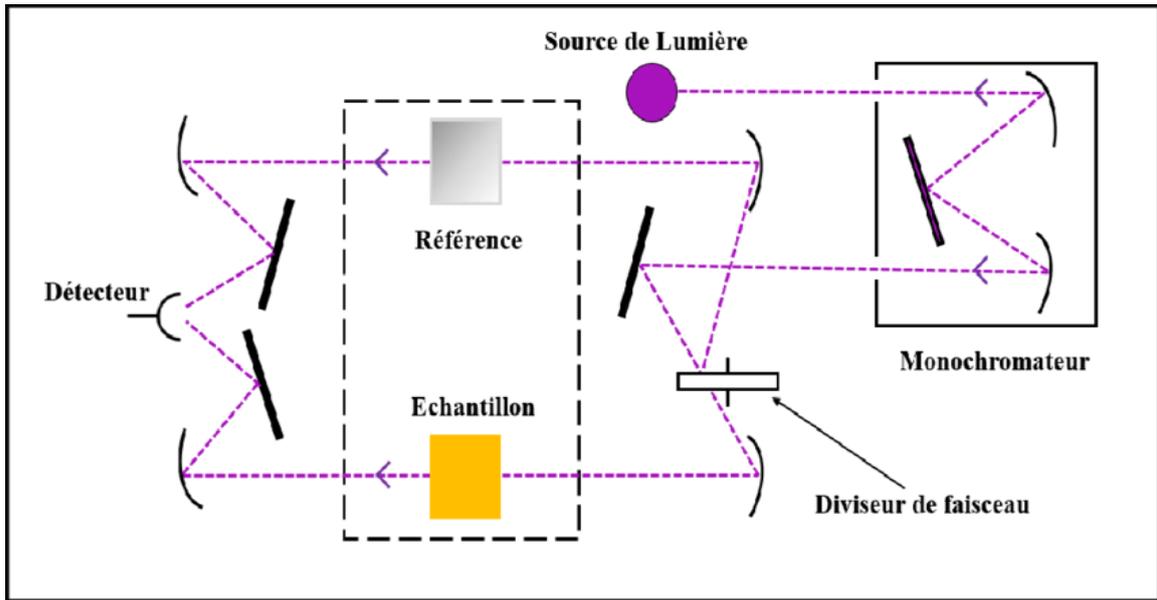
- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

#### II.13.2 Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000  $\text{cm}^{-1}$  soit 160 à 665  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [48].

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse



*Figure II.5: Schéma optique d'un spectromètre UV-visibles double faisceaux [49].*

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles :

### II.13.2.1 Source lumineuse

Il existe deux sources de rayonnement :

Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652 nm (figure II.7)



*Figure II.6 : Lampe UV au deutérium [50]*

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

Une lampe à filament de tungstène alimenté en basse tension (6 à 12 V) pour la région allant de 350 à 800 nm (figure II.8)

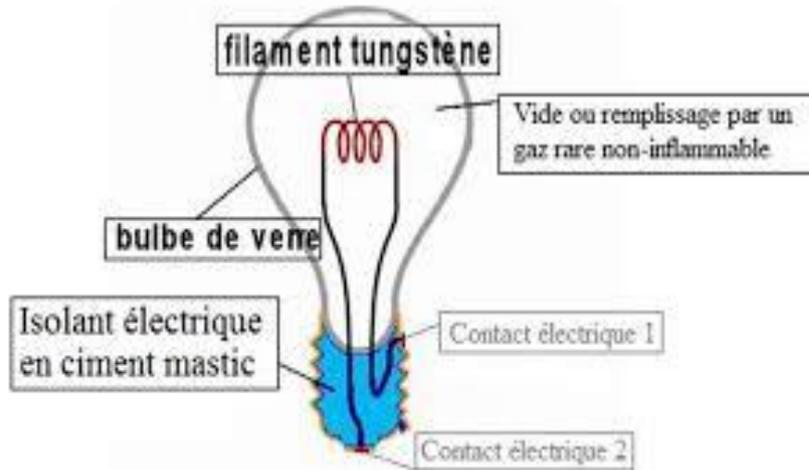


Figure II.7 : Lampe à filament de tungstène [51]

### II.13.2.2 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 II.9).

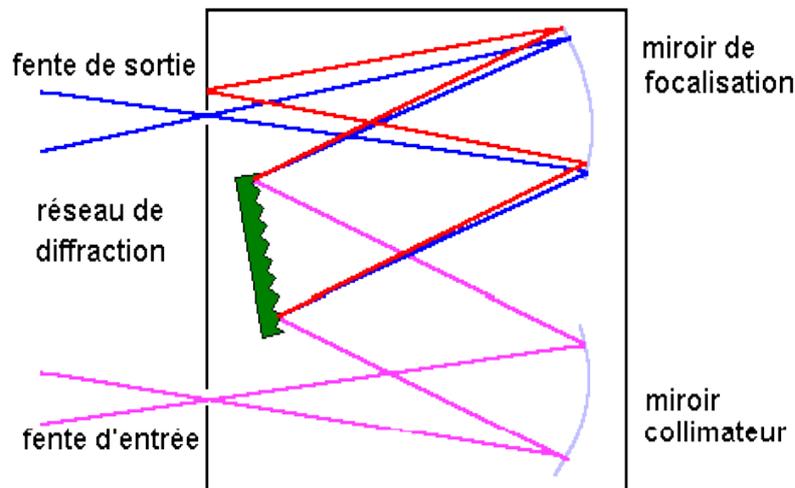


Figure II.8 : monochromateur [48]

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

---

### II.13.2.3 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.

### II.13.2.4 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 (figure II.10) [48].



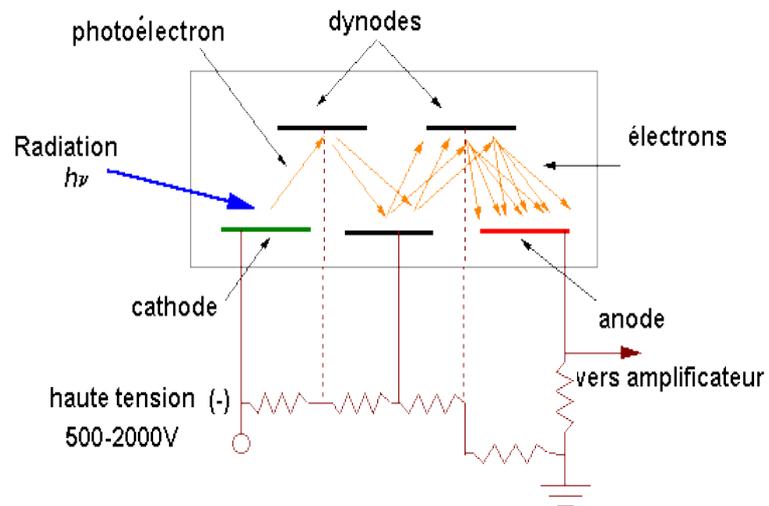
*Figure II.9 : photodiode [52]*

### II.13.2.5 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 10<sup>6</sup> électrons sur l'anode [48] (figure II.11)

## Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

---



*Figure II.10: photomultiplicateur [48]*

### Chapitre III : Etude expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons suivre l'effet de la zéolite sur la diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHD. Des matériaux PEHD/ zéolite ont été préparés par extrusion dans lesquels la zéolite a au préalable subi une calcination à différentes formulations ; à savoir : (Z100, Z350, Z500 et Z750). Les expériences de diffusion dans le composite ont été mené à trois températures expérimentales (60 °C, 80 °C et 100 °C) suivant la méthode Roe [53]. Cette dernière consiste à mettre en contact des films stabilisés avec des films non stabilisés. Cette étude va nous permettre de quantifier la vitesse de diffusion et de comparer ensuite les résultats obtenus avec celles des modèles existants.

Pour atteindre cet objectif, nous procéderons comme suit : nous présenterons au début la matière zéolite, puis nous décrirons les protocoles opératoires utilisés ainsi que les conditions d'analyse en UV. Les résultats obtenus seront ensuite utilisés pour le calcul des vitesses de diffusion et enfin ces dernières seront comparées aux différents modèles : Worst case (Piringer), déterministe (Limm) et le modèle stochastique (Helmroth).

#### III.1 Présentation des matériaux utilisés

##### III.1.1 Le polyéthylène haute densité :

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

- **Sa densité** : 952 kg/m<sup>3</sup>
- **Son indice de fluidité** : 9,0 g/10 min.

##### III.1.2 La zéolite :

Les zéolites sont des aluminosilicates hydratés. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub> liés entre eux par les atomes d'oxygène. Les zéolites sont des échangeurs de cations et des minéraux microporeux.

**Tableau III.1** : caractérisation de la zéolite mordénite.

Nomenclature IZA	Nom commun	Nombre de tétraèdres formant les pores	Taille des pores en (Å)	Dimensionnalité du réseau de canaux
MOR	Mordénite	12	6,5*7,0	1

IZA : Internationale zéolite association

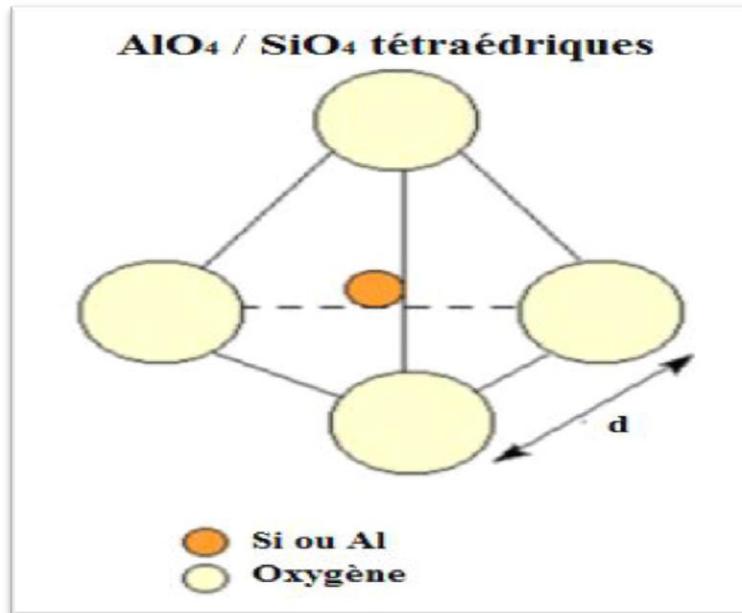


Figure III.1 : unité de base des zéolites.

### III.1.3 L'irganox 1076 :

Irganox 1076, utilisé dans notre travail est produit par la firme Ciba. C'est un antioxydant phénolique primaire à empêchement stérique, dont la structure chimique est illustrée ci-dessous (figure III-2).

Il est très efficace, non décolorant, stabilisateur pour des substrats organiques tels que les matières plastiques, les fibres synthétiques, les élastomères, les adhésifs, les cires, les huiles et graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante. L'irganox 1076 est inodore, stable à la lumière et a une excellente rétention de la couleur. Il a une bonne compatibilité avec la plupart des substrats, une faible volatilité et une haute résistance à l'extraction [54].

