

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



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

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

M^{elle} BELAHBIB Lina

M^{elle} RAMDANI Sabrina

Thème

Etude et modélisation de l'effet du recyclage sur la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant des aliments gras à partir d'un PEHD/Cloisite15A.

Soutenue le 07/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
F. REZGUI	Professeur	Université de Béjaïa	Président
Kh. GUESSOUM	Maitre de conférences classe A	Université de Béjaïa	Examinateur
A. KERKOUR	Professeur	Université de Béjaïa	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

*Tout d'abord, Nous tenons à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, le courage et la patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*Nous tenons à remercier **Mr. Kerkour A.Hakim** d'avoir accepté d'assurer la direction du présent mémoire, et qui nous a accompagné et guidé tout au long de ce travail. Nous le remercions sincèrement pour ses conseils précieux, sa présence au moment de doute, son professionnalisme, ses instructions claires et ses encouragements.*

*Que tous les **membres du jury** reçoivent nos plus profondes pensées et nos plus sincères remerciements d'avoir eu la gentillesse de juger notre travail et pour la pertinence de leurs remarques et leurs conseils.*

*Nos remerciements s'adressent également à tous nos professeurs de l'université, **A. MIRA Bejaïa** ainsi à l'honorable jurés de la soutenance, on les en remercie*

profondément, et aux personnes qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire ;

*Enfin, un très grand MERCI à **nos familles** pour leur patience et encouragements, au long de notre parcours.*

Dédicaces

Je souhaite dédier ce modeste travail à la prunelle de mes yeux, ma maman chérie Louiza, que j'aime de tout mon cœur, qui m'a soutenue et encouragée tout le long de mon parcours.

À mon papa Belkacem que j'aime plus que tout au monde, qui me pousse toujours à aller de l'avant et de ne jamais renoncer à mes rêves.

Que dieu les garde et les protège.

À mon grand frère Ouassim, ma petite sœur Kimouche, que dieu nous garde ensemble et vous guide sur le droit chemin.

À toute ma famille que j'aime profondément, ma grand-mère, à mes tentes et mes oncles, je vous remercie d'avoir été toujours à mes côtés

À mes cousines et cousins adorés ; Lydia, Kahninouche, Lila, Kousou, Idir, Saida, Nanou, Yacine, Habib.

À mes chères copines ; Rofy, Amel, Liza, Sarah, Timouche, Nesrine, Radia, Meriem, Noura, je vous aime.

À mes très chers amis Elhad et Nassim.

À la personne qui m'a aidé et encouragé, tout au long de la réalisation de ce mémoire, RAMDANI Sabrina

À tous ceux qui m'aiment et que j'aime, qui m'ont aidé, soutenue et supporté mes humeurs durant cette aventure.

Lina

Dédicaces

*Je dédie ce travail A ma mère pour son amour, ses encouragements et
ses sacrifices*

*A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a
accordé*

*A ceux que j'aime beaucoup et qui m'ont soutenue tout au long de ce
projet : mes chères sœurs LAMIA, KAHINA et KATIA et à mon petit
frère A.HADI et mon fiancé IDIR qui n'ont pas cessé de me
conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.*

Que Dieux les protèges et leurs offre de la chance et le bonheur

*A mes tantes FARIDA, NAIMA et ZAHIA et à mes oncles DJAMEL,
MOUHOUB, sans oublier mes grands-parents que en leur souhaitant
longue vie et joyeuse vie*

A ma chère binôme BELAHBIB LINA et ça familles

A toute ma famille

*Je ne saurai terminer sans citer mes amies AHLAM, HOUDA,
ILHAM, LAMIA, NARIMANE et SALWA*

Enfin je le dédie à tous mes amis que je n'ai pas cités

Et à tous ceux qui me connaissent.

Sabrina

Sommaire

Sommaire	
Liste des abréviations	1
Liste des figures	4
Liste des tableaux	7
Introduction générale	8
Chapitre I : Les polymères : Vieillissement et Stabilisation Application au Polyéthylène Haute Densité	12
I.1 Généralités	13
I.1.1 Définition	13
I.1.2 Synthèse de polymères	13
I.2 Polyéthylène	14
I.2.1 Classification et préparation des polyéthylènes	14
I.2.2 Caractéristiques des PE	15
I.3 Le polyéthylène haute densité (PEHD)	15
I.3.1 Histoire de PEHD	16
I.3.2 Les propriétés de PEHD	16
I.3.3 Avantages et inconvénients du PEHD	17
I.3.3.1 Avantages	17
I.3.3.2 Inconvénients	18
I.3.4 Mise en œuvre et applications du PEHD	18
I.3.4.1 Injection	18
I.3.4.2 Extrusion-soufflage	18
I.3.4.3 Extrusion en continu (Extrusion de tubes)	18
I.3.4.4 Moulage par rotation	19
I.4 Vieillissement des polymères	19
I.4.1. Vieillissement physique	20
I.4.2. Vieillissement chimique	20
I.4.3. Vieillissement thermochimique	20
I.4.4. Vieillissement photochimique	20
I.4.5. Vieillissement radiochimique	20
I.4.5.1. Photo-oxydation et thermo-oxydation	21
I.5. Stabilisation des polymères	22
I.5.1. Les stabilisants UV	22
I.5.1.1. Des absorbeurs UV	22
I.5.1.2. Des quenchers	22
I.5.1.3. Des inhibiteurs radicalaires	23
I.5.2 Les antioxydants	23
I.6 Les nanocomposites	24

Sommaire

I.6.1 Définition	24
I.6.2 Classification des nanocomposites suivant la matrice	25
I.6.2.1.Composites à matrice polymère	25
I. 6.2.2.Composites à matrice métallique	25
I. 6.2.3.Composites à matrice céramique	26
I. 6.3. Classification des nanocomposites suivant la matrice	26
I.6.3.1.Les nanoparticules	26
I.6.3.2. Les nanotube et nano fibres	26
I.6.3.3.Platques/lamelles/feuilles	26
I.7 Nanocomposites polymère/argile	27
I.8 Les argiles	27
I.8.1 Définition	27
I.8.2 Structure cristallographique de l'argile lamellaire	28
I.8.3 Morphologie des nanocomposites	28
I.8.4 Modifications de l'argile	30
I.9 Propriétés des nanocomposites polymère/argile	31
I.9 Propriétés thermiques	31
I.9.1 Propriétés barrière	32
Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : Description, Toxicité, Modélisation et Techniques d'Analyse	33
II.2 L'emballage alimentaire	35
II.2.1 La position des matières plastiques dans le secteur de l'emballage alimentaire	36
II.2.2 Les additifs des matières plastiques	37
II.2.3 Les conséquences de la migration des additifs	38
II.3 Interactions emballage/aliment	39
II.3.1 La sorption	40
II.3.2 La migration	41
II.3.3 La perméation	41
II.4 Fondement sur la migration polymères/aliments	41
II.4.1 Migration à partir d'un polymère	42
II.4.2 Solvatation dans l'interface polymère /aliment	42
II.4.3 La dispersion de la molécule diffusante	42
II.5. Coefficient de partage	43
II.6. Les facteurs influençant la migration	45
II.6.1 La nature des constituants du polymère	45
II.6.1.1 Poids molaire	46
II.6.1.2 Polarité et hydrophobicité	47
II.6.2 La nature et l'état du polymère	47

Sommaire

II.6.2.1 Température de transition vitreuse (Tg) et volume libre	47
II.6.3 La cristallinité du polymère dans l'emballage	48
II.6.4 Le milieu au contact	48
II.6.5 La température	49
II.7. Diffusion dans les polymères finis	50
II.7.1 Présentation du problème	50
II.7.2 Conditions générales d'application du modèle	50
II.7.3 Cas où le volume de l'aliment est très grand	52
II.8. Le coefficient de diffusion	53
II.8.1 Approche worst-case	54
II.8.2 Approche déterministe	55
II.8.3 Approche stochastique	56
II.9 Physique de la migration	57
II.9.1 Simulant de l'aliment	57
II.10 Carte réglementaire européenne sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires	58
II.10.1 Directive 2002/72/CE	59
II.10.1.1 Limites de la migration globale (LMG)	59
II.10.1.2 Limites de la migration spécifique (LMS)	59
II.10.1.3 La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM)	60
II.10.1.4 La concentration maximale par unité d'emballage (QMA)	60
II.10.2 Directive 85/572/CEE	61
II.10.3 Règlement No.10/2011	61
II.10.4 Règlement (CE) No 282/2008 relatif aux matériaux et aux objets en matière plastique recyclée destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires	62
II.10.4.2 Quel est l'objet de ce règlement ?	62
II.10.4.3 Points Clés	62
II.11. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible	63
II.11.1 Domaine spectral	63
II.11.2 Principe	64
Chapitre III : Etude expérimentale	65
III.1 Les produits utilisés	66
III.1.1 Le polyéthylène haute densité	66
III.1.2 L'Irganox 1035	66
III.1.3 La Cloisite 15A	68
III.2 Méthodes expérimentales	70
III.2.1 Extrusion	70
III.2.2 Préparation de PEHD récupéré	70
III.2.3 Recyclage de PEHD et élaboration des différentes formulations	71
III.2.4 Préparation des films	73

Sommaire

III.3 Techniques de caractérisation	73
III. 3.1 Spectroscopie UV-visible	73
III. 4 Mode opératoire	74
III.5 Résultats et discussions	75
III.5.1 Courbe d'étalonnage	75
III.5.2 Etude de la migration	78
III.5.2.1 Modélisation de la migration	78
III.5.2.1.1 Etude de la migration en fonction de nombre de cycle de recyclage	81
III.5.2.2 Etude de la migration en fonction de la température	93
Conclusion	109
Référence bibliographie	112

LISTE DES ABREVIATIONS

Å: Angström

Abs: Absorbance

ABS: Acrylonitrile-butadiène-styrène

BASF: Badische Anilin- & Soda-Fabrik

BHT: Butylated hydroxy toluène

BTP: Bâtiments et travaux publique

C, Conc: Concentration du composé diffusant

CEC: Capacité d'échange cationique

CE50: Concentration efficace médiane

CL50: Concentration létale

C15A: Cloisite 15A

DL50: Dose létale médiane

DLTDP: Dilauryl thiodipropionate

DSTDP: Distearyl thiodipropionate

DRX: Diffraction des Rayons X

Ea: Énergie d'activation de diffusion

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

Er_{fx}: Fonction d'erreur

EVA: Ethylène-Acétate de Vinyle

EVOH: Ethylène-Alcool vinylique

F: Formulation

HALS: Hindered Amine Light Stabiliser

HIPS: High impact polystyrene

IF: Indice de fluidité

LISTE DES ABREVIATIONS

ISOO: Organisation international de normalisation

LMG: Limites de migration globale

LMS: Limites de migration spécifique

M: Masse molaire

Mb: Myoglobine

MMC: Métal-matrix composite

NOEC: Dose sans effet observable

OCDE: Organisation de coopération de développement économiques

PA: Polyamides

PBT: Polybutylène téréphtalate

PE: Polyéthylène

PEBD: Polyéthylène base densité

PEHD: Polyéthylène haut densité

PEMD: Polyéthylène moyenne densité

PEN: Polyéthylène naphtate

PET: Polyéthylène téréphtalique

PETBD: Polyéthylène très basse densité

PF: Phénol-formaldéhyde

PM: Poids molaire

PP: Polypropylène

PS: Polystyrène

PT: Polythiophène

PVC: Polychlorure de vinyle

PVDC: Poly (chlorure de vinylidène)

LISTE DES ABREVIATIONS

RMSE: Racine de l'erreur quadratique moyenne

SABIC: Saudi Basic Industries Corporation

SB: Styrène-Butadiène

SiO₂: Dioxyde de silicium (Silice)

T: Température

t: Temps de diffusion

T_f: Température de fusion

T_g: Température transition vitreuse

UV: Ultraviolets

UV-VIS: Ultraviolet-visible

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

$\beta\beta\gamma\gamma$: Rayonnement

Δh_{cond} : Enthalpie molaire de condensation

Δh_{mix} : Enthalpie du mélange

ΔH_s : Enthalpie de sorption

ϵ : Constante diélectrique (Polarité)