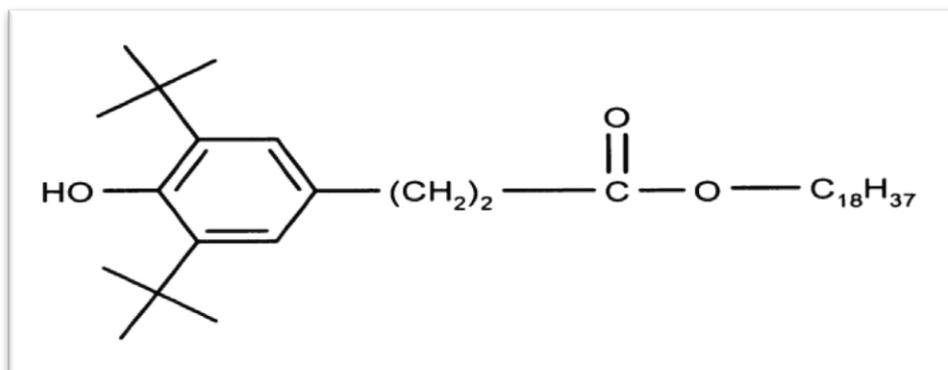


Figure III.2 : Structure chimique de l'irganox 1076.

### III 1.3.1 Principales propriétés de l'irganox 1076

- **Formule empirique :**  $C_{35}H_{62}O_3$
- **Nom chimique:** -3-(3,5-di-tert-butyle-4-hydroxyphényl) propionate d'octadecyle
- **Masse molaire:** 530 g/mol

### III 1.3.2 Propriétés physiques et chimiques

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

### III 1.3.3 Etude toxicologiques (Toxicité aiguë)

- **DL50 rat (par voie orale) :** > 5.000 mg/kg
- **CL50 rat (par inhalation):** > 1.800 mg/m<sup>3</sup>, 4 h (Ligne directrice 403 de l'OCDE)
- **DL50 lapin (par voie cutanée):** > 2.000 mg/kg

### III 1.3.4 Etude écologiques envers le milieu aquatique

La toxicité de notre additif envers les organismes aquatiques exposés ci-dessous révèle un manque flagrant de données en particulier les toxicités chroniques. Les quelques données existantes dévoilent par contre que cet antioxydant présente bel est bien une toxicité aigue. Elle est par exemple de 100mg/l pour les poissons. L'essentiel des données collectées sont exposées ci-dessous :

- **Toxicité vis-à-vis des poissons**  
CL50 (96 h) > 100 mg/l, Poissons
- **Invertébrés aquatiques:**  
CL50 > 100 mg/l, Daphnia magna

- **Plantes aquatique(s):**  
CL50 (72 h) > 30 mg/l, Scenedesmus sp
- **Microorganismes/Effet sur la boue activée:**  
CL50 (3 h) > 100 mg/l, boue activée
- **Effets chroniques sur les poissons:**  
Etude non réalisée
- **Effets chroniques sur les invertébrés aquatiques:**  
Pas de données disponibles sur la toxicité chronique pour les daphnies.
- **Evaluation de la toxicité terrestre:**  
Etude non réalisée.

### III-2 Procédures expérimentales

Les procédures expérimentales menées dans ce travail pour la préparation des nanocomposites sous forme de film sont décrites ci-dessous.

#### III.2.1 Elaboration des mélanges dans une extrudeuse bi-vis

Le PEHD et la nanocharge sont d'abord mélangés puis introduit dans l'extrudeuse dont la température est maintenue à 190°C, avec une vitesse de rotation de 60 tr/mn et un temps de séjour de 6 mn. L'extrudât formé est ensuite broyé en petits copeaux qui serviront par la suite pour la préparation des films. L'extrudeuse utilisée est de marque BERSTOFF.

#### III.2.2 Préparation des films

Les notations adoptées pour les différentes formulations préparées sont présentées dans le tableau ci-dessous :

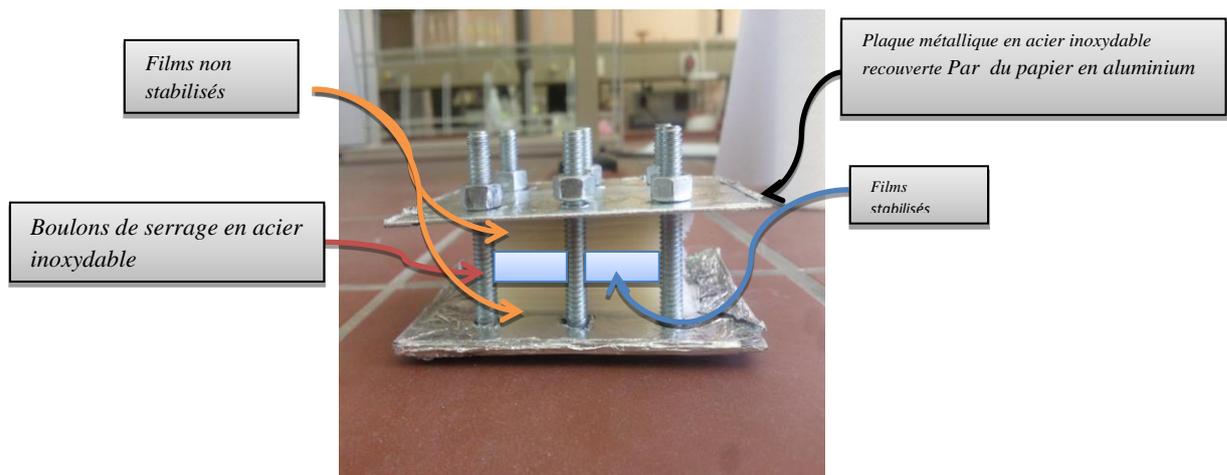
*Tableau III.2 : Notations des différentes formulations préparées.*

<b>Formulation</b>	<b>PEHD</b>	<b>Zéolithe</b>	<b>Stabilisant</b>	<b>Température de calcination de la zéolite</b>
<b>F00</b>	100%	0%	0%	-
<b>F01</b>	99%	0%	1%	-
<b>Z100<sub>ns</sub></b>	99%	1%	0%	100 °C
<b>Z100<sub>s</sub></b>	98%	1%	1%	100 °C
<b>Z350<sub>ns</sub></b>	99%	1%	0%	350 °C
<b>Z350<sub>s</sub></b>	98%	1%	1%	350 °C
<b>Z500<sub>ns</sub></b>	99%	1%	0%	500 °C
<b>Z500<sub>s</sub></b>	98%	1%	1%	500 °C
<b>Z750<sub>ns</sub></b>	99%	1%	0%	750 °C
<b>Z750<sub>s</sub></b>	98%	1%	1%	750 °C

*ns : non stabilisé, s : stabilisé*

### II.2.3 Protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant Irganox 1076 dans les plaques semi-infinies :

Les expériences de diffusion sont réalisées sur des films des différents matériaux préparés, stabilisés avec 1% d'Irganox 1076 et non stabilisés, suivant le mode opératoire ci-dessous: Les films stabilisés et les films non stabilisés épaisseur de chaque films 120  $\mu\text{m}$  sont découpés en morceaux de 1,3cm x 2,8cm (3,64cm<sup>2</sup>) chacun. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de  $\pm 1\mu\text{m}$ ). On choisit ensuite, pour chaque expérience de diffusion, 11 films stabilisés et 16 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 (Fig. III-2). Cette dernière est ensuite introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve (Fig. III-3) à la température désirée. Après écoulement du temps expérimental sélectionné (15 jours), la cellule est extraite de l'étuve.



*Figure III.3 : La cellule de diffusion.*



*Figure. III.4 : Etuve.*

Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par un spectromètre UV (Fig. III-5) muni d'un logiciel de traitement (Thermo Insight 2) selon les conditions opératoires suivantes : mode d'analyse (Absorbance) ; vitesse de balayage (1 nm/s) ; résolution (0,5 nm) ; étendue (200 nm-400 nm). Les températures expérimentales choisies sont : 60 °C, 80 °C et 100 °C.



*Figure III.5 : Spectroscopie UV.*

### **III-3 Résultats et discussions**

#### **III.3.1 Courbes d'étalonnage :**

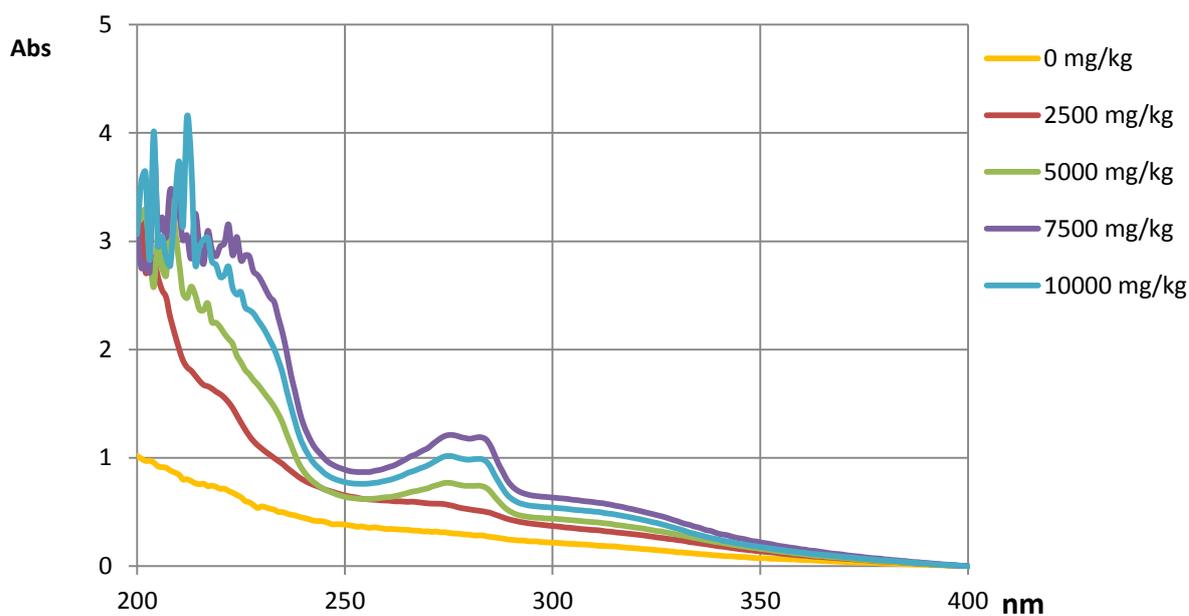
Le suivi quantitatif de la concentration de l'Irganox 1076 dans les films est rendu possible grâce au suivi de l'absorbance de la bande spécifique de ce stabilisant située à 276 nm (Fig.

III-6). Comme la montre la (Fig III-7), ces absorbances évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 1% massique (de 0 mg/kg à 10000 mg/kg).