λ : Longueur d'onde des rayons X

ρ : Masse volumique

ρ_a : Masse volumique amorphe de polymère

ρ_c : Masse volumique cristalline de polymère

Liste des figures

Figure I.1: Structure chimique de polyéthylène	14
Figure I.2: Photo oxydation induite par impuretés chromophores	21
Figure I.3: Définition morphologique de nanocomposites: (1) composite à renforts de dimension inférieure ou égale au nanomètre. (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, avec une répartition en taille caractéristiques	25
Figure I.4: Géométrie des différents types de renforts	27
Figure I.5: Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires	28
Figure I.6: Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposite	30
Figure I.7: Image schématique d'une réaction d'échange cationique	31
Figure I.8: Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz	32
Figure II.1: Répartition de la demande européenne en plastique	34
Figure II.2: La consommation de plastique par secteur, en France	36
Figure II.3: Part en quantités des différents plastiques de base	37
Figure II.4: Transferts de matières emballage/aliment	40
Figure II.5: Profil de la concentration d'un migrant (contaminant) dans l'épaisseur	44
Figure II.6: Effet du coefficient de partage (KP,F) sur la migration dans l'eau(KP,F=1000) et dans l'éthanol (KP,F=1) et l'huile d'olive (KP,F=1) pour un même coefficient de diffusion	45
Figure II. 7: Schématisation du phénomène de diffusion dans un polymère fini	50
Figure II. 8: Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible	64
Figure III.1: Structure chimique de l'Irganox 1076	67
Figure III.2: Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 15A	69
Figure III.3: Micro Compounder DSM, Modèle 2005	70
Figure III.4: Représentation du procédé de préparation du PEHD récupéré (R000r)	71
Figure III.5: Représentation du procédé de préparation des formulations recyclées à partir du PEHD récupéré (R000r), de la Cloisite 15A (C15A) et de L'Irganox 1076 (Ir-76)	72
	74
Figure III.6: Spectroscopie UV-visible	
Figure III.7: L'étuve de migration	75
Figure III.8: Evolution de la bande spécifique de l'Irganox 1076, localisée à 275 nm, dans les films PEHD-3% C15A stabilisés de 0mg/kg à 10000 mg/kg (0% à1%), analysé par (U-Visible)	76
Figure III.9: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1076 dans les films en PEHD/C15A à 3% non recyclés pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV (Pic à 275nm).	76
Figure III.10: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1076 dans les films en PEHD/C15A à 3% après un cycle de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV (pic à 275 nm)	77

Liste des figures

Figure III.11: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1076 dans les films en PEHD/C15A à 3% après deux cycles de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV (pic à 275 nm).	77
Figure III.12: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1076 dans les films en PEHD/C15A à 3% après trois cycles de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV (pic à 275 nm)	78
Figure III.13: Organigramme de déroulement du programme	80
Figure III.14: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R231 (deux cycle de recyclage) suivi par UV-visible	81
Figure III.15: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés et non recyclés à 40°C.	83
Figure III.16: Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles à 40°C	84
Figure III.17: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycles à 40°C	85
Figure III.18: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R031 (non recyclé) à 60°C, suivi par UV-visible	85
Figure III.19: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film non recyclés et recyclés à 60°C	86
Figure III.20: Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycle de recyclage à 60°C	87
Figure III.21: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycle de recyclage à 60°C	88
Figure III.22: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R331 (recyclé trois fois), suivi par UV-visible	89
Figure III.23: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recycles et non recyclés à 79°C	90
Figure III.24: Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles à 79°C	91
Figure III.25: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycles à 79°C	91
Figure III.26: Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles	92
Figure III.27: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycles de recyclage et de la température	93
Figure III.28: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films non recyclés à différentes températures	94
Figure III.29: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la température pour zéro cycle	95
Figure III.30: Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température à zéro cycle	95
Figure III.31: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau à zéro cycle de recyclage	96
Figure III.32: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés une fois à différentes températures	97

Liste des figures

Figure III.33: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la température de la migration	98
Figure III.34: Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour un cycle de recyclage	98
Figure III.35: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé une fois	99
Figure III.36: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés deux fois à différentes températures	100
Figure III.37: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la de température de la migration pour les matériaux recyclés deux fois	101
Figure III.38: Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour un deux de recyclage	101
Figure III.39: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé deux fois	102
Figure III.40: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés trois fois à différentes températures.	103
Figure III.41: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la de température de migration pour les matériaux recyclés trois fois	104
Figure III.42: Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour un deux de recyclage.	104
Figure III.43: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé trois fois	105
Figure III.44: Modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé et non recyclé	108

Liste des tableaux

Tableau I.1: Classification de PEHD	15
Tableau I.2: Propriétés mécaniques du PEHD	17
Tableau I.3: Nom, fonction chimique, masse moléculaire (M) et température de fusion (Tf) de quelques antioxydants commerciaux du PE. La lettre (R) désigne un segment aliphatique [25]	24
Tableau II.1: Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques	38
Tableau II.2: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur [67]	46
Tableau II.3: Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères [95]	55
Tableau II.4: Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines [93]	56
Tableau II. 5: Simulants des aliments utilisés en accord avec la directive 85/572/CEE [103]	57
Tableau III.1: Caractéristiques de la C15A	69
Tableau III.2: Composition et notation des différentes formulations	73
Tableau III.3: Evolution des coefficients de diffusion en fonction du nombre de cycles à 40°C	83
Tableau III.4: Evolution des coefficients de diffusion en fonction du nombre de cycle à 60°C	86
Tableau III.5: Evolution des coefficients de diffusion en fonction du nombre de cycle à 79°C	90
Tableau III.6: Evolution de t1/2 en fonction de nombre de cycle	92
Tableau III.7: Evolution de t1/2 en fonction de nombre de cycle	92
Tableau III.8: Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux non recyclés	94
Tableau III.9: Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés une fois	97
Tableau III.10: Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés deux fois	100
Tableau III.11 : Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés trois fois	104
Tableau III.12: Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés et non recyclés	106
Tableau III.13: Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés et non recyclés	107

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires [1].

Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité. Toutefois, les matériaux polymères présentent plusieurs inconvénients. Ils sont moins résistants à la chaleur et à la lumière, plus perméables à l'eau et la migration de petites molécules, en particulier les monomères et les additifs, vers les aliments et l'environnement, peut se produire en particulier par des phénomènes de diffusion [1].

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques des polymères permettent de développer des contenants performants qui répondent mieux aux besoins des industriels et des consommateurs. Ce qui implique donc l'étude des phénomènes de transferts de masse susceptibles de se produire entre le produit alimentaire et son emballage [2].

Depuis sa découverte, le polythène haute densité (PEHD), appartenant à la famille des polyoléfine, a su s'imposer dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés intrinsèques sans améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication.

Le PEHD est utilisé depuis plus de 30 ans à grande échelle pour la réalisation de réseaux hydraulique de toutes sortes et sa fiabilité exceptionnelle n'est plus à démontrer. Le PEHD possède donc des caractéristiques mécanique supérieures et permet de fabriquer des tubes de pression nominale plus élevée (jusqu'à 25 bars) avec épaisseurs réduites [3].

La perte physique des additifs liée aux phénomènes de diffusion et de migration vers la surface du polymère favorise le processus de dégradation d'une part, et d'autre part, constitue une source potentielle de contamination de l'environnement [4]. Par conséquent, la stabilisation du PEHD est nécessaire pour améliorer sa durée de vie. Elle peut être interne par la modification des macromolécules ou externe, apportée par des adjuvants [5]. Cependant, l'usage des adjuvants ou additifs n'est pas sans risque pour l'homme et son environnement. En effet, certains additifs sont cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques. On les appelle les

C.M.R. Ceux-là sont totalement bannis en contact avec la nourriture. D'autres adjuvants présentent des risques de toxicité lorsqu'ils dépassent un certain seuil appelé Limite Spécifique de Migration (SML en anglais). Ceux-là, ne sont pas autorisés lorsque leur migration dépasse ce seuil [6].

En outre, les polymères sont souvent utilisés avec des charges de renforts. La dernière décennie a vu se développer un intérêt croissant pour les charges nanométriques (dont au moins une dimension est bien inférieure au micron). Parmi ces charges, les plus courantes sont les nanoparticules de silice et noirs de carbone, les plaquettes d'argiles, les nanofibres de cellulose, les nanotubes de carbone... etc.

L'incorporation de ces charges dans une matrice polymère a donné lieu au vocable "matériaux nanocomposites". Au sein d'une matrice polymère, de très faibles quantités de renforts de tailles nanométriques peuvent améliorer considérablement les propriétés mécaniques, la stabilité thermique, les propriétés barrière et diminuer l'inflammabilité du matériau.

Ces performances s'expliquent par la grande surface spécifique des nanocharges induite par leurs dimensions nanométriques, ainsi que le rôle clé joué par les interactions charge/charge et charge/matrice.

En outre, le facteur de forme joue un rôle crucial notamment pour ce qui concerne les propriétés mécaniques (module) et les propriétés barrière (du fait de la tortuosité). Ces différents aspects rendent les nano-argiles particulièrement attractives, dès lors que le procédé de mise en œuvre permet une bonne exfoliation.

A l'heure actuelle, les nanocomposites à base d'argiles sont utilisés dans plusieurs domaines comme par exemple celui de l'automobile (applications sous capot moteur), de l'emballage alimentaire et de la peinture (films barrière). Dans les applications "emballage", la matrice est souvent un thermoplastique semi-cristallin [7].

Ce mémoire de projet de fin d'étude concerne l'effet du nombre de cycle de recyclage, de la température et du temps sur la migration d'un antioxydant primaire à partir d'une matrice à base d'un polyéthylène haute densité contenant 3% d'une nano-charge (Cloisite 15A), d'indice de fluidité spécifiquement élevé (IF=8 g/10min).

Pour atteindre cet objectif, le mémoire est divisé en une partie théorique et une partie pratique.

INTRODUCTION GENERALE

- La partie théorique englobe la recherche bibliographique qui est divisée en deux chapitres :
 - Le premier chapitre est intitulé : « les polymères : vieillissement, stabilisation renforcement : application au polyéthylène haute densité ».
 - Le deuxième chapitre s'intitule : « les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité et modélisation ».
 - La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés PEHD, Irganox1076 et Cloisite (15A), les modes opératoires suivis, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.
- Pour finalisé ce travail, nous allons résumer l'essentiel de cette étude dans une conclusion générale.

*Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement :
application au polyéthylène haute densité.*

**Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement :
application au polyéthylène haute densité**

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

I.1 Généralités :

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

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines...etc. Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les Polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides [8].

I.1.1. Définition :

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone, d'hydrogène et l'azote liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes.

Un atome de carbone comporte quatre électrons pouvant participer à une liaison covalente tandis qu'un atome d'hydrogène n'a qu'un électron de liaison [9].

I.1.2. Synthèse de polymère :

Lors de la synthèse d'un polymère, les chaînes peuvent adopter une conformation régulière et ordonnée ou un arrangement aléatoire et plus chaotique. La première forme est appelée phase cristalline. Les chaînes sont alors orientées dans la même direction et avec un espacement régulier dans les trois directions de l'espace de telle sorte qu'une maille cristalline périodique peut être définie. A l'inverse, on appelle phase amorphe les zones ayant une répartition plus aléatoire, en forme pelote, où les chaînes voisines sont enchevêtrées les unes dans les autres. Dans un polymère, les deux phases sont généralement présentes simultanément [9].

I.2 Polyéthylène :

I.2.1 Classification et préparation des polyéthylènes :

Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène (**figure I.1**). Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, en effet ils sont employés pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles d'emballage et de certains jouets. Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique [10]:

- polyéthylènes basse densité ou PE-BD : $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$.
- polyéthylènes haute densité ou PE-HD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$.