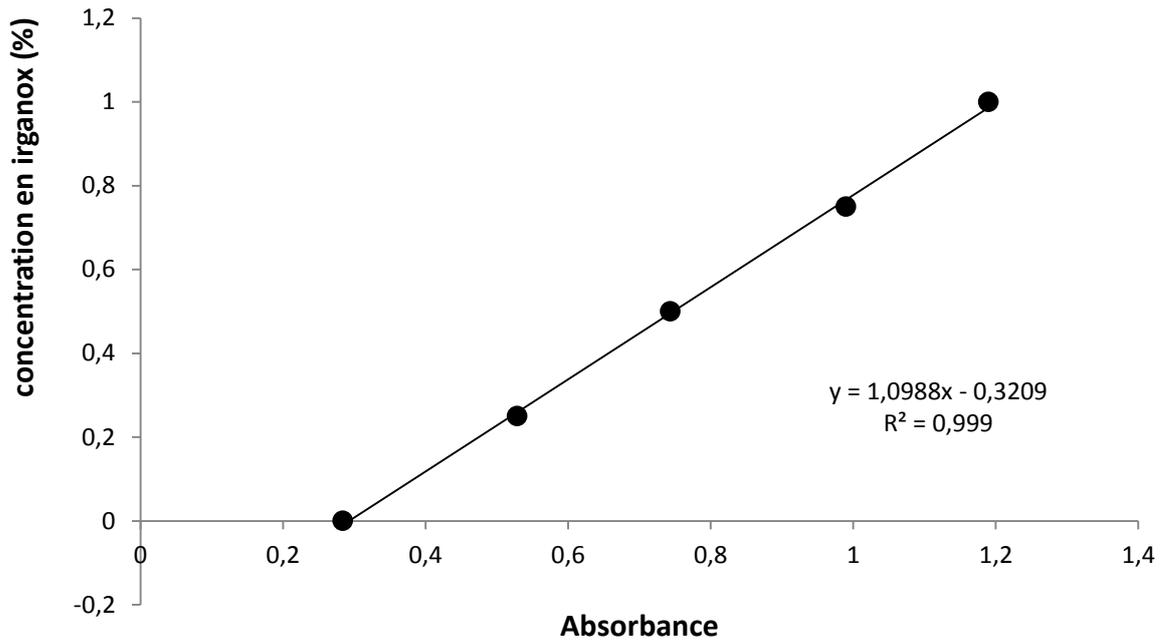
Le résultat final obtenu est alors :

$$\text{Conc} = \text{A. Abs}_{276\text{nm}} + \text{B} \quad (\text{III-1})$$

Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous



**Figure III-6 :** Evolution de la bande spécifique de l'irganox 1076, localisée à 276 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.



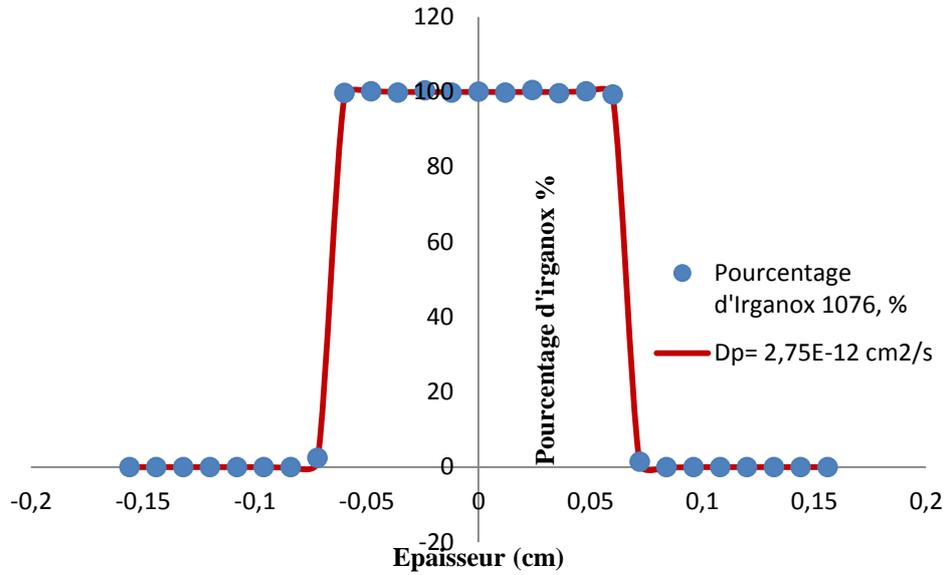
*Figure III-7 : Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.*

### III.3.2 Etude de la diffusion

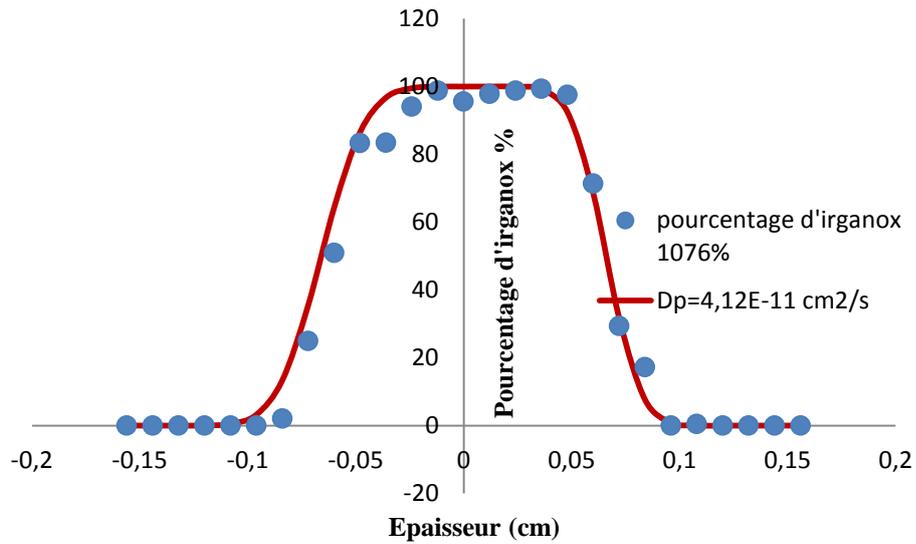
Pour réaliser les expériences de diffusion, nous avons varié deux paramètres qui sont : la température d'exposition (60°C, 80°C et 100°C) et la température de calcination de la zéolite (100°C ; 350°C ; 500°C ; 750°C). Le temps expérimental quant à lui est fixé 15 jours.

Les résultats expérimentaux qu'on a obtenus seront énoncés de manière à mettre en évidence l'effet de la température sur l'évolution de la diffusion de notre additif pour chacune des températures de calcination. Pour cela, on fixe le paramètre du temps et on fait varier la température.

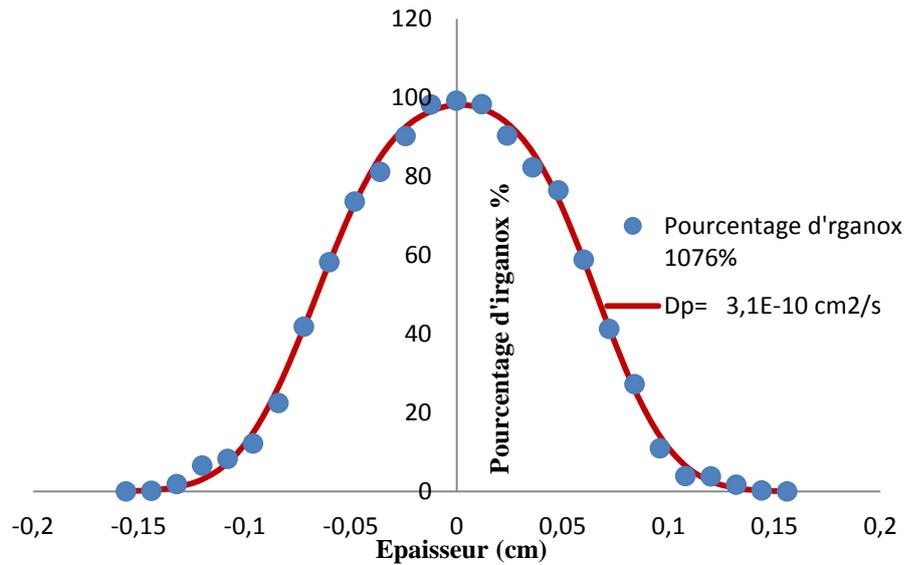
En premier lieu, l'effet de la température sur le processus de diffusion sera discuté. Onze films de zéolite stabilisés avec 1% d'irganox 1076 ont été mis en sandwich entre seize films de zéolithe non stabilisés à différents températures calcination (100°C ; 350°C ; 500°C ; 750°C) et différentes températures (60°C, 80°C et 100°C) durant 15 jours. Les résultats du suivi quantitatif de la concentration de notre stabilisant pour les différentes températures sont illustrés dans les figures suivantes :



(a<sub>1</sub>) :  $T = 60^\circ\text{C}$ , Zéolite (calcination à  $100^\circ\text{C}$ ) ;  $t = 15 \text{ jours}$  ;  $RMSE = 0,222\%$ .

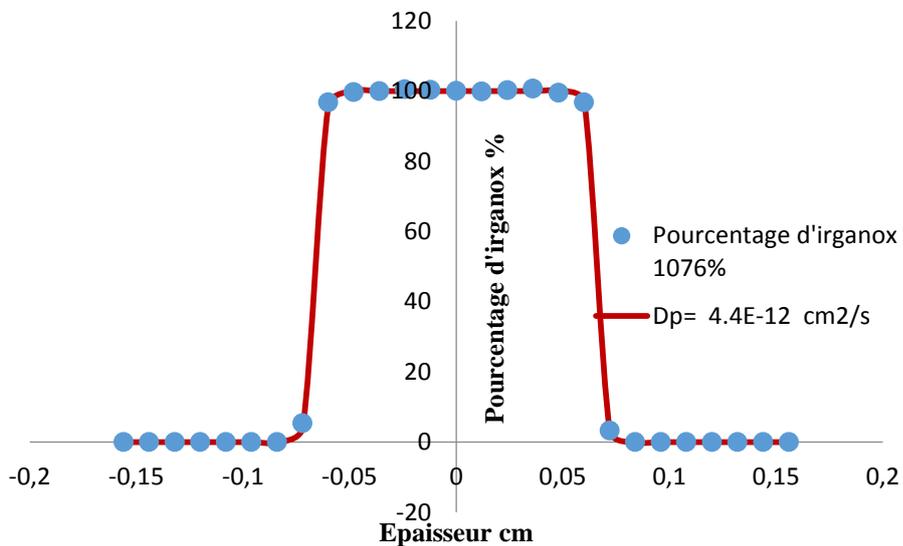


(a<sub>2</sub>) :  $T = 80^\circ\text{C}$ , Zéolite (calcination à  $100^\circ\text{C}$ ) ;  $t = 15 \text{ jours}$  ;  $RMSE = 3,391\%$ .

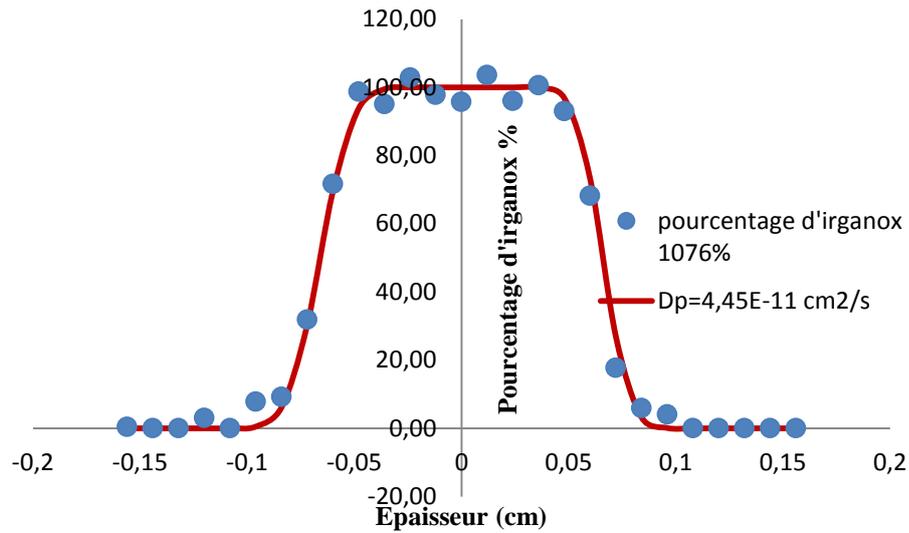


(a<sub>3</sub>) : T= 100°C, Zéolite (calcination à 100°C) ; t= 15jours ; RMSE=2,151%.

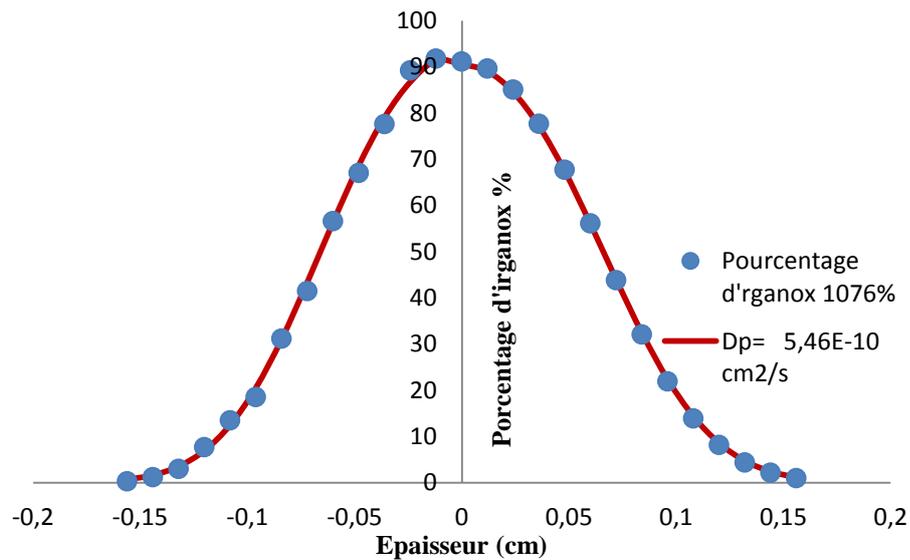
**Figure III-8 :** Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Zéolite pour une température de calcination 100°C un temps de 15 jours : (a<sub>1</sub>) T= 60°C, (a<sub>2</sub>) T= 80°C, (a<sub>3</sub>) T= 100°C.



(b<sub>1</sub>) : T= 60°C, Zéolite (calcination à 350 °C) ; t= 15jours ; RMSE=0,242%.

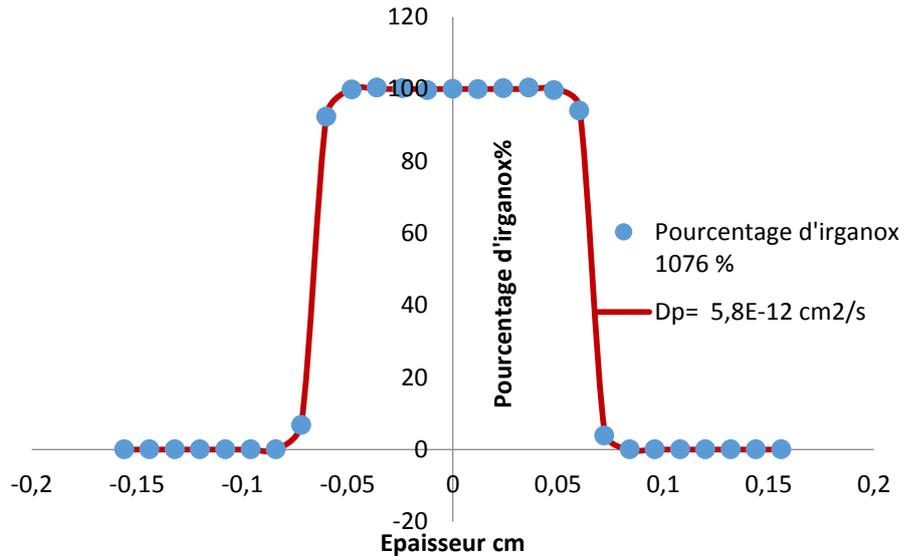


(b<sub>2</sub>) :  $T= 80^{\circ}\text{C}$ , Zéolite (calcination à  $350^{\circ}\text{C}$ ) ;  $t= 15$ jours ;  $\text{RMSE}=3,309\%$ .

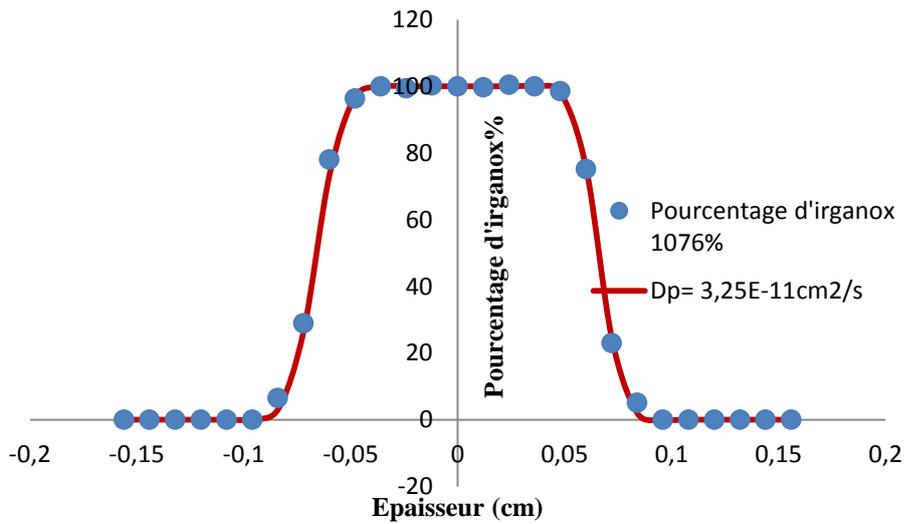


(b<sub>3</sub>) :  $T= 100^{\circ}\text{C}$ , Zéolite (calcination à  $350^{\circ}\text{C}$ ) ;  $t= 15$ jours ;  $\text{RMSE}=2,230\%$ .

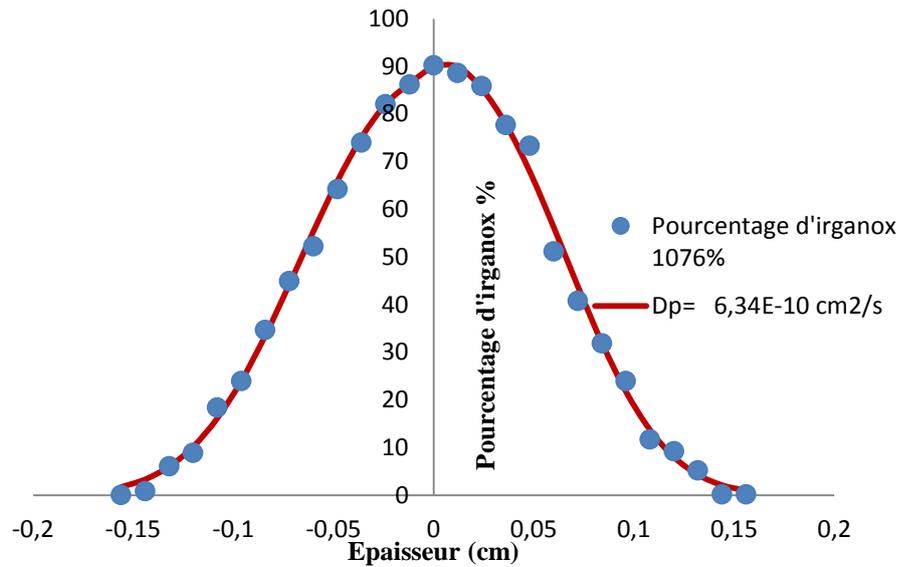
**Figure III-9** : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Zéolite pour une température de calcination  $350^{\circ}\text{C}$  et un temps de 15 jours : (b<sub>1</sub>)  $T= 60^{\circ}\text{C}$ , (b<sub>2</sub>)  $T= 80^{\circ}\text{C}$ , (b<sub>3</sub>)  $T= 100^{\circ}\text{C}$ .



(c<sub>1</sub>) : T= 60°C, Zéolite (calcination à 500 °C) ; t= 15jours ; RMSE=0,226%.

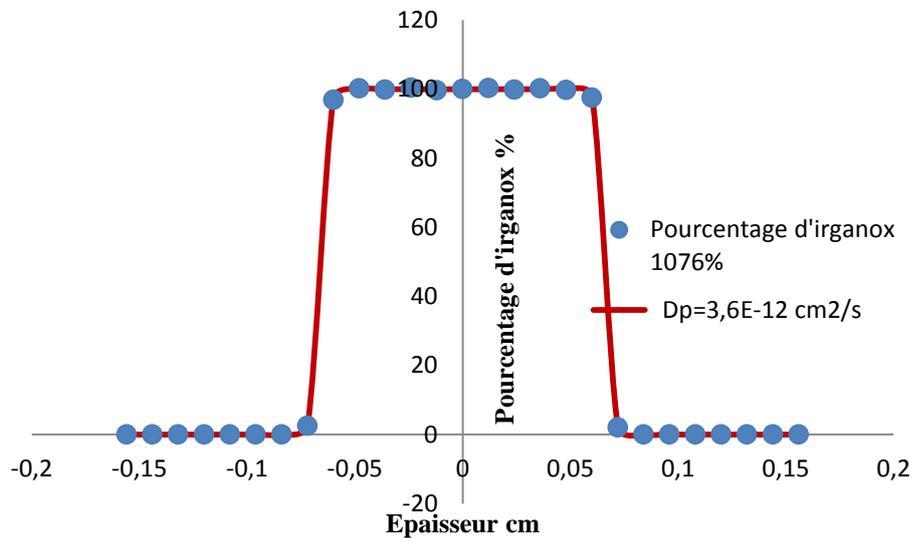


(c<sub>2</sub>) : T= 80°C, Zéolite (calcination à 500 °C) ; t= 15jours ; RMSE=1,7%.