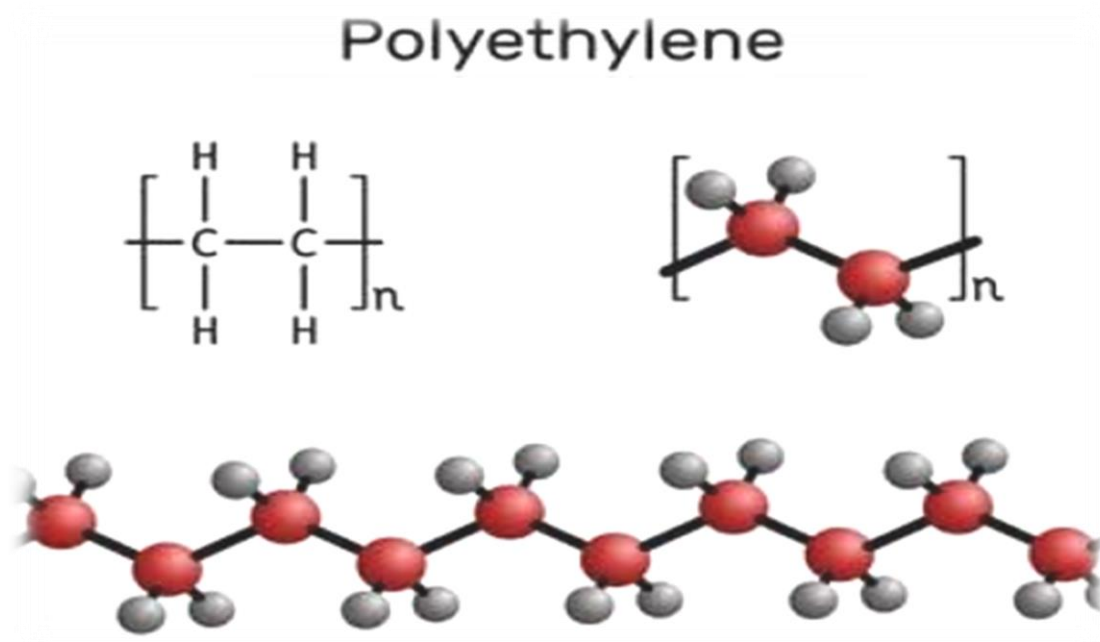


Figure I.1: structure chimique de polyéthylène.

I.2.2. Caractéristiques des PE :

Le polyéthylène haute densité (PEHD) représente une structure dense et une forte cristallinité, alors que le polyéthylène basse densité (PEBD) possède des branchements importants pouvant avoir des ramifications. En revanche, le PEBD est moins ordonné et possède une plus basse cristallinité que le PEHD. Ce qui confère à ce dernier de bonne

**Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement :
application au polyéthylène haute densité.**

propriétés mécaniques tel que le module de Young E ou de cisaillement G , c'est la raison pour laquelle il est utilisé principalement pour la fabrication des produits rigides (tubes, flacons...etc.). Quant au PEBD, a des applications plus restreintes, comme des produits souples (films, sachets...etc.).

Le polyéthylène moyenne densité (PEMD) est caractérisé par des ramifications plus courtes et en moins grand nombre que le PEBD, et possède généralement une densité comprise entre celle du PEHD et PEBD. Le taux de cristallinité (X_c) exprimé en fraction massique est déterminé à partir de l'équation suivante [11] :

$$X_c = 100 \frac{\left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho}\right)}{\left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c}\right)} \dots \dots \dots \dots \dots \dots (I.1)$$

ρ : Masse volumique (g/cm^3) du PE analysé et mesuré dans des conditions standards de température (23°C) et pression atmosphérique.

a et c : Masse volumique d'un PE entièrement amorphe ou cristallin respectivement.

Tableau I.1: Classification de PEHD

Type de polyéthylène	Masse volumique (g/cm^3)	Température de fusion ($^\circ\text{C}$)	Température de transition vitreuse ($^\circ\text{C}$)	Module de Young en traction (MPa)
PEHD	0,945-0,970	130-138	-120	800-1300
PEMD	0,930-0,945	125-130	-	350-800
PEBD	0,915-0,935	95-117	-133 à -103	120-135

I.3 Le polyéthylène haute densité (PEHD) :

Un polymère thermoplastique de grande diffusion, le polyéthylène fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité et le polypropylène [12].

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

1.3.1 Histoire de PEHD :

Le polyéthylène haut densité est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des cosmomonomies. Les premières unités de production datent du milieu des années cinquante. La première fut construite en 1955 par la société Phillips au Texas. Ce fut ensuite Hoechst qui démarra la première unité selon le procédé Ziegler en 1956. Dans les années soixante, des améliorations furent apportées au procédé Ziegler par l'utilisation de catalyseurs superactifs permettant de supprimer la coûteuse opération d'élimination des résidus catalytiques. Les développements les plus récents proviennent des procédés de polymérisation en phase gazeuse :

BASF construisit sa première unité en 1964, Union Carbide a définitivement amélioré le procédé en phase gazeuse et l'a industrialisé dans les années quatre-vingt et, aujourd'hui, de nombreux licenciés utilisent cette technologie. D'autres procédés en phase gazeuse ont été développés et améliorés par la suite [12].

1.3.2 Les propriétés de PEHD :

Le PEHD est solide, opaque en forte épaisseur et transparent en film. Il est résistant à l'humidité et à 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 [13].

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

**Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement :
application au polyéthylène haute densité.**

Tableau I. 2: Propriétés mécaniques du PEHD

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

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

1.3.3 Avantages et inconvénients du PEHD :

1.3.3.1. Avantage :

- Mise en œuvre aisée
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire.

Perte du caractère perméable des PEHD que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [14].

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

1.3.3.2 Inconvénients :

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [14].

1.3.4 Mise en œuvre et applications du PEHD :

Le polyéthylène haute densité adopte les techniques de mise en œuvre, lesquelles sont décrites dans le présent traité

1.3.4.1 Injection :

On peut distinguer :

- L'injection simple ;
- L'injection bi-matière produisant des pièces dont la peau donne l'aspect et les caractéristiques, et le cœur est fait de matière allégée ou recyclée ;
- La co-injection de gaz dans le PEHD.

Cette technique est utilisée dans la production des articles de manutention, articles ménagères et bouchons (bouchons bi vis) [15].

1.3.4.2 Extrusion-soufflage :

Cette technique permet d'obtenir, en grandes séries, à coût intéressant, les corps creux les plus divers dont le volume peut aller de quelques millilitres (flacons pharmaceutiques) à plusieurs mètres cubes (réservoirs à mazout, fosses septiques) [15].

1.3.4.3 Extrusion en continu (Extrusion de tubes) :

Il s'agit d'une des applications les plus techniques du polyéthylène haute densité. On distingue les applications « pression » pour la distribution du gaz, l'adduction d'eau potable, l'irrigation, les applications industrielles et les applications sans pression pour le gainage de câbles, l'évacuation, etc. Pour la fabrication de films, le polyéthylène haute densité, utilisé seul ou en mélange avec d'autres polyéthylènes, est mis en œuvre sur les machines d'extrusion-gonflage [15].

1.3.4.4 Moulage par rotation :

Le roto-moulage est particulièrement bien adapté à la production de pièces creuses, ouvertes ou fermées, de grand volume, ou bien de pièces plus petites mais dont les séries ne peuvent justifier l'investissement d'un moule d'extrusion-soufflage.

Les applications sont assez nombreuses dans les domaines les plus variés : fosses septiques, cuves à engrais, conteneurs à produits chimiques, poubelles, bateaux, articles de signalisation routière (par exemple délinéateurs), réservoirs à carburants, etc [15].

1.3.4.5 Enduction :

Pour l'enduction de tissus divers, cols de chemise par exemple, on utilise des poudres issues du broyage de polyéthylène haute densité. Les produits utilisés ont en général une fluidité élevée [15].

1.4 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 [16].

C'est un changement qui modifie les propriétés physicochimiques du matériau au cours du temps, et qui affecte de façon négative le comportement de ce dernier, ce qui peut finalement le rendre dangereux lors de son utilisation [17].

Les principaux paramètres environnementaux influençant le vieillissement et la dégradation du matériau sont :

- La température ;
- L'humidité ;
- L'air (oxygène) ;
- Le rayonnement solaire (ultraviolet).

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

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

I.4.1 Vieillessement physique :

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse et les phénomènes de surface [18].

I.4.2 Vieillessement chimique :

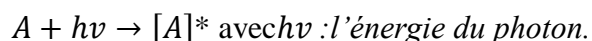
Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [16].

I.4.3 Vieillessement thermochimique :

Il correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo-oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse[19].

I.4.4 Vieillessement photochimique :

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité A*, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental [19].



I.4.5 Le vieillissement mécanique :

Par des radiations ionisantes de forte énergie (X, α , β , γ , neutrons). D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

à des coupures de chaînes (mécano-chimique), etc. Les principaux types généraux de réaction intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants:

- Coupure de chaînes statistiques.
- Dépolymérisation.
- Réticulation.
- Oxydation [19].

• **Photo-oxydation et thermo-oxydation :**

En condition de vieillissement environnemental, le vieillissement des matériaux polymères s'accompagne d'une modification de leurs fonctions chimiques, propriétés structurales ainsi que fonctionnelles. Dans le cas d'un vieillissement sous lumière UV (rayonnement compris entre 295 et 400 nm) et en milieu oxydant (dioxygène ou air) le matériau peut être soumis à des phénomènes de photo-oxydation et se dégrader via des mécanismes radicalaires en chaîne. Pour que ces mécanismes aient lieu, il faut impérativement que le matériau polymère absorbe une partie du rayonnement UV (entre 295 et 400nm) [20].

Dans le cas contraire, c'est la présence d'impuretés chromophores (ou autres défauts) absorbant ce rayonnement UV qui amorceront les réactions radicalaires en chaîne et conduiront à la dégradation du matériau, comme schématisé sur la figure2 :

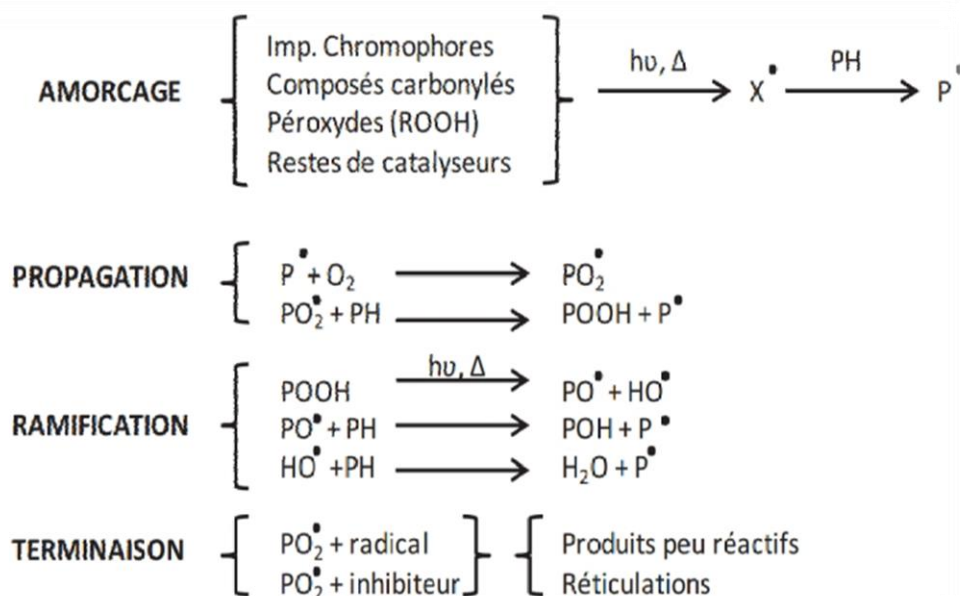


Figure I.2: photo oxydation induite par impuretés chromophores [20].

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

• La radio-oxydation :

Les phénomènes d'ionisation chimique des molécules sont déclenchés par les rayonnements β et γ . Dans le cas des rayonnements β l'ionisation est issue de diffusion inélastique, pour les rayonnements γ ceux-ci sont dus à l'effet Compton. Ces processus génèrent au sein de la molécule irradiée la formation de cation ainsi que la formation d'électrons. Il s'agit là de la radiolyse primaire [21]:



I.5 Stabilisation des polymères :

Stabilisants sont des substances chimiques ajoutées aux polymères par de petites quantités, généralement de 1 à 2% massique, et qui sont capables au cours de l'auto-oxydation de piéger les radicaux libres émergents ou les produits intermédiaires tels que les hydroperoxydes et les transformer en produits finis et stables [22].

On distingue deux principaux types de stabilisants du PE :

Les stabilisants UV et les antioxydants.

I.5.1 Les stabilisants UV :

La cause principale de la dégradation par photo-oxydation des matériaux plastiques est la présence d'impuretés ou de groupements chromophores dans le polymère. Le mécanisme de protection des stabilisants UV est basé sur l'absorption de la radiation UV dangereuse et ensuite sa dissipation par exemple sous forme de chaleur [23].

La photoprotection peut être assurée par [24]:

I.5.1.1 Des absorbeurs UV :

Selon leur structure chimique, en plusieurs catégories : hydroxy benzophénones, sont classés benzotriazoles ... et utilisés selon le domaine d'application.

I.5.1.2 Des quenchers :

Les quenchers (ou extincteurs) sont des substances capables de désactiver les états excités créés par des radiations UV dans les macromolécules.

1.5.1.3 Des inhibiteurs radicalaires :

Les amines à empêchement stérique appelées AES ou HALS (hindered amine light stabiliser) sont les principaux stabilisants qui réagissent par des réactions d'inhibition radicalaire, ils n'absorbent pas la lumière solaire et ne pouvant pas jouer un rôle de quencher, leur mécanisme de stabilisation est compliqué.

1.5.2 Les antioxydants :

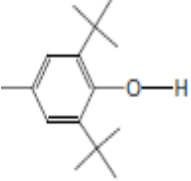
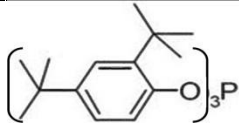
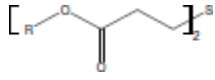

Le PE peut être stabilisé par une grande variété d'antioxydants. Ces derniers sont généralement classés selon leur mécanisme d'action ou selon leur température de fonctionnement [25] :

- Les antioxydants agissant à haute température sont appelés antioxydants de mise en œuvre. Il s'agit, principalement, des phosphites organiques et des composés organo-soufrés.
- Les antioxydants à large gamme de température sont également désignés par le nom d'antioxydants de fonctionnement. Ils garantissent la durée de vie de la pièce. Les plus courants sont les phénols encombrés et les amines secondaires aromatiques.
- Les antioxydants fonctionnant à basse température sont les plus efficaces à température ambiante en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV). Il s'agit principalement des amines encombrées plus couramment appelés HALS (Hindered Amine Light Stabiliser). Le nom, la fonction chimique et les propriétés physiques de quelques antioxydants commerciaux du PE sont rapportés dans **tableau I.3**.
- Les antioxydants sont peu solubles dans les matrices polymères. C'est pourquoi, dans le PE, leur pourcentage n'excède guère 1,0% massique.

**Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement :
application au polyéthylène haute densité.**

Tableau I.3 : Nom, fonction chimique, masse moléculaire (M) et température de fusion (T_f) de quelques antioxydants commerciaux du PE. La lettre (R) désigne un segment aliphatique [25]

Antioxydants

Famille	Fonction chimique.	Nom commercial	M (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)
Phénols encombrés		BHT Irganox	220	70
		Irganox 1076	531	50
		Irganox 1081	358	85
		Irganox 1010	1177	115
Phosphites organiques		Irgafos 168	646	182
Composés organosoufres		DLTDP (R=C12H25)	514	42
		DSTDP (R=C18H37)	683	65
Amines encombrées (HALS)		Tinuvin	315	140
		Chimassorb 944	2000 à 3000	11 à 135
		Chimassorb 81	326	48

I.6 Les nanocomposites :

I.6.1 Définition :

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients (**Figure I.3**). Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [26].

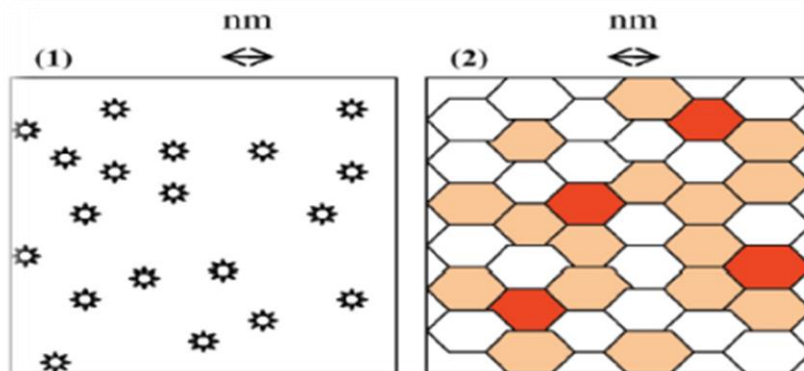


Figure I.3: Définition morphologique de nanocomposites : (1) composite à renforts de dimension inférieure ou égale au nanomètre. (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, avec une répartition en tailles caractéristiques, voisines de la centaine de nanomètres, voir inférieure [27].

1.6.2 Classification des nanocomposites suivant la matrice :

Les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation.

1.6.2.1 Composites à matrice polymère :

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux composites à matrices organique ne peuvent pas être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [27].

1.6.2.2 Composites à matrice métallique :

Un domaine de température allant, jusqu'à 600 °C dont certains procédés de fabrication, s'inspire de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour métal-matrix composite se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût [27].

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

1.6.2.3 Composites à matrice céramique :

Pour des applications à plus haute température (1000°C) comme les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques [27].

1.6.3 Classifications suivant les différents types de renfort ou charges :

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie (**Figure I.4**).

1.6.3.1 Les nanoparticules :

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie et des propriétés de surface [28].

1.6.3.2 Les nanotubes et nanofibres :

Ils ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamides, polyester, polycarbonate, polystyrène,...). La dispersion des nanotubes dans le polymère [28].

1.6.3.3 Plaques/lamelles/feuilles :

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25.

Parmi ces types de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années [28].

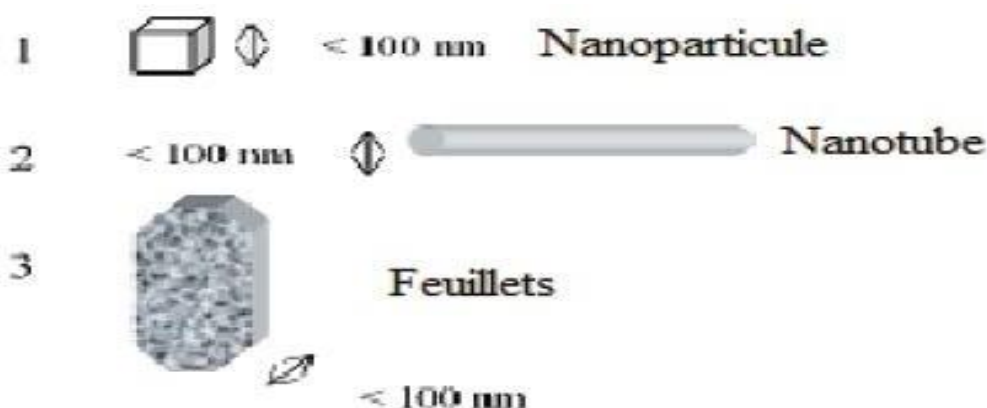


Figure I.4: Géométrie des différents types de renforts [28].

1.7 Nanocomposites polymère/argile :

L'utilisation des nanocharges a permis de mettre en évidence que l'effet de renforcement devient de plus en plus intéressant au fur et à mesure que la taille individuelle de la charge diminue.

Contrairement aux charges conventionnelles, l'utilisation des particules d'argile comme nanocharges de 2% à 6% en poids suffit pour améliorer les propriétés barrières de la matrice, sa résistance thermique, son aptitude à la coloration, sa stabilité dimensionnelle et dans une certaine mesure ses propriétés mécaniques, sans pour autant changer de beaucoup sa transparence et sa densité. Cependant, les propriétés attrayantes de ces matériaux nanocomposites sont étroitement liées à l'état de dispersion à l'échelle nanométrique des feuillets d'argile au sein de la matrice polymère et également aux interactions interfaciales entre les feuillets d'argile et la matrice [29].

1.8 Les argiles :

1.8.1 Définition :

L'argile est une roche plastique, imperméable, façonnable et résistante quand elle est imbibée d'eau. Elle est d'origine sédimentaire ou volcanique. Les argiles constituent un groupe d'aluminosilicates hydratés formés par l'altération de roches feldspathiques comme le granite. Le degré de pureté des argiles varie dans les plus larges limites, depuis l'aluminium pratiquement pur jusqu'aux marnes argileuses et à la terre glaise en passant par les argiles riches en oxydes de silicium SiO₂, en oxyde de calcium et en alcalins [29].

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

I.8.2 Structure cristallographique de l'argile lamellaire :

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Chaque feuillet de cette argile est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésium encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice, de telle manière que la couche octaédrique ait en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène [30].

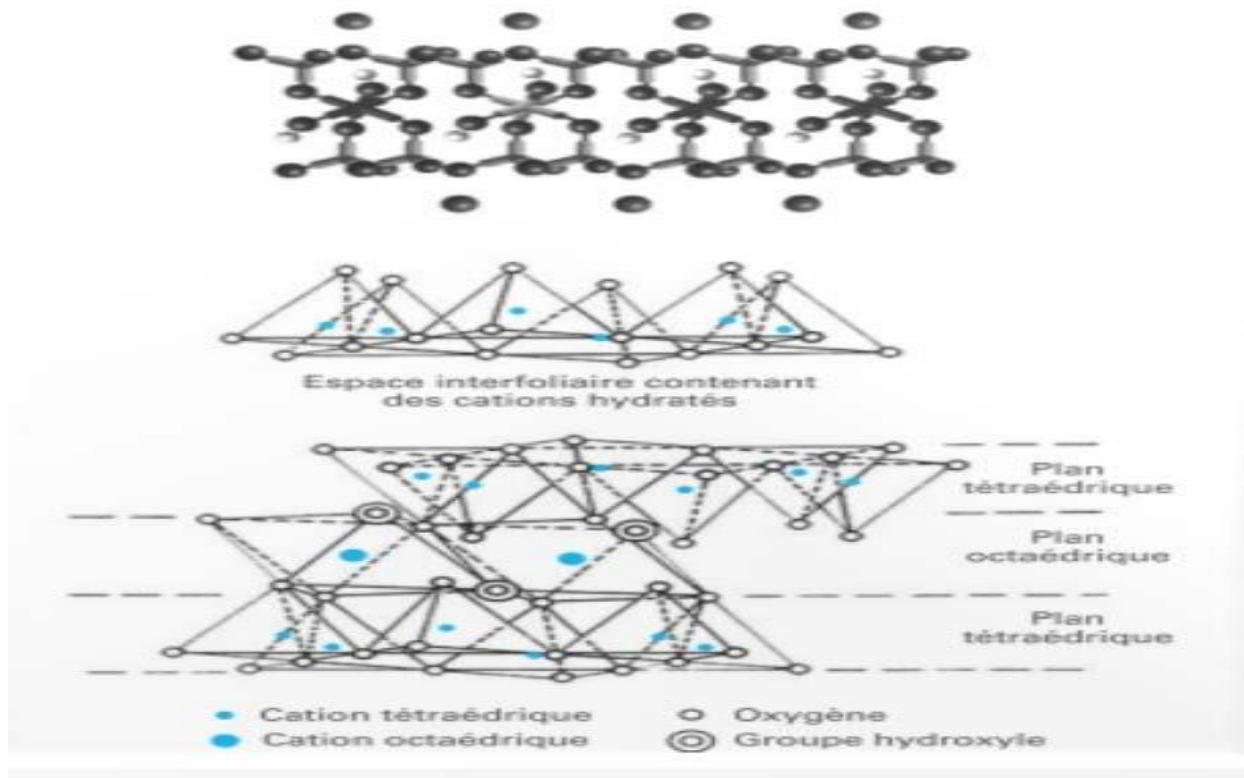


Figure I.5: Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [31].