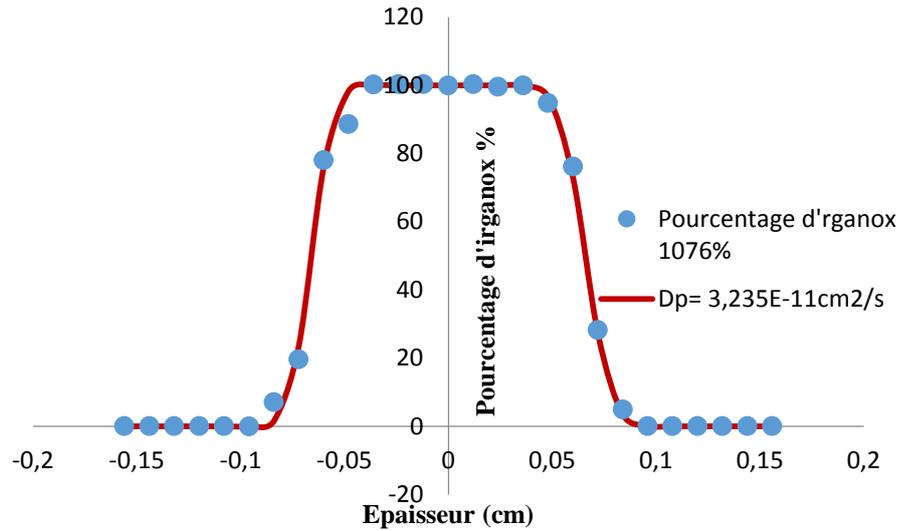


(c<sub>3</sub>) : T= 100°C, Zéolite (calcination à 500 °C) ; t= 15jours ; RMSE=2,435%.

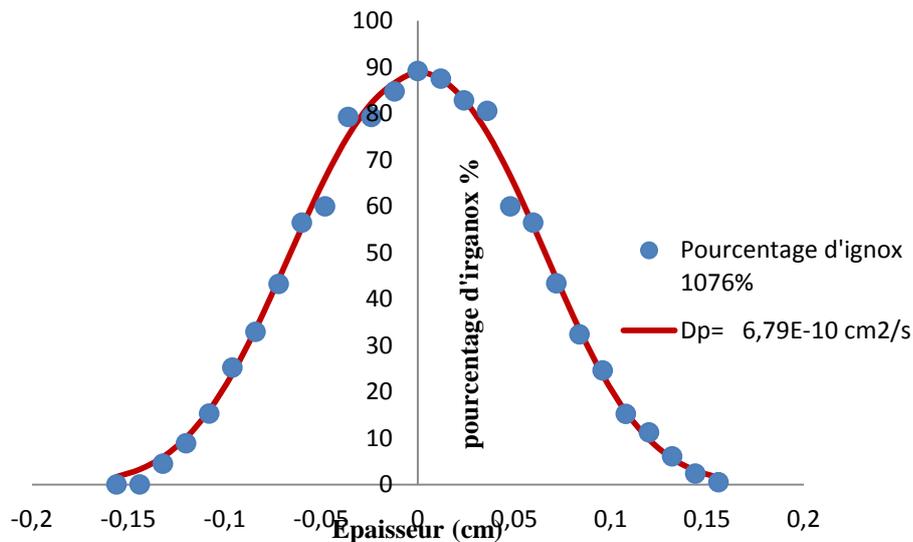
**Figure III.10 :** Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Zéolite pour une température de calcination 500°C et un temps de 15 jours : (c<sub>1</sub>) T= 60°C, (c<sub>2</sub>) T= 80°C, (c<sub>3</sub>) T= 100°C.



(d<sub>1</sub>) : T= 60°C, Zéolite (calcination à 750 °C) ; t= 15jours ; RMSE=0,203%.



(d<sub>2</sub>) : T= 80°C, Zéolite (calcination à 750 °C) ; t= 15jours ; RMSE=1,121%.



(d<sub>3</sub>) : T= 100°C, Zéolite (calcination à 750 °C) ; t= 15jours ; RMSE=2,27%.

**Figure III.11** : Quantification et modélisation de la diffusion de l’irganox 1076 dans le Zéolite pour une température de calcination 750°C et un temps de 15 jours : (d<sub>1</sub>) T= 60°C, (d<sub>2</sub>) T= 80°C, (d<sub>3</sub>) T= 100°C.

Les figures (III.8), (III.9), (III.10), (III.11) montrent franchement l’effet de la température sur le processus de diffusion, ou la température agit comme un accélérateur de diffusion. Les valeurs moyennes calculées du coefficient de diffusion pour les trois températures

expérimentales étudiées sont révélées dans le tableau (III-3) pour les quatre formulations étudiées.

En effet, comme le montre les figures (III.8), (III.9), (III.10), (III.11), à 60°C le comportement diffusionnel de l'additif selon la température de calcination (100, 350, 500 et 750) est quasiment le même, l'irganox 1076 n'a pu atteindre que le 2<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se situant à une distance de 0,084 cm du centre de la cellule, alors qu'à 80 °C le stabilisant a atteint respectivement le 3<sup>ème</sup> film dans les formulations Z500 et Z750 (distantes de 0,096 cm du centre de la cellule), le 4<sup>ème</sup> film (situant à 0,108 cm du centre de la cellule) dans la formulation Z100 et le 4<sup>ème</sup> film dans la formulation Z350 (distant de 0,108 cm du centre de la pièce).

A 100°C la diffusion est plus prononcée. Elle a atteint le 6<sup>ème</sup> film initialement non stabilisé se trouvant à 0,132 cm du centre de la pièce pour la formulation Z100 contre le 8<sup>ème</sup> film distant de 0,156 cm pour les trois autres formulations (Z350, Z500 et Z750).

Nos observations sont en accord avec la théorie de volume libre qui attribue cette accélération de la diffusion à l'agitation thermique qui, en augmentant avec la température, augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires et engendre un accroissement du volume libre entre les chaînes du polymère facilitant ainsi le déplacement de l'irganox 1076 dans la matrice polymérique.

La quantification de la diffusion de l'irganox 1076 dans la matrice du PEHD a nécessité de faire appel au modèle diffusionnel. L'application de ce dernier, exprimé par l'équation de diffusion :

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

à nos résultats expérimentaux a nécessité l'exploitation d'un programme en langage FORTRAN 90 réalisé par Dr KERKOUR A/Hakim [47]. Le programme nous permet de calculer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales existantes en se servant de la méthode de la régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [55]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant  $\chi^2$  calculé à partir de l'équation (III-1).

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

Où :

- $C_{mesurée}$  : les concentrations en stabilisant mesurées expérimentalement
- $C_{calculée}$  : les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation (II.9)

Les résultats ainsi trouvés sont largement exposés ou-dessous Cette dernière formule nous permet aussi de calculer le %RMSE qui est le pourcentage d'écart entre le modèle théorique de diffusion et les valeurs expérimentales :

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

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

n= Nombre de films dans un seul côté de la pièce (n=14)

### III.3.3 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales

Les résultats de l'évolution du coefficient de diffusion à 60 °C, 80 °C et 100 °C de l'ensemble des formulations pour le temps expérimentale choisis (t= 15 jours) de l'irganox 1076 sont illustrés dans les figures (III.8), (III.9), (III.10), (III.11) et le synthétisés dans le (Tableau III.3).

A 60°C, la superposition du profil diffusionnel calculé pour les différents températures de calcination (Z100, Z350, Z500, Z750) avec les résultats expérimentaux montrent que la cinétique est belle est bien diffusionnelle. En effet, nous avons trouvé de très faibles valeurs de %RMSE situées seulement à hauteur de 1 à 2% de différences. Quantitativement, les vitesses de diffusion sont faibles. Nous avons obtenu respectivement dans les quatre formulations les vitesses(Dp) suivantes :  $Dp_{z100} = (2,75 \pm 0,15).E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Dp_{z350} = (4,4 \pm 0,3).E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Dp_{z500} = (5,8 \pm 0,7).E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $Dp_{z750} = (3,6 \pm 0,2).E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Par ailleurs, à 80°C, la confrontation du profil diffusionnel calculé à différents températures de calcination (Z100, Z350, Z500, Z750) avec les résultats expérimentaux révèle aussi un %RMSE établi à hauteur de 1 à 2% révélant une cinétique diffusionnelle. Les coefficients de diffusion pratiques trouvés sont plus élevés que ceux obtenus à 60°C. Ils sont respectivement de :  $Dp_{z100} = (4,12 \pm 0,2).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Dp_{z350} = (4,45 \pm 0,8).E^{-11}$ ,  $Dp_{z500} = (3,25 \pm 0,34).E^{-11}$  et  $Dp_{z750} = (3,235 \pm 0,515).E^{-11}$ . Les résultats obtenus confirment les constatations citées ci-dessus ; à savoir que la vitesse de diffusion augmente avec la température passant de  $Dp_{z100} = (2,75 \pm 0,15).E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Dp_{z350} = (4,4 \pm 0,3).E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Dp_{z500} = (5,8 \pm 0,7).E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $Dp_{z750} = (3,6 \pm 0,2).E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 60 °C pour atteindre  $Dp_{z100} = (4,12 \pm 0,2).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Dp_{z350} = (4,45 \pm 0,8).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $Dp_{z500} = (3,25 \pm 0,34).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $Dp_{z750} = (3,235 \pm 0,515).E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 80 °C.

Enfin, à 100 °C, le profil diffusionnel calculé pour les différentes températures de calcination (Z100, Z350, Z500, Z750) avec les résultats expérimentaux montrent que la cinétique de la diffusion de notre additif est belle et bien diffusionnel à cette haute température (% RMSE ≤ 3%) avec des valeurs des coefficients de diffusion calculées à hauteur de :  $D_{p_{z100}} = (3,1 \pm 0,13) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = (5,46 \pm 0,305) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z500}} = (6,34 \pm 0,655) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{p_{z750}} = (6,79 \pm 0,145) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Ces valeurs de la vitesse de diffusion sont plus élevées que celles déterminées à 60 °C et à 80 °C confirmant ainsi que l'agitation thermique favorise la diffusion.

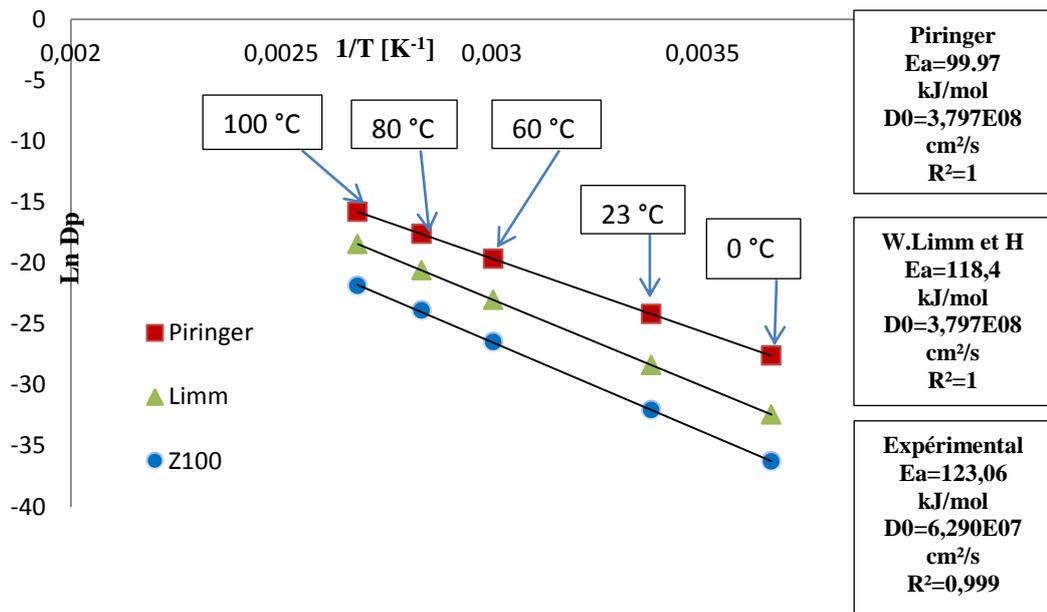
A partir de nos résultats expérimentaux, nous pouvons, en exploitant l'équation type Arrhenius exprimée dans l'équation (III.3), déterminer la valeur du coefficient diffusion à d'autres températures.