I.8.3 Morphologie des nanaocomposites :

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites à base de Polymèreargile, il est possible d'obtenir principalement deux types de composites différents :

I.8.3.1 Les nanocomposites intercalés :

Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les

Chapitre I : Les polymères vieillissement, stabilisation et renforcement : application au polyéthylène haute densité.

feuillet d'argile provoquant une extension de l'espace inter foliaire. Une structure multicouche ordonnée est obtenue avec une alternance entre les couches de polymère et les couches inorganiques. L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20–30 Å [32].

1.8.3.2 Les nanocomposites exfoliés ou ramifiés :

Dans ce type de nanocomposite, les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersés dans la matrice polymère. Dans ce cas, le polymère sépare les couches d'argile de plus de 80–100 Å. C'est la structure la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée [33].

L'exfoliation est particulièrement intéressante car elle maximise l'interaction entre le polymère et l'argile rendant toute la surface des couches disponibles pour le polymère. Cela conduit à un changement important dans les propriétés mécaniques et physiques, raison pour laquelle les systèmes exfoliés sont préférés aux systèmes intercalés. La dispersion complète des nanocouches d'argile dans un polymère optimise le nombre d'éléments de renforcement disponibles pour l'application de forces externes et pour les déflexions de fissures. La combinaison de la grande surface spécifique de l'argile et la matrice de polymère permet de faciliter le transfert des contraintes à la phase de renforcement, ce qui induit l'amélioration des propriétés mécaniques (**Figure I.7**) [34].

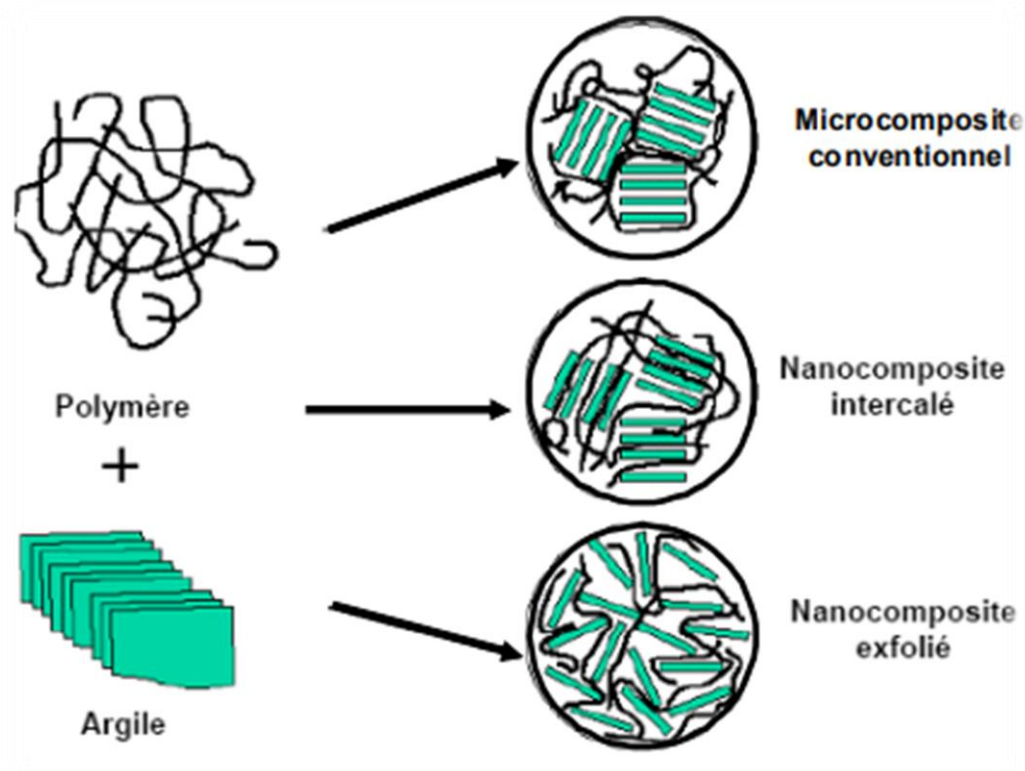


Figure I.6: Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposite.

I.8.4 modification de l'argile :

Les silicates, dans leur état naturel, sont hydrophiles et ne sont miscibles qu'avec des polymères hydrophiles tels que le poly(oxyde d'éthylène), le poly(vinyl alcool). Afin de les rendre miscibles avec d'autres polymères organophiles et améliorer leur compatibilité, et de la même manière permettre l'intercalation des chaînes de polymère à l'intérieur des galeries de l'argile, il est nécessaire de procéder à une réaction d'échange des contre ions compensateurs alcalins (Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des tensioactifs organiques cationiques et ce, en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. L'échange de ces cations va avoir pour conséquence l'augmentation de la distance séparant les feuillettes, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillettes et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles [35].

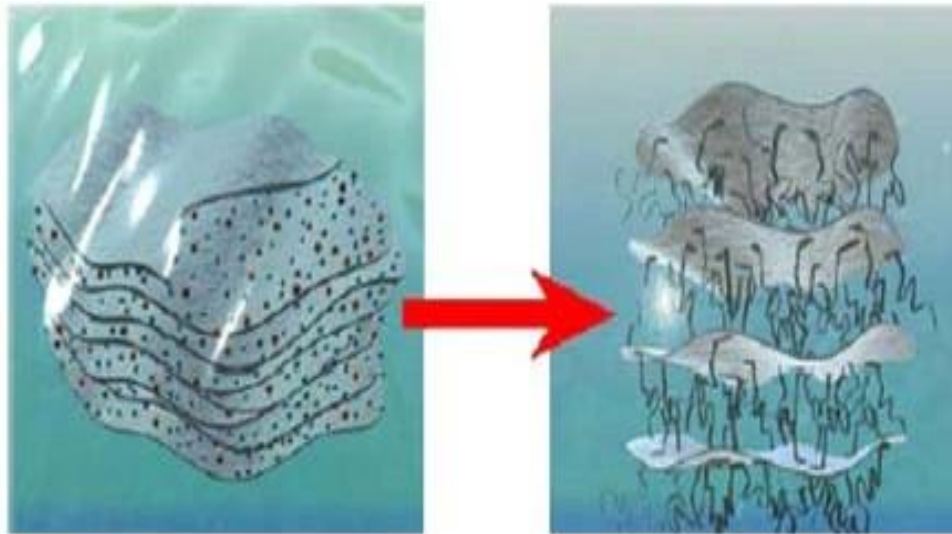


Figure I.7: Image schématique d'une réaction d'échange cationique [36].

1.9 Propriétés des nanocomposites polymères/argiles :

1.9.1 Propriétés thermiques :

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures [37].

1.9.2 Propriétés barrière :

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides. Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par Yano et al [38]. L'introduction de quelque pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau.

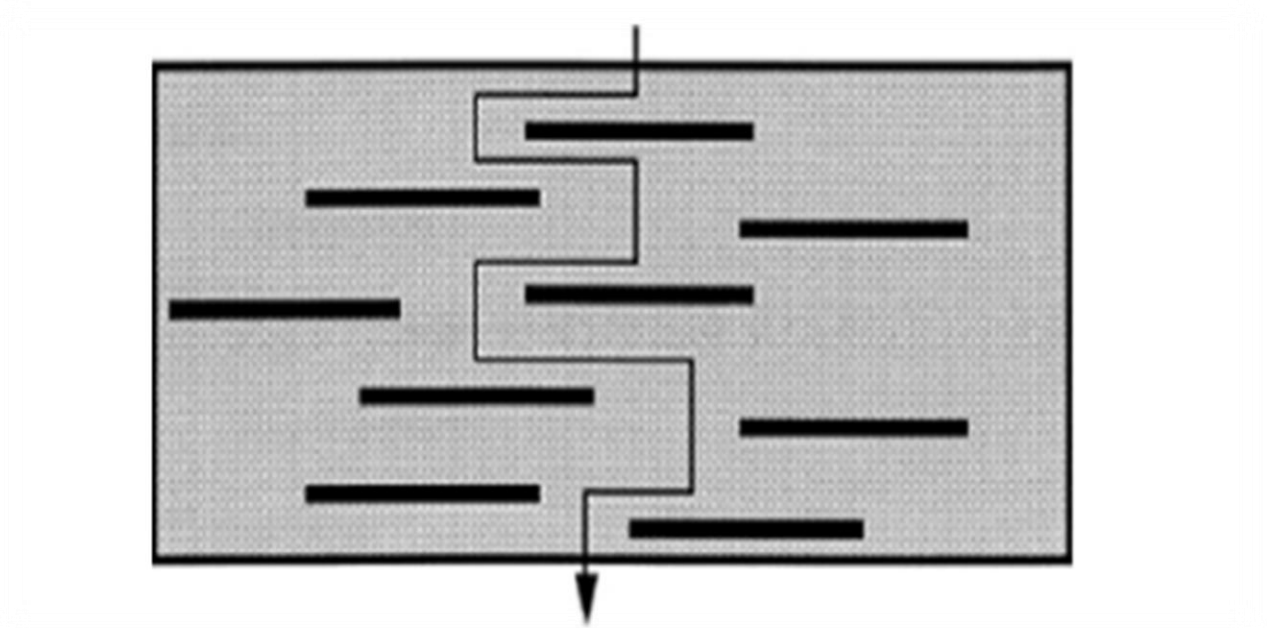


Figure 1.8: Modèle proposé pour le chemin tortueux de diffusion en zigzag dans un nanocomposite polymère-argile exfolié lorsqu'il est utilisé en tant que barrière contre les gaz.

**Chapitre II : Les caractéristiques de PEHD dans l'emballage alimentaire:
description, toxicité et modélisation**

Chapitre II : Les caractéristiques de PEHD dans l'emballage alimentaire: description, toxicité et modélisation

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

L'emballage représente le secteur d'application le plus important pour l'industrie des plastiques et représente 39,6% de la demande totale de matières plastiques en Europe1 (**figure II.1**).

Les statistiques actuelles montrent que les principaux utilisateurs de ces emballages sont l'agroalimentaire, très largement en tête (avec deux tiers du marché : 65%) devant les produits d'entretien, l'hygiène-santé-beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ 13%, 12% et 10% du marché [39].

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

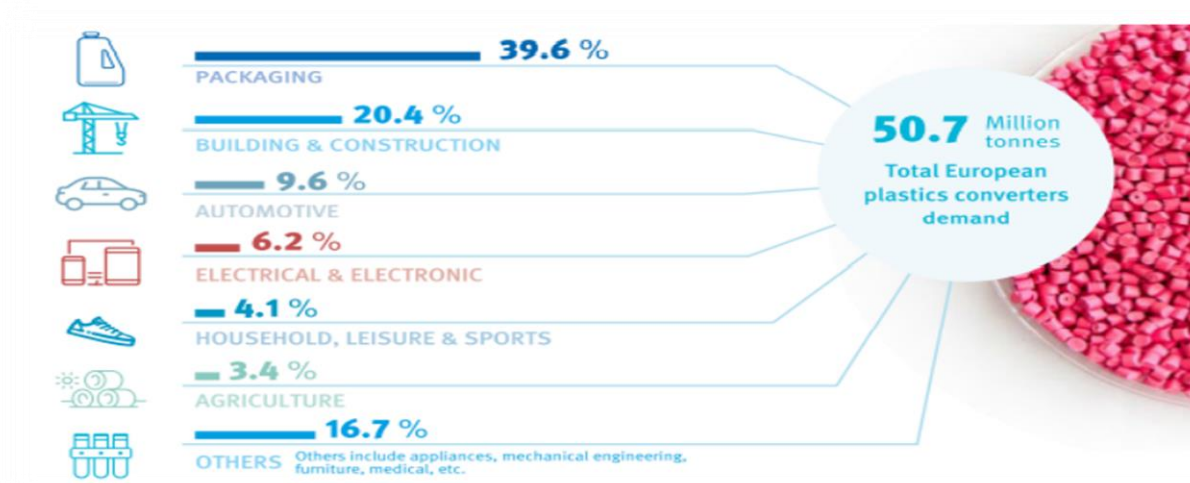


Figure II.1: Répartition de la demande européenne en plastique par secteur en 2019.

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets (industriels ou ménagers) de produits arrivés d'enfin de vie, qui permet de réintroduire certains de leurs matériaux dans la production de nouveaux Produits, qui augmentent d'année en année. Ainsi, les plastiques deviennent une source

de plus en plus importante de nouvelles matières premières et d'énergie, ce qui nécessite des circuits de collecte et de tri sélectif appropriés.