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

Après l'extrapolation des résultats à 23 °C et à 0 °C pour les différentes formulations (Z100, Z350, Z500, Z750) nous avons obtenu des valeurs des coefficients de la diffusion de l'Irganox 1076 très faibles. Ils sont de :  $D_{p_{z100}} = 1,17 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z500}} = 1,98 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{p_{z750}} = 1,81 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 23 °C et  $D_{p_{z100}} = 1,73 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = 2,14 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z500}} = 3,21 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{p_{z750}} = 2,76 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  à 0 °C.

**Tableau III.3 :** Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température dans les différentes formulations (Z100, Z350, Z500 et Z750).

T °C	Dp expérimentale (cm <sup>2</sup> /s)				Dp (cm <sup>2</sup> /s) (Piringer)	Dp (cm <sup>2</sup> /s) (Limm et Hollifield)	Dp (cm <sup>2</sup> /s) (Helmroth)
	Z100	Z350	Z500	Z750	-	-	-
-							
100	(2,75±0,15) E <sup>-10</sup>	(5,46±0,30) E <sup>-10</sup>	(6,34±0,65) E <sup>-10</sup>	(6,79±0,14) E <sup>-10</sup>	1,38 E <sup>-07</sup>	9,75 E <sup>-09</sup>	
80	(4,12±0,20) E <sup>-11</sup>	(4,45±0,8) E <sup>-11</sup>	(3,25±0,34) E <sup>-11</sup>	(3,23±0,51) E <sup>-11</sup>	2,22 E <sup>-08</sup>	1,12 E <sup>-09</sup>	
60	(2,75±0,15) E <sup>-12</sup>	(4,4±0,3) E <sup>-12</sup>	(5,8±0,7) E <sup>-12</sup>	(3,6±0,2) E <sup>-12</sup>	2,87 E <sup>-09</sup>	9,92E <sup>-11</sup>	
23	1,17E <sup>-14</sup>	1,50 E <sup>-14</sup>	1,98 E <sup>-14</sup>	1,81 E <sup>-14</sup>	3,13 E <sup>-11</sup>	4,71 E <sup>-13</sup>	6,96 E <sup>-12</sup>
0	1,73 E <sup>-16</sup>	2,14 E <sup>-16</sup>	3,21 E <sup>-16</sup>	2,76 E <sup>-16</sup>	1,02E <sup>-12</sup>	8,17 E <sup>-15</sup>	



**Figure III.12 :** Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec formulations (Z100) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.

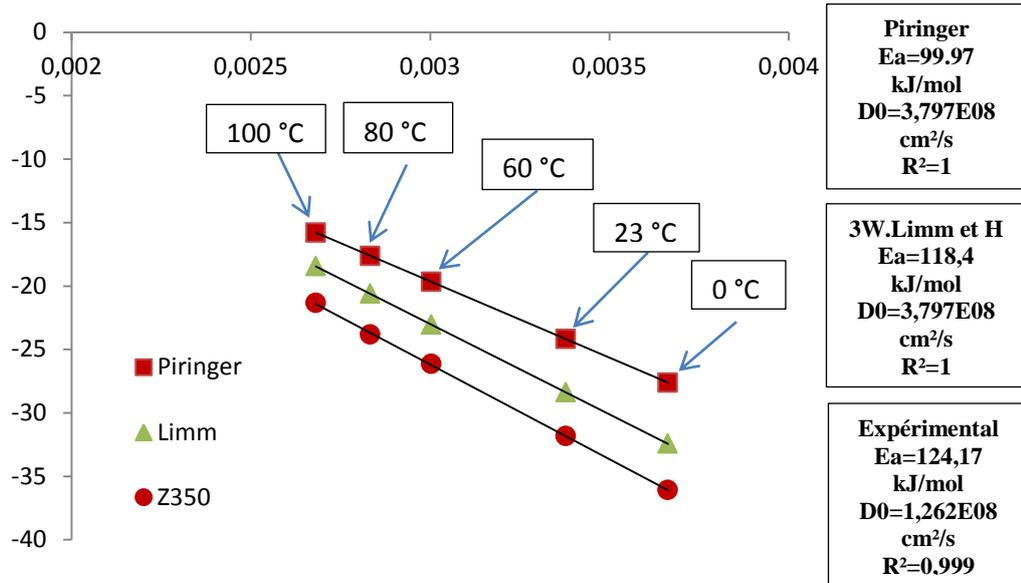


Figure III.13 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec formulations (Z350) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Lim

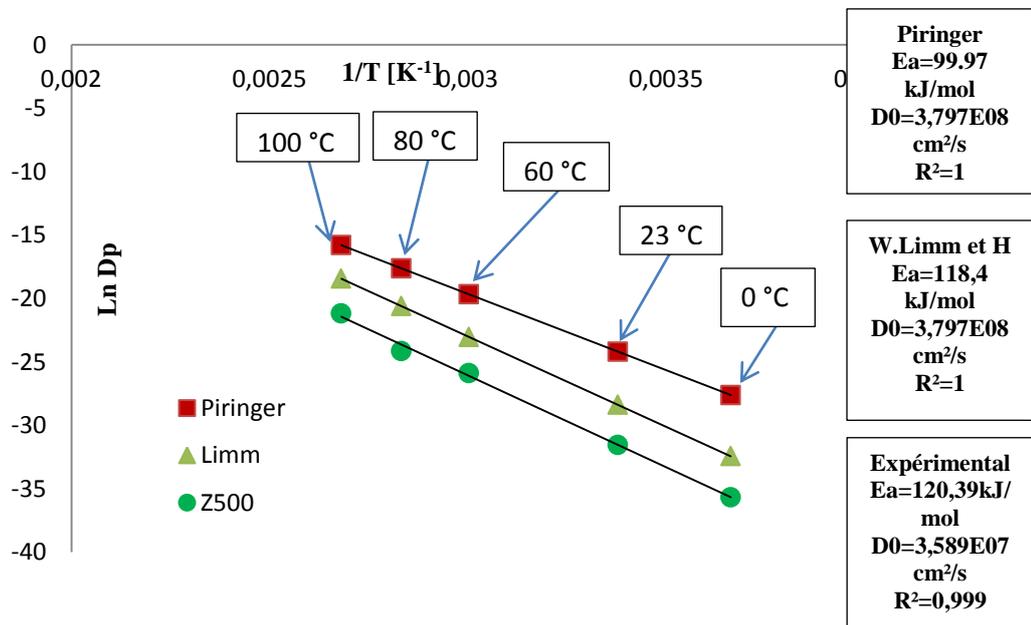
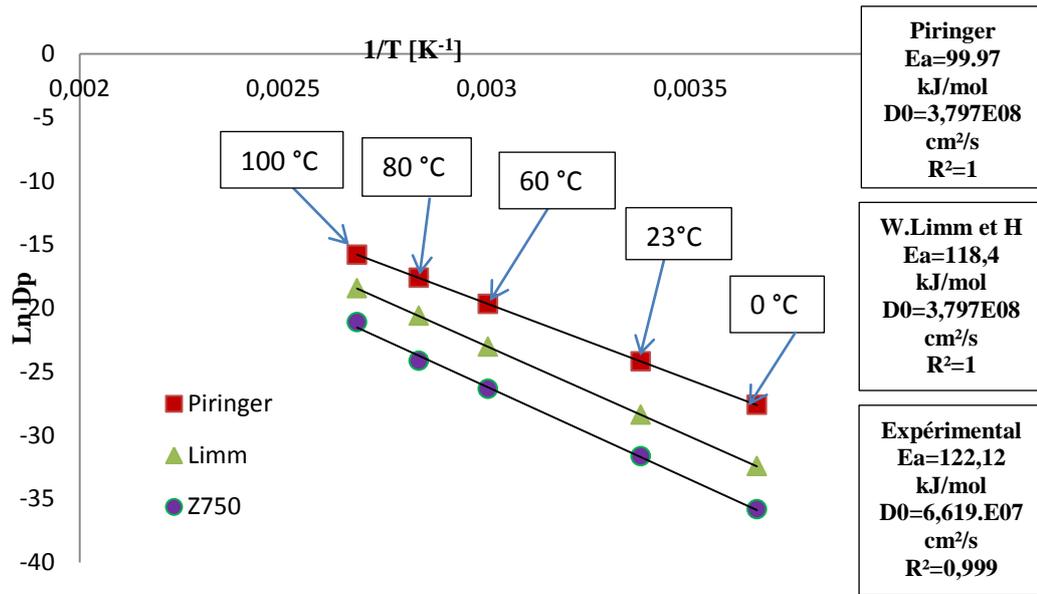
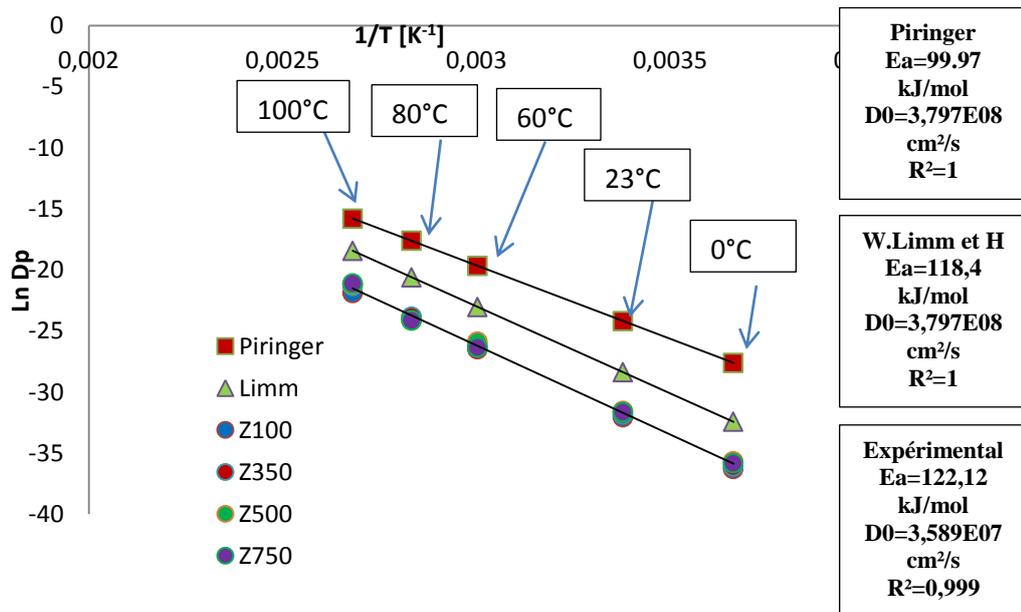


Figure III.14 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec formulations (Z500) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm



**Figure III.15 :** Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec différentes formulations (Z750) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.



**Figure III.16 :** Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'irganox 1076 dans La zéolithe avec différentes formulations (Z100, Z350, Z500, Z750) aux modèles semiempiriques de Piringer et de Limm.