II.2. L'emballage alimentaire :

Souvent considéré comme l'élément indésirable associé à l'aliment, l'emballage en est pourtant l'allié indispensable et indissociable. Avant de communiquer, tracer, transporter, commercialiser, l'emballage a pour fonction primaire de protéger et de stabiliser l'aliment. Qu'il soit plastique (le plus important en volume produit), papier-carton (premier matériau en valeur), verre, bois, métal ou composite (mélange de plusieurs matériaux), l'emballage est mis en œuvre, le plus souvent, à la fin de la chaîne de production de l'aliment et fait partie intégrante des technologies de conservation de l'aliment [40].

Les aliments par leur nature sont périssables, et des procédés physiques et chimiques ou même microbiologiques sont mis en jeu pour permettre de les stabiliser et d'augmenter leur durée de vie. Même si l'emballage possède d'autres fonctions comme promouvoir le produit, offrir une certaine facilité d'ouverture ou améliorer l'appréciation du consommateur, son but principal est de contenir et préserver le produit conditionné.

En ce sens, il va donc contribuer fortement à la stabilité du produit au cours du stockage. L'emballage va contribuer à la conservation du produit en maintenant le plus longtemps possible sa qualité (organoleptique et sanitaire) en ralentissant ou supprimant les effets des mécanismes d'altération physico-chimiques ou microbiologiques.

Afin de prévenir la détérioration de la qualité de l'aliment, des emballages adéquats doivent être utilisés pour éviter une prise ou une perte en eau des aliments sensibles à l'eau, ou éviter le développement de microorganismes ou encore pour limiter les réactions d'oxydations par transferts d'oxygène pour les produits sensibles à l'oxygène comme les matières grasses ou encore éviter les pertes en composés volatils odorants qui modifieraient le profil aromatique et donc l'acceptabilité du produit.

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

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, les matériaux plastiques ont pris ces dernières années (**figure II.2**), une partie de plus en plus importante dans le marché. Le secteur de l'emballage représente en quantité 45,5% de l'utilisation de matières plastiques [41],

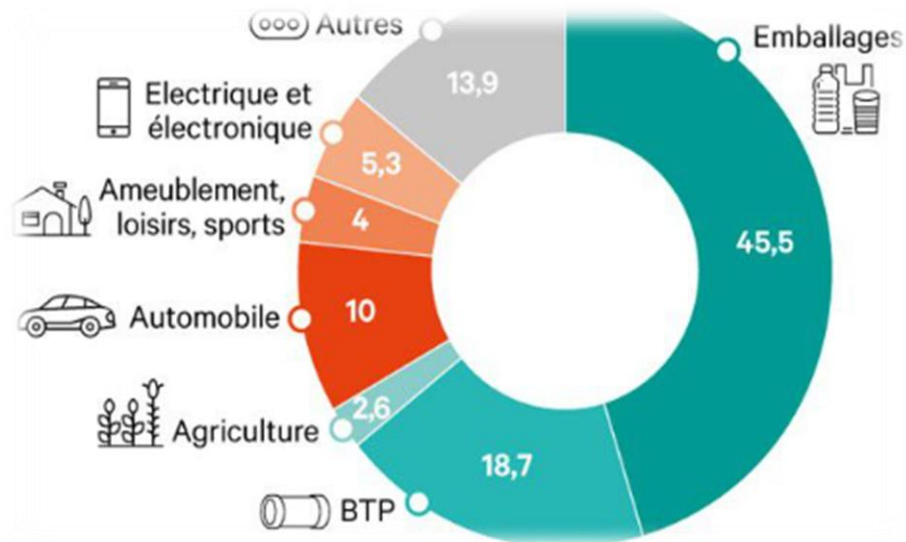


Figure II.2: La consommation de plastique par secteur, 2017, en France.

Les principaux polymères utilisés dans ce domaine sont [42] :

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

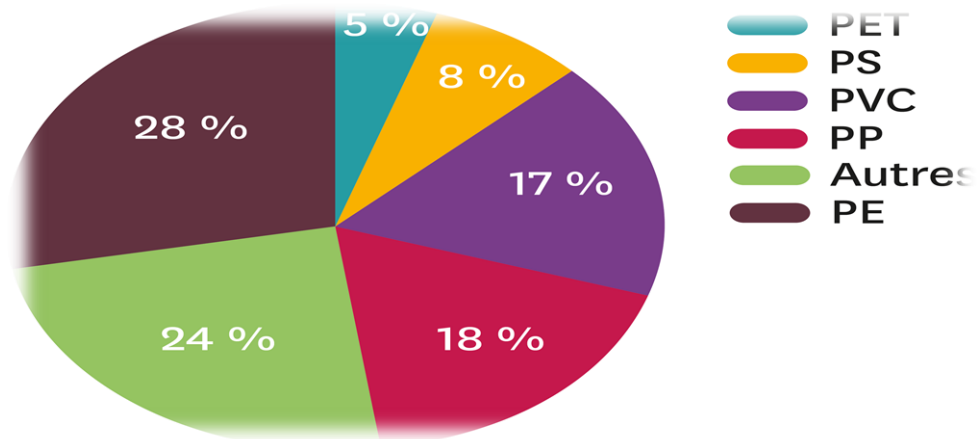


Figure II.3: Part, en quantités, des différents plastiques de base.

Pour ceux-ci nous avons choisis de nous focaliser plus spécifiquement sur le PE et le PS, qui représentent respectivement 28% et 8% des plastiques de base utilisés (**figure II.3**). Dans l'emballage en particulier, les Polyoléfinés (PE et PP) et les PS représentent 54% et 24% des matériaux plastiques utilisés.

II.2.2 Les additifs des matières plastiques :

La durée de vie des plastiques est limitée dans le temps. Ceux-ci subissent divers phénomènes de vieillissement qui peuvent être liés à des facteurs physiques ou chimiques tels que des sollicitations mécaniques, des agents chimiques ou la température. Pour éviter ce genre de phénomènes, faciliter la mise en œuvre ou donner des propriétés supplémentaires (brillance, couleur...), les matériaux plastiques sont complétés au cours de leur fabrication à l'aide de substance appelées additifs [43].

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

Tableau II.1: Principaux types d'additifs utilisés pour stabiliser les matériaux plastiques.

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

II.2.3 Les conséquences de la migration des additifs :

Lorsque l'additif est inerte, le contact du matériau polymère avec l'aliment ne cause aucun problème. Dans le cas contraire, des interactions entre le matériau en contact et l'aliment peuvent se produire. Les composants présents dans le matériau sont transportés (migrent) vers l'aliment et influencent ses qualités. Le transfert de masse (migration) du matériau de l'emballage vers l'aliment peut avoir des conséquences négatives et positives.

La migration de substances toxiques de l'emballage vers l'aliment présente un risque sérieux de sécurité de l'aliment [44].

De la même façon, la migration de substances particulières pourrait induire des détériorations sensorielles de l'aliment [45,46].

En revanche, la migration d'additifs particuliers vers les aliments tels que les antioxydants et les agents anti-microbiens, pourrait améliorer la durée de conservation du produit et en même temps minimaliser l'usage direct de ces additifs dans la fabrication de l'aliment [47,48].

Une meilleure compréhension de la migration dans les plastiques est donc importante non seulement pour parer aux dangers que peut générer une migration de produits toxiques mais aussi trouver des applications pratiques bénéfiques à ce phénomène tel que le contrôle de la libération de produits pharmaceutiques à travers les polymères [49].

II.3 Interactions emballage/aliment :

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière.

Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques [50].

Lorsqu'un produit est mis en contact avec un emballage, des transferts de molécules peuvent se produire :

- De l'emballage (additifs, monomères résiduels, produits de dégradation du polymère, etc.) vers le produit, c'est la migration.
- Du produit (arômes, tensioactifs, solvant, principe actif, etc.) vers le l'emballage, c'est le phénomène de sorption.
- Du produit vers le milieu extérieur, c'est la perméation.

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

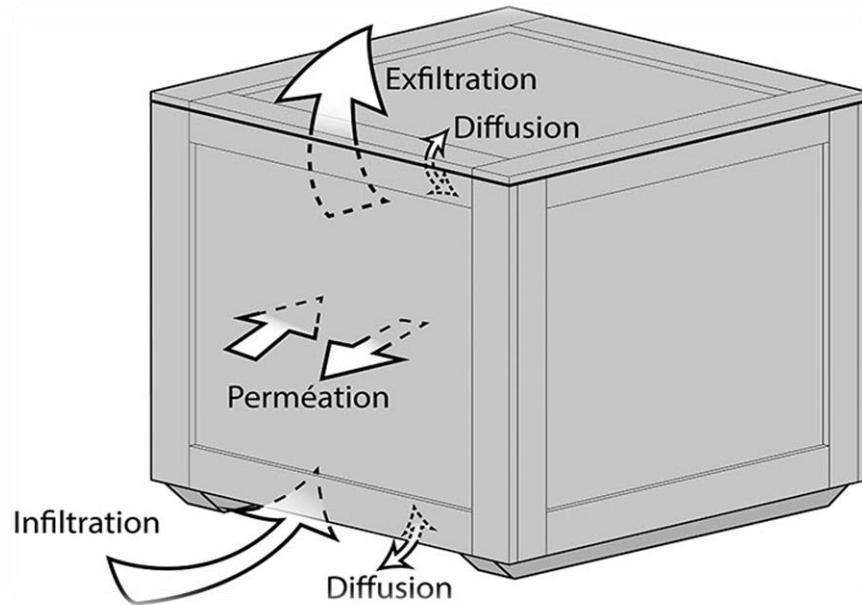


Figure II.4 : Transferts de matières emballage/aliment.

II.3.1 La sorption :

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la matrice.

Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de dispersion du diffusant dans un volume libre [39].

La quantité des molécules dissoutes dispersées dans la matrice du polymère à l'équilibre et leur mode de sorption, dans des conditions données, sont gouvernés par la thermodynamique du système polymère/pénétrant, en particulier par la nature et la force des interactions [46].

II.3.2 La migration :

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

En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas uniquement dans le sens de l'emballage vers le produit emballé mais également une adsorption voire même une absorption de certains composés des produits emballés à la surface. De plus, il est possible que les arômes ou les substances actives diffusent à travers la paroi de certains emballages. Il est important de distinguer la migration spécifique, qui concerne le transfert de composants identifiés et quantifiés, et la migration globale qui regroupe la totalité des composés de la paroi qui se sont immiscés dans le produit alimentaire. Il est difficile de définir la nature de tous les produits (nocive ou non toxique), leur nombre... etc [2].

II.3.3 La perméation :

La perméabilité aux gaz, aux vapeurs et aux liquides d'un film en matière plastique est un phénomène d'ordre physico-chimique qui comporte une absorption (par affinité ou par solubilité) des molécules de gaz, de vapeurs ou de liquides par les premières couches d'un film au contact, suivie d'une diffusion de ces molécules à l'intérieur de la matière, et enfin, d'une désorption au niveau de l'autre face du film [2].

II.4 Fondement sur la migration polymères/aliments :

La migration peut se décrire comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut s'engendrer pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment [51].

L'évolution de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrite en trois étapes vigoureusement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes [52] :

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

II.4.1 Migration à partir d'un polymère :

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \dots \dots \dots (II.1)[53]$$

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

II.4.2 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 le ratio entre la concentration en équilibre dans le polymère (C_p) et dans l'aliment (C_s), représenté par l'équation (II.2) :

$$K_p = \frac{C_p}{C_s} \dots \dots \dots (II.2)[53]$$

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 des arômes et du goût des aliments conditionnés [53].

II.4.3 La dispersion de la molécule diffusante :

Selon Lau et Wong [54] au-delà de l'interface du polymère, les molécules se dispersent dans l'aliment au hasard. Le fait de mélanger ou agiter le produit conditionné pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique.