La comparaison de nos résultats pratiques aux modèles semi-empiriques (Tableau III.3) montre que ceux-ci sont proches. Cependant, selon la réglementation internationale de la sécurité des aliments en contact avec les emballages plastique, pour qu'un modèle semi empirique soit admis, il est en premier lieu nécessaire que ses valeurs soit voisine des

valeurs expérimentales et en second lieu, il faut que la vitesse de diffusion du modèle soit plus élevée que celle obtenue expérimentalement. On dit alors que le modèle surestime de diffusion.

A partir de ces réglages, nous constatons pour les trois températures expérimentales et les deux valeurs extrapolées obtenues à partir de la formulation Z100 (figure III.16 et tableau III.3) que :

- ✓ Le coefficient de diffusion évolue suivant un profil type Arrhenius en fonction de la température.
- ✓ Le modèle de Piringer surestime la diffusion, mais on remarque cependant qu'il existe un écart relativement important entre ses valeurs et celles obtenues expérimentalement. A titre d'exemple, les valeurs du coefficient de diffusion à 100 °C pour les différentes formulations (Z100, Z350, Z500, Z750) sont :  $D_{p_{z100}} = (3,1 \pm 0,13) \cdot E^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = (5,46 \pm 0,305) \cdot E^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z500}} = (6,34 \pm 0,655) \cdot E^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{p_{z750}} = (6,79 \pm 0,145) \cdot E^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  par contre  $1,38 \cdot E^{09} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour le modèle de Piringer.
- ✓ Le modèle de Limm semble être le mieux adapté pour notre système car ses valeurs sont plus proches à nos données expérimentales. En effet, à 0 °C nous avons obtenu des valeurs voisines pour les différentes formulations (Z100, Z350, Z500, Z750) sont :  $D_{p_{z100}} = 1,73 \cdot E^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = 2,14 \cdot E^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z500}} = 3,21 \cdot E^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z750}} = 2,76 \cdot E^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  et la vitesse de modèle est  $(8,17 \cdot E^{-16} \text{ cm}^2/\text{s})$ .
- ✓ Le modèle isotherme de Helmroth surestime la diffusion. Il nous permet d'atteindre une valeur du coefficient de diffusion à 23°C proche de la valeur expérimentale .

Le même constat est fait pour les formations Z350, Z500 et Z750 (Figures III.13, III.14, III.15, III.16 et tableau III.3).

Nous avons déterminé les paramètres cinétiques des modèles semi-empiriques de Piringer et celui de Limm et nous les avons comparés à ceux obtenus expérimentalement.

*Tableau III.4 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentaux.*

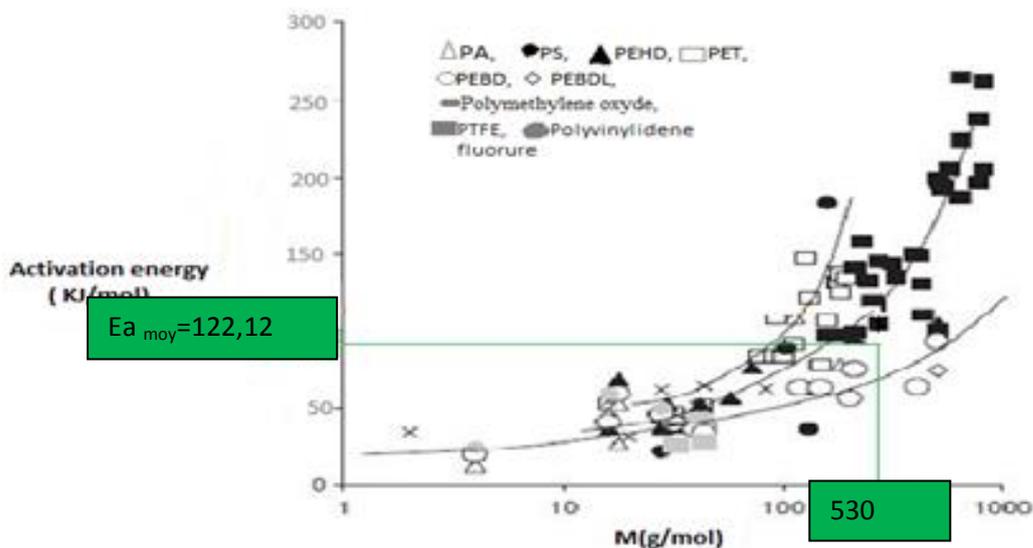
<i>Modèle</i>	<i>Energie d'activation (kJ/mol)</i>	<i>Coefficient hypothétique <math>D_0</math> (<math>cm^2/s</math>)</i>
Z100 (expérimental)	123,06	$6,290.E^{07}$
Z350 (expérimental)	124,17	$1,262.10^{08}$
Z500 (expérimental)	120,39	$3,589.10^{07}$
Z750 (expérimental)	122,12	$6,619.10^{07}$
<i>Modèle de Piringer</i>	99,97	$3,797.10^{05}$
<i>Modèle de Limm</i>	118,4	$3,797.10^{08}$

Deux observations résultats majeurs sont obtenues :

- Les paramètres cinétiques expérimentales en particulier l'énergie d'activation se situant à hauteur de 120 KJ/mol sont très proches de celle obtenue par le modèle Déterministe de Limm et Holifeild ( $E_a=118,4$  KJ/mol). Ce résultat est très visible dans les figures (III.12, III.13, III.14, III.15, III.16) Où nous constatons effectivement un voisinage entre nos résultats et le modèle. L'énergie d'activation calculée à partir du modèle worst case de Piringer est moins élevée ( $E_a=99,974$  KJ/mol) que celles obtenues expérimentalement. Ceci, nous permet de favoriser le modèle déterministe pour des études de simulation de la diffusion dans les nanocomposites incorporant les particules de zéolite comme charge minérale à faible teneur.
- La comparaison des valeurs obtenus à partir des différentes formulations de zéolite montre (Figures III.13, III.14, III.15, III.16 et tableau III.3) que malgré des différences dans la vitesse de diffusion pouvant parfois atteindre le double particulièrement à 100°C entre les formulations Z100 et Z750 ( $D_{pZ100} = (3,1 \pm 0,13).E^{-10} cm^2/s$ ) et  $D_{pZ750} = (6,79 \pm 0,145).E^{-10} cm^2/s$ ). La température de calcination de la zéolite n'a pas eu d'effet spectaculaire sur le phénomène de diffusion. Comme nous le constatons dans les figures (III.12, III.13, III.14, III.15, III.16). En effet, les points expérimentaux entre les différentes formulations se superposent. Les vitesses de diffusion ne varient significativement qu'en fonction de la température du milieu. Ceci est d'ailleurs perceptible dans les valeurs des paramètres cinétiques. Ainsi, l'énergie d'activation  $E_a$  ne varie que dans un faible intervalle variant de

120,39 KJ/mol dans la formulation de Z500 à 124,17 KJ/mol dans la formulation Z350.

- La comparaison de la valeur de l'énergie d'activation trouvée expérimentalement ( $E_a=120,39$  kJ/mol) avec les valeurs obtenues par différents auteurs sur le PEHD non chargé synthétisés dans les travaux de Dole et al [56] exposé dans la (Fig. III-18) révèle que nos valeurs sont supérieures. Ceci est lié à l'incorporation de la charge qui a occasionné un ralentissement de la vitesse de diffusion du fait que cette charge s'incorpore dans le volume libre et les trous se trouvant dans le polymère rendant ainsi le déplacement de l'additif plus difficile d'autant plus que cette charge est poreuse et donc favorisant l'adsorption de l'Irganox 1076 dans ses pores.



*Figure III.17 : variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du stabilisant [56].*

A la lumière de ces résultats, nous pouvons affirmer que les modèles semi-empiriques existants bien qu'ils nous offrent un outil très rapide pour la détermination des vitesses de diffusion, restent cependant approximatifs. L'expérimentation reste à ce jour, faute de modèle plus fiable, le moyen le plus sûr pour la détermination de la diffusion de l'Irganox 1076 dans le PEHD.

D'après les différentes expérimentations nous constatons que notre additif conserve une mobilité réduite. En effet, après plusieurs essais de diffusion aux températures choisis pour un temps fixe (15jours), la diffusion n'est franchement visible à 15 jours que dans les

formulations exposées à une température de 100°C. Ceci est dû d'une part à la masse molaire relativement élevée de notre additif (530g/mol), et d'autre part à la nature semi-cristalline à fort taux de cristallinité (65%) du PEHD.

En effet, les zones cristallines qui sont constituées par l'assemblage ordonné de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des liaisons covalentes, sont caractérisées par un faible volume libre et agissent comme des barrières imperméables au processus de diffusion, en augmentant d'une part, la longueur du chemin effectif de la diffusion et en diminuant d'autre part, la mobilité des chaînes de la phase amorphe. Contrairement aux zones cristallines, la phase amorphe est quant à elle constituée par l'enchevêtrement désordonné de chaînes macromoléculaires. Elle est caractérisée par un volume libre plus important pouvant contenir le stabilisant en lui offrant une mobilité plus importante, facilitant ainsi son déplacement au sein de la matrice polymérique

### Conclusion

Notre sujet traite un aspect important de la santé publique. Il s'intéresse directement à la diffusion des additifs et autres adjuvants se trouvant au sein même de la matrice polymère sensé améliorer un aspect physique comme la résistance au choc, à l'oxydation, augmenter sa souplesse, etc. La diffusion 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 diffusion et sa modélisation devient alors plus que nécessaire.

L'étude que nous avons réalisé consiste à suivre et à modéliser l'effet de la zéolite sur la diffusion de l'irganox 1076 dans le polyéthylène haut densité à différentes températures de calcination suivant la méthode de Roe à trois des températures de 60°C, 80°C et 100°C pour une durée de 15 jours.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que :

- Notre antioxydant conserve une faible mobilité et sa diffusion n'est franchement visible après 15 que pour 100°C. Ceci est probablement lié d'une part à sa masse molaire relativement élevée (530g/mol) et d'autre part à la nature semi-cristalline à taux de cristallinité élevée du PEHD (65%) où les zones cristallines sont caractérisées par un faible volume libre agissent comme des barrières imperméables et infranchissable au processus de diffusion.
- La diffusion au sein de la matrice du PEHD 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 relative lenteur de la diffusion. Nous avons trouvé en effet des vitesses de diffusion moyennes respectives pour les différentes formulations (Z100, Z350, Z500, Z750) :
  - A 60 °C :  $D_{p_{z100}} = 2,75.E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = 4,4.E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z500}} = 5,8.E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{p_{z750}} = 3,6.E^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,