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

II.5 Le coefficient de partage :

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

$$K_{P,F} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{F,\infty}} \cdot \frac{\rho_P}{\rho_F} \dots\dots\dots (II. 3)$$

Où : $C_{P,\infty}$ et $C_{F,\infty}$ sont respectivement les concentrations à l'équilibre du migrant dans le polymère et l'aliment à l'équilibre (en mg/Kg) et ρ_P et ρ_F sont les masses volumiques respectives du polymère et de l'aliment (en g/cm³). Cette formule, provient à partir du fait, qu'à l'équilibre ($t \rightarrow \infty$), le potentiel chimique de la substance migrante dans le polymère μ_P est égale au potentiel chimique du même composant dans l'aliment μ_F [55].

La **Figure II.5**: Illustre l'effet pratique de l'existence d'un partage entre le polymère et l'aliment [56]

- Le profil à $t=0$ est de type échelon car le contaminant (migrant) est dispersé de manière homogène dans la matrice du polymère;
- Le profil à $t>0$ montre une concentration décroissante du contaminant dans l'épaisseur du polymère en direction de l'aliment conduisant à une discontinuité à l'interface. Cette discontinuité traduit l'existence d'un partage dont la valeur du coefficient de partage $K_{P,F}$ est supérieure à l'unité ($K_{P,F} > 1$). Dans ce cas, le contaminant présente une affinité plus grande pour le polymère que pour l'aliment.
- L'étendue de la discontinuité à $t>0$ augmentera avec l'augmentation du coefficient de partage et vis-versa. Dans le cas particulier où $K_{P,F} = 1$, la discontinuité va complètement disparaître.

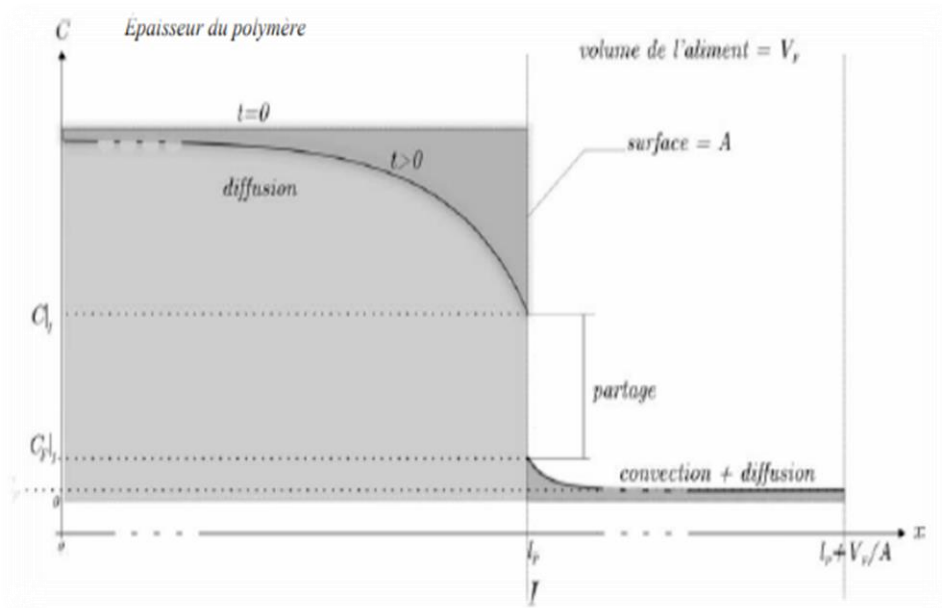


Figure II.5 : Profil de la concentration d'un migrant (contaminant) dans l'épaisseur [56].

Bien que l'effet de la distribution du migrant entre le polymère (l'emballage) et l'aliment (ou son simulant) est aussi important que le coefficient de diffusion, il n'existe néanmoins qu'un nombre limité de recherches expérimentales sur le coefficient de partage en particulier [57-58].

Ce nombre réduit de recherches est hélas insuffisant pour réaliser une étude statistique fiable pour pouvoir prédire la solubilité des monomères et additives dans les aliments. En plus, le développement de la théorie permettant de prédire la valeur du coefficient de partage initié par D. Krevelen [59] et J. Bicerano [60] ne donne pas jusqu'à présent, selon E. Helmroth et coll. [61], de résultats suffisamment fiables. Pour parer à ce manque, une estimation grossière du coefficient de partage, a été proposée par A. Baner. [58] qui en se basant sur les travaux expérimentaux déjà existants en particulier [62-65] a proposé une valeur de $K_{P,F} = 1$ pour les migrants avec une haute solubilité dans les aliments (ou ses simulant) et une valeur de $K_{P,F} = 1000$ pour les migrants ayant une faible solubilité.

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

L'attribution d'office de valeurs de 1 ou 1000 au coefficient de partage peut néanmoins conduire à des écarts importants, dans la prédiction de la migration finale. La Figure II.6 illustre

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

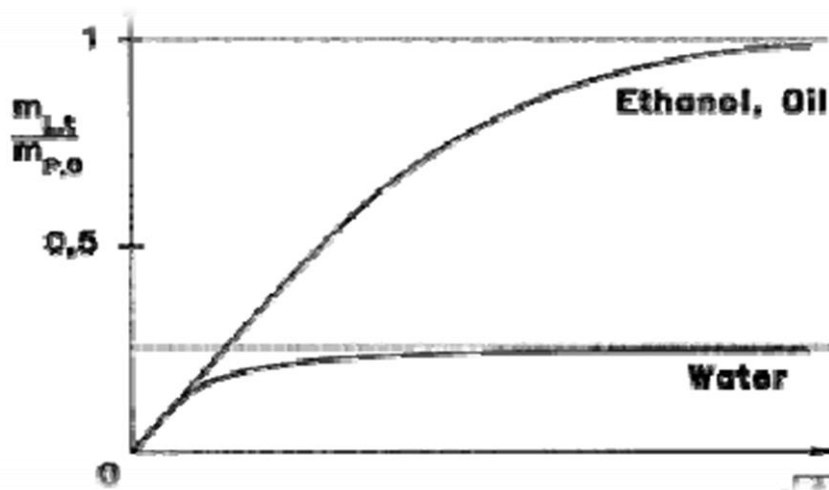


Figure II.6 : Effet du coefficient de partage ($K_{P,F}$) sur la migration dans l'eau ($K_{P,F}=1000$) et dans l'éthanol ($K_{P,F}=1$) et l'huile d'olive ($K_{P,F}=1$) pour un même coefficient de diffusion [63].

II.6 Les facteurs influençant la migration :

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage. Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère.

Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la migration [8].

II.6.1 La nature des constituants du polymère :

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition (monomères, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer.

Les additifs (stabilisants et adjuvants technologiques), utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé [66].

Chapitre II : Les caractéristiques de PEHD dans l'emballage alimentaire: description, toxicité et modélisation.

De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques telles que des impuretés des monomères, des produits de dégradation des additifs et des polluants du PET recyclé, peuvent être aussi présentes dans le polymère. Ces composés sont aussi d'éventuels migrants et beaucoup d'entre eux restent encore à identifier [66].

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules [67].

Le poids molaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse molaire augmente.

II.6.1.1 Poids molaire :

La diffusion est influencée par le poids molaire et le volume molaire des molécules : plus le poids molaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. Il a été montré que les esters à chaînes courtes (C8 à C12) diffusaient plus rapidement à travers un film de polychlorure de vinyle (PVC) que ceux à plus longues chaînes (C14 à C18) à 50°C [68]. De plus, les esters de méthyle diffusent plus rapidement que les esters d'éthyle dans les mêmes conditions, car l'encombrement stérique du groupe éthyle est plus important. Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau (II.2) ont été listées. D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids molaire supérieur à 1000 g/mol ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent pas un risque pour la santé humaine [69].

Tableau II.2: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur [67]

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

II.6.1.2 Polarité et hydrophobicité :

Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes les deux liées. La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par sa constante diélectrique. Pour exemple, la constante diélectrique de l'hexanoate d'éthyle est d'environ 4 alors qu'elle est d'environ 80 pour l'eau. Il est possible de classer les familles de composés d'arôme dans l'ordre de polarité décroissant suivant : acides, alcools, esters, éthers, aldéhydes, cétones, hydrocarbures aromatique, hydrocarbures aliphatiques insaturés et hydrocarbures aliphatiques saturés. Les composés sont plus facilement sorbes si la polarité ou la constante diélectrique (ϵ) du composé et du polymère sont proches [70]. Par exemple, la sorption du limonène ($\epsilon = 2,30$) dans un film de PE ($\epsilon = 2,26$) est donc plus importante que la sorption de l'hexanol ($\epsilon = 13,30$) dans ce même film

II.6.2 La nature et l'état du polymère :

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de la nature et de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfines et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA). Par contre, le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante [71].

I.6.2.1 Température de transition vitreuse (Tg) et volume libre :

La transition vitreuse est la phase au cours de laquelle le polymère amorphe passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. A cette phase correspond une température appelée température de transition vitreuse, dont l'abréviation est Tg.

Quand le polymère est refroidi en dessous de sa Tg, il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère est utilisé à une température supérieure à sa Tg, il est à l'état caoutchouteux, donc mou et flexible. Dans les polymères semi-cristallins (PP, PE, PET...), le volume libre est lié à la température de transition vitreuse (Tg) de la partie amorphe. En effet, le volume libre du PE augmente avec la Tg lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [72].

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du volume libre et de la Tg sur les transports dans les matériaux polymères. En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre [73].

La diffusivité change de façon importante au niveau de la Tg. La plastification, par l'eau par exemple, réduit la Tg et provoque une augmentation du volume libre ce qui entraîne une augmentation des transferts, inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la Tg et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts [74].

II.6.3 La cristallinité du polymère dans l'emballage :

La sorption et la diffusion ont lieu (presque) exclusivement dans les régions amorphes. Les zones cristallines agissent comme des volumes exclus du 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, elles augmentent la longueur du chemin effectif pour la diffusion et d'un autre coté elles semblent réduire la mobilité des chaînes de polymère dans la phase amorphe (parce que les terminaisons des chaînes sont piégées dans les lamelles cristallines environnantes) et ce qui entraîne donc une énergie d'activation de diffusion plus haute. D'une façon générale, la perméabilité, la diffusion et la sorption des gaz et des composés organiques volatils diminuent lorsque la cristallinité augmente [75].

II.6.4 Le milieu au contact :

En termes d'interaction, il existe une possibilité de pénétration du milieu de contact dans l'emballage polymérique en fonction de leurs affinités, par exemple les matières grasses dans les polyoléfines ou bien l'eau dans le PET[76]. Cette introduction des molécules dans l'ensemble des chaînes macromoléculaires entraîne une baisse de la température de transition vitreuse (Tg) du polymère et accélère la diffusion [39]. Une autre conséquence de la pénétration de solvant dans le polymère est le gonflement. Le gonflement endommage la structure interne du polymère ce qui implique que la sorption des autres constituants de l'aliment est facilitée [77].