- à 80 °C  $D_{p_{z100}} = (4,12 \pm 0,2) \cdot E^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = (4,45 \pm 0,8) \cdot E^{-11}$ ,  $D_{p_{z500}} = (3,25 \pm 0,34) \cdot E^{-11}$  et  $D_{p_{z750}} = (3,235 \pm 0,515) \cdot E^{-11}$
  - A 100 °C  $D_{p_{z100}} = (3,1 \pm 0,13) \cdot E^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = 5,46 \cdot E^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z500}} = 6,34 \cdot E^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{p_{z750}} = 6,79 \cdot E^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
- La vitesse de diffusion évolue suivant une équation type Arrhenius en fonction de la température. Nous avons trouvé les paramètres cinétiques suivants pour les différentes températures de calcination :
    - Pour la formulation Z100 :  $E_a = 123,06 \text{ KJ/mol}$ ,  $D_0 = 6,290 \cdot E^{07} \text{ cm}^2/\text{s}$
    - Pour la formulation Z350 :  $E_a = 124,17 \text{ KJ/mol}$ ,  $D_0 = 1,262 \cdot E^{08} \text{ cm}^2/\text{s}$
    - Pour la formulation Z500 :  $E_a = 120,39 \text{ KJ/mol}$ ,  $D_0 = 3,589 \cdot E^{07} \text{ cm}^2/\text{s}$
    - Pour la formulation Z750 :  $E_a = 122,12 \text{ KJ/mol}$ ,  $D_0 = 6,619 \cdot E^{07} \text{ cm}^2/\text{s}$
  - La comparaison des valeurs des coefficients de diffusion obtenues expérimentalement à celles du modèle semi-empirique Worst-case de Piringer révèle que ce modèle surestime la diffusion, aboutissant à des valeurs supérieures à celles trouvées expérimentalement.
  - Le modèle Déterministe de Limm, tout en surestimant relativement la diffusion, nous permet en plus d'aboutir à des valeurs du coefficient de diffusion très proches de celles obtenues expérimentalement de plus il présente une valeur de l'énergie d'activation ( $E_a = 118,4 \text{ KJ/mol}$ ) proche de celles trouvées expérimentalement. Il est de ce fait plus adapté à notre matériau.
  - L'utilisation du modèle isotherme de Helmroth  $D_p = 6,96 \cdot E^{-12}$  nous permet d'aboutir à une valeur de la vitesse de diffusion à 23 °C proche de la valeur obtenue expérimentalement :  $D_{p_{z100}} = 1,17 \cdot E^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z350}} = 1,50 \cdot E^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{p_{z500}} = 1,98 \cdot E^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $D_{p_{z750}} = 1,81 \cdot E^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] : O. ZAKI, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène», Thèse doctorat, Université de Paris-Est, (2008).

[2] : M. Reyne «Technologie des plastiques» Paris, hermes ,1998

[3] : O. BIBA, C. BIBA, «Etude de la migration de l'irganox 1076 dans les nanocomposites de PEHD», mémoire de master, Université de Bejaia, (2015).

[4] : C. MEKKI DAOUADJI, Elaboration et caractérisation des zéolithes de types X et LSX et étude de leurs applications dans l'environnement, mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d'Oran(2014).

[5] : Y. NAOUI, « Etudes thermodynamique et structurales du nano composite polyéthylène contenant des nanotubes de carbone multi parois», Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, (2015).

[6] : A. SEYNI, « Propriétés physico-chimique et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage», thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2008).

[7] : S. MAOU, « Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation», mémoire magister, Université Kasdi Merbah de Ouargla, (2012).

[8] : M. BOUTERFA, « Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique effet du comptabilisant source paramètre», mémoire magister, Université Farhat Abbas de Sétif, (2011).

[9] : A. METHIA, M. REZZOUG, « Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD», mémoire master en génie des procédés, Université de Bejaia, (2017).

[10] : K-AFFOUETEULAISS, F, « Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-cote d'ivoire) », Thèse doctorat, Université Dakar Senegal, (2004).

- [11] : M. Carrega et Coll, « Matériaux Polymères », 2<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, 2007.
- [12] : PH. KUHN, « Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes», Thèse doctorat, Université de Strasbourg, (2011).
- [13] : Y. BOUIZI, «Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un coeur de zéolithe – Etude des processus de formation» Thèse doctorat, Université de Haute Alsace (2005).
- [14] : M. REMILA, M. MAOUCHE, « Evaluation du pouvoir de captage de la zéolithe (cas eau polluée), Mémoire master en génie des procédés», Université de Bejaia, (2017).
- [15] : H, TEBANI, « Elaboration et études des propriétés structurales et optiques de nanoparticules de PbS incorporées dans la zéolithe Y», Mémoire magister, Université de Constantine, (2015).
- [16] : B. GHERARDI, « Organisation multi échelle et stabilité colloïdale des suspensions d'argiles organophiles en milieu organique», Thèse doctorat, Université d'Orléans, (1998).
- [17] : R. EL-AIDANI, « Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies», Thèse doctorat, Université du Québec, (2012).
- [18] : B. ROTENBERG, « Modélisation multi-échelles du compositement de l'eau et des ions dans les argiles», Thèse doctorat, Université Pierre et Marie curie-Paris, (2007).
- [19] : Pr H. BEN ROMDHANE, Faculté des Sciences de Tunis Département de Chimie, , 2009, (Disponible sur le site) : [www.orgapolym.com/pdf/polym/-chap\\_1.pdf](http://www.orgapolym.com/pdf/polym/-chap_1.pdf).
- [20] : AFSSA, « Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson», 2006, (disponible sur le site) : [http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier\\_Archive/contact\\_alimentaire/Fichiers\\_Documents/Avis\\_AFSSA-CSHPPF/avis\\_du\\_27-11-2006rap.pdf](http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/Avis_AFSSA-CSHPPF/avis_du_27-11-2006rap.pdf) [consulté le 15 juillet 2011].
- [21] : J. NKONGO, «Les polymères dans l'industrie», Université de Douala - Cameroun – Maà@trise (2005), ( disponible sur le site): <https://www.memoireonline.com> > Sciences.

- [22] : M. O. BOUSSOUM, «Etude de méthodes de traitement pour diminuer la migration a partir des emballages en PVC», 2012, Génie de l'Environnement Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique.
- [23] : A.M.RIQUET, 1998, « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris
- [24] : D.Atek, N.Belhaneche-Bensemra, « Ftir investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride) », Eur. Polym. J. 41, PP 707-714, (2005).
- [25] : D.Atek, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol 1époxydée », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2002).
- [26]: A.Wilmer, R.Kenton, « Packaging drugs and pharmaceuticals », Technomic Publication Company, (1993).
- [27] : M.Hamdani, A.Feigenbaum, « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras », Ann.Fals.Exp.Chim.
- [28] : BOURZAMA Nadjla, «Etude de la cinétique de déplacement d'additifs dans les emballages alimentaire », mémoire de magister, université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2014).
- [29] : V.Ducruet, A.M.Riquet, A.Feigenbaum, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 936, Paris, (1992). 936, PP 189-196, Paris, (1996).
- [30] : V.Ducruet, A-M. Riquet, A. Feigenbaum, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigide avec des esters d'acide gras », Ann, Fals, Exp, Chim, N°936, Paris, (1992).
- [31]: T. V. Naylor, « Permeation properties. In Comprehensive Polymers Science», pp. 643 668: Pergamon Press, (1989).
- [32]: D. Cava, J. M. Lagaron, A. Lopez-Rubio and al, « On the applicability of FT-IR spectroscopy to test aroma transport properties in polymer films », Polymer Testing 23

- [33]: K. HINRICHS O. PIRINGER, «Evaluation of migration models to used under Directive 90/128/EEC. Final report contract SMT4-CT98-7513, European Commission, and Directorate General for Research», Report-EUR 20604EN, Brussels, (2002).
- [34]: Michel Moutounet ; « interaction vin/emballage/environnement, doctorat chimie biochimie chimie et technologie des aliments», Montpellier centre international d'études supérieur en science agronomiques, (2009)
- [35]: A. REYNIER, P. DOLE, A. FEIGENBAUM, «Prediction of Worst Case Migration: Presentation of Rigorous Methodology, Food additives and Contaminants», 16, (4), 137-152, (1999).
- [36]: The EFSA Journal 293, 1-15 (2005).
- [37]: U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A. EL HAJJI &S.ZAYDOUN.
- [38]: M. W. LERTWIMOLNUN, « Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion biva », thèse doctorat, Ecole Des Mines De Paris, France, (2006).
- [39]: S. BOUCARD, « Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu », l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2004).
- [40]: A. GABOUNE, «Polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/Montmorillon», université Laval, juillet 2006.
- [41]: R. E. WHITE, «Principles and practice of soil science, the soil as a natural resource», The Journal of Applied Ecology, 36 (1), 186, (1999).
- [42]: M. MINET J., « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », Université Paris XI, Orsay, France, (2003).
- [43]: A. ILLAIK, «Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Material chemistry». Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, French (2008), <NNT: 2008CLF21858>.
- [44]: S. S. RAY and M. OKAMOTO, « Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science», 28, 1539–1641, (2003).

- [45]: Q. H. ZENG, YU A. B., (MAX) LU G. Q. and D. R. PAUL, «Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1574–1592, (2005).
- [46]: Y. KOJIMA, A. USUKI, M. KAWASUMI, A. OKADA, Y. FUKUSHIMA, T. KURAUCHI, et O. KAMIGAITO, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 8 (5): p. 1185-1189, (1993).
- [47]: A. H. KERKOUR, «Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité», Thèse doctorat, Université de Jijel (2010).
- [48]: rapport ; les méthodes de chimie analytique instrumentales; vincent Dalmayda ; 1998, (disponible sur le site): <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>
- [49]: A. Yangui, «Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche », Institute of Industrial Science, The University of Tokyo , (2016)
- [50]: Rapport , « Lampe au deutérium avec piston en verre de quartz ou verre UV » , Heraeus Noblelight Heraeus ;(disponible sur le site) : [https://www.heraeus.com/fr/hng/products\\_and\\_solutions/lamps\\_for\\_optics\\_and\\_analytics/deuterium\\_lamps.aspx](https://www.heraeus.com/fr/hng/products_and_solutions/lamps_for_optics_and_analytics/deuterium_lamps.aspx)
- [51]: Rapport, « GUIDEnR Photovoltaïque, l'information photovoltaïque », (disponible sur le site) : <http://www.photovoltaique.guidenr.fr/index.php>
- [52]: Rapport, «TOCON\_nano High Sensitive Pre-Amplified SiC UV Photodetector from Scitec Instruments », (disponible sur le site): <https://www.azooptics.com/optics-equipment-details.aspx?EquipID=203>.
- [53]: 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).
- [54]: Copyright © 2004 Ciba specialty chemicals Inc.
- [55]: 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).
- [56] : 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 inPackaging Polymers Application to Functional Barriers. Food Additives and Contaminants», 23 (2), 202-211, (2006).

## ***Résumé du mémoire :***

Les phénomènes de migration et de diffusion des additifs dans les emballages plastiques est selon les divers sondages réalisés à travers le monde l'un des préoccupations majeures des consommateurs concernant leur santé du fait que ces additifs peuvent présenter un risque C.M.R : cancérigène, mutagène et reprotoxique .L'ajout d'une charge peut être une piste d'étude intéressante pour retarder ces phénomènes de transfert de matières en particulier la zéolithe qui par sa nature poreuse pourra être un adsorbant idéal pour les divers additifs.

Dans ce mémoire, nous avons étudié puis à modéliser la diffusion d'un additif de la classe des antioxydants phénoliques (l'Irganox 1076) dans le PEHD contenant une charge zéolithique à faible concentration. Les résultats nous ont permis de voir que l'usage de cet aluminosilicate à différentes conditions opératoires pourra retarder la diffusion de l'additif. Les retombées bénéfiques pour la santé publique, l'environnement pourront être plus qu'intéressantes.

Mots clé : diffusion, adsorption, PEHD, Irganox 1076, zéolithe.