II.6.5 La température :

Barrer [78] a été le premier à montrer que la diffusion de petites molécules dans les polymères caoutchouteux était un processus activé thermiquement. Un grand nombre de données dans la littérature suggère que les coefficients de transport dépendent de la température, à une pression donnée, via la loi d'Arrhenius sur une gamme étroite de températures :

$$DP(T) = D0 \exp(-E\alpha/RT) \dots\dots\dots (\text{II.4}) [77]$$

$$P(T) = P0 \exp\left(-\frac{EP}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{II.5}) [77]$$

$$S(T) = S0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{II.6}) [77]$$

Les termes exponentiels représentent les valeurs limites des différents coefficients de transport pour une agitation moléculaire infinie ($T \rightarrow \infty$). Ep représente l'énergie d'activation apparente pour le processus de perméation et est égale à la somme de Ea, l'énergie apparente d'activation du processus de diffusion, et ΔHs, l'enthalpie nécessaire à la dissolution d'une mole de perméant dans la matrice.

$$EP = Ea + \Delta Hs \dots\dots\dots (\text{II.7}) [77]$$

Cette enthalpie de sorption peut être exprimée comme suit :

$$\Delta Hs = \Delta Hcond + \Delta Hmix \dots\dots\dots (\text{II.8}) [77]$$

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

II.7 Diffusion dans les polymères finis :

II.7.1 Présentation du problème :

Soit une migration s'effectuant dans une seule direction, x , perpendiculaire à la surface d'un polymère fini. Soit D_p , le coefficient de diffusion du migrant à travers le polymère (**Figure II.7**). Dans le cas où D_p est constant, le terme convectif est nul et en absence de réaction chimique : l'équation (II.9) deviendra :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_P \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \dots \dots \dots (II.9)$$

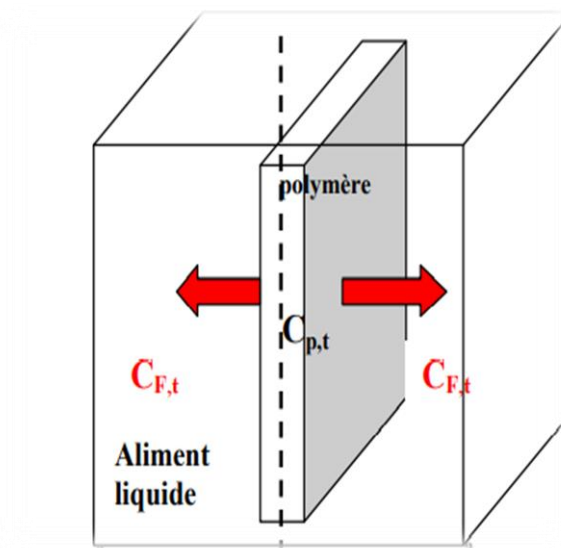


Figure II.7: Schématisation du phénomène de diffusion dans un polymère fini.

II.7.1 Conditions générales d'application du modèle :

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

1. Le matériau polymère(**P**) est monocouche et homogène. Il est en contact avec l'aliment (ou son simulant) sous forme d'un film ou d'une feuille finie d'épaisseur constante (d_p).
2. L'aliment en contact (ou son simulant) (**F**), présente un volume fini (V_F).
3. Le migrant est distribué homogènement dans le polymère (**P**).
4. Il n'y a aucune résistance de transfert de masse du migrant à la frontière entre le polymère (**P**) et l'aliment (ou son simulant) (**F**).

5. Il n'y a pas d'interaction entre le polymère (**P**) et l'aliment (ou son simulant) (**F**) et aucun gonflement du polymère (**P**) ne se produit par l'absorption de l'aliment (ou son simulant) (**F**) pendant la migration;
6. La distribution du migrant dans l'aliment (ou son simulant) (**F**) est homogène. Sa quantité dans le polymère (**P**) et dans l'aliment (ou son simulant) (**F**) est constante pendant la migration.
7. Il existe un partage à l'interface entre le polymère (**P**) et l'aliment (ou son simulant) (**F**).

La solution *d'équation (II.9)*, dans les conditions mentionnées ci-dessus, a été développée par J. Crank [80] pour un polymère en contact avec un aliment fini :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - \sum_{qn=1}^{\infty} \frac{2 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha)}{1 + \alpha + (\alpha \cdot q_n)^2} \cdot \exp\left(-\frac{q_n^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2}\right) \dots\dots\dots (II. 10)$$

Avec:

- $m_{F,t}$: Masse du migrant dans l'aliment (**F**) à un temps t ; (mg)
- $m_{F,\infty}$: Masse du migrant à l'équilibre dans la aliment ; (mg)
- D_p : Coefficient de diffusion du migrant dans le polymère (**P**) ; (cm²/s)
- t: Temps de migration ; (s)
- d_p : Epaisseur du polymère (**P**) ; (cm)
- q_n : Racine positive non nulle

Dans l'équation (10) : q_n et α et sont exprimés par :

$$tgq_n = -\alpha \cdot q_n \dots\dots\dots (II. 11)$$

$$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \cdot \frac{V_F}{V_P} \dots\dots\dots (II. 12)$$

$$K_{P,F} = \frac{C_{P,\infty}}{C_{F,\infty}} \cdot \frac{\rho_P}{\rho_F} \dots\dots\dots (II. 13)$$

Avec :

- $K_{P,F}$: Coefficient de partage du migrant entre le polymère(**P**)et l'aliment (ou son simulant) (**F**).
- $C_{P,\infty}$:Concentration à l'équilibre (t=∞) du migrant dans le polymère (**P**) ;(mg /kg).
- $C_{F,\infty}$: Concentration à l'équilibre (t=∞) du migrant dans l'aliment (ou son simulant) (**P**) ; (mg /kg).
- V_p :Volume du polymère (**P**) ; (cm³).
- V_F : Volume de l'aliment (**F**); (cm³).

- ρ_P :Masse volumique du polymère; (g/cm³).
- ρ_F :Masse volumique de l'aliment;(g/cm³).

A partir de bilan de masse, nous obtenons d'après O. Piringer [81] :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{p,0}} = \frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} \cdot \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) \dots\dots\dots (II. 14)$$

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

$$\frac{m_{F,t}}{m_{p,0}} = \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) \cdot \left[1 - \sum_{qn=1}^{\infty} \frac{2 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha)}{1 + \alpha + (\alpha \cdot q_n)^2} \cdot \exp\left(-\frac{q_n^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2}\right) \right] \dots\dots\dots (II. 15)$$

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

Cette équation peut être écrite d'après [82, 83] sous forme de densité de perte (masse perdue par unité de surface de polymère). Celle-ci sera :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = 0,1 \cdot C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot d_p \cdot \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha}\right) \cdot \left[1 - \sum_{qn=1}^{\infty} \frac{2 \cdot \alpha \cdot (1 + \alpha)}{1 + \alpha + (\alpha \cdot q_n)^2} \cdot \exp\left(-\frac{q_n^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2}\right) \right] \dots\dots\dots (II. 16)$$

Avec :

- $\frac{m_{F,t}}{A}$: Rapport correspondant à la Densité de Perte de Migrant ; (mg/dm²).
- $C_{p,0}$: Concentration initiale du migrant dans le film;(mg/Kg).

II.7.2 Cas ou le volume de l'aliment est très grand :

- Lorsque le volume de l'aliment est très grand ($V_F \gg V_p$). Cela signifie que le polymère, qui est fini, est en contact avec un aliment infini. Cela implique que la concentration du migrant dans l'aliment est égale à zéro.
- Mathématiquement cela signifie que V_F tend vers l'infinie ($V_F \rightarrow \infty$). Par conséquent, à partir de l'équation (13) relative au coefficient de partage, on obtient une valeur très grande de α . C'est-à-dire : $\alpha \gg 1$.
- Dans ces conditions, d'après [84-85], l'équation (10) plutôt complexe peut être simplifiée sous forme :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_p \cdot t}{4d_p^2}\right) \dots\dots\dots (\text{II. 17})$$

D'après M. Hamdani et coll. [84], l'équation (17) donne les mêmes résultats que l'équation (10) si le volume de l'aliment (V_F) dépasse **20 fois** le volume du polymère (V_P).

L'équation (17), selon M. Hamdani et coll. [84], peut-être d'avantage simplifiée dans deux cas de figures :

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

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2}\right) \dots\dots\dots (\text{II. 18})$$

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

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = \frac{2}{d_p} \sqrt{\frac{D_p \cdot t}{\pi}} \dots\dots\dots (\text{II. 19})$$

II.8 Le coefficient de diffusion :

La théorie la plus accordée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle concède la migration à la possibilité du migrant de trouver un trou voisin suffisamment grand à proximité pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, l'équation de prédiction du coefficient de diffusion basée sur cette théorie comporte plusieurs paramètres difficiles à prévoir ou à mesurer [86, 87]. C'est pour cette raison que l'on rencontre actuellement une relation semi-empirique utilisant le coefficient de diffusion en fonction de la masse molaire du migrant et de la température dans les applications pratiques. L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par contre, d'après les innombrables travaux en particulier celui de T. Naylor et coll. [88], est régit par une équation type Arrhenius.

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (\text{II. 20})$$

- D_0 : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température ; (cm²/s).
- E_a : Énergie d'activation de diffusion ; (J/mol).

- **R** : Constante du gaz ; (J/mol K).
- **T** : la température ; (**K**). Les valeurs de **D₀** et **E_a** peuvent être obtenues par extraction des données expérimentales

II.8.1 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 ses collaborateurs [89, 90, 91-92] 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 [93] et K. Hinrichs et coll. [94]. A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

$$D_p = 10^4 \cdot \exp \left(A'_p - 0.1351M^{\frac{2}{3}} + 0.003 - \frac{\tau + 10454}{T} \right) \dots\dots\dots (II.21)$$

Avec :

- **A'_p** et **τ** : Paramètres spécifiques pour chaque polymère. Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de **A'_p**.

Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le polyamide (**Tableau II.2**). Les valeurs de **A'_p** ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir compte de l'effets de la température sur le polymère, le paramètre **τ** (**Tableau II.3**) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [92-95].

Tableau II.3: Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères [95]

<i>Le polymère</i>	A'_p	τ (K)
Polyéthylène basse densité et très basse densité; PEBD, PEBDL	11,5	0
Polyéthylène haute densité; PEHD	14,5	1577
Polypropylène; PP	13,1	1577
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.8.2 Approche déterministe

W. Limm et H. Hollifield [96] ont proposé une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfines. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(\alpha' M^{\frac{1}{2}} - \frac{KM^{\frac{3}{2}}}{T}\right) \dots \dots \dots (II.22)$$

Avec :

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

- **T** : La température; (K)
- **D₀, α'** et **K** : paramètres d'ajustement.

Les paramètres D₀, α' et K sont spécifiques pour chaque polymère (**Tableau II. 4**). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs [97]. Ce modèle a été testé pour un large nombre [98] de coefficients de diffusions trouvés dans la littérature. En général, il donne une prédiction variante entre approximativement 2 fois plus faible et 8 fois plus grande, avec un extrême de 4 fois plus faible et 37 fois plus haut que les valeurs expérimentales [99].

Tableau II.1: Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines [93]

<i>Le polymère</i>	<i>Ln D₀</i>	<i>α'</i>	<i>K</i>
PP	-2,10	0,597	1335,7
PEHD	+0,90	0,819	1760,7
PEBD	-4,16	0,555	1140,5

II.8.3 Approche stochastique :

C'est un modèle isotherme (à T=23°C) proposé par E. Helmroth et coll. [100] à trois paramètres M₀, 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 :

Avec :

$$D_p = a \cdot \exp\left(-\left(\frac{M}{M_0}\right)^b\right) \dots\dots\dots (II. 23)$$

- **M** : Masse molaire, (g/mol)
- **M₀** : Une valeur de référence de 1g/mol
- **a et b** : Paramètres spécifiques pour chaque polymère et température.

Les paramètres a et b et la probabilité de distribution du coefficient de diffusion sont dérivés à partir des données expérimentaux des valeurs des coefficients de diffusion dans les polyoléfinés à la température ambiante de 23°C [101,102].

II.9 Physique de la migration :

II.9.1 simulant de l'aliment :

Dans la pratique, il est parfois difficile de suivre l'évolution de la migration dans un aliment réel. Pour pouvoir faciliter à l'expérimentateur le suivi et l'étude de la migration dans les expériences pratiques, la directive 85/572/EEC [103] de la commission européenne définit quatre simulants des aliments (Tableau II.3). Ils sont appelés : le simulant A, le simulant B, le simulant C et le simulant D.

Ces simulants remplacent dans les expérimentations pratiques respectivement: Les aliments aqueux ($\text{pH} > 4$), les aliments acides ($\text{pH} < 4$) les aliments alcoolisés et les aliments gras.

Le **tableau II.5** illustre la constitution des différents simulants et donne quelques exemples d'aliments remplacés.

Tableau II.5: Simulants des aliments utilisés en accord avec la directive 85/572/CEE [103]

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

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

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments. Depuis le 17 octobre 2004, L'aptitude des matériaux à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement **CE N°1935/2004**. L'article 3 de cette réglementation impose un principe d'inertie pour tous les matériaux destinés à entrer en contact avec les aliments. Les matériaux et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne puissent pas :

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

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

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

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

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

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

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

II.10.1 Directive 2002/72/CE

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

Il est possible d'inclure de nouveaux constituants dans les listes positives. Pour obtenir cette autorisation, il est nécessaire de fournir les principales dispositions fixées par les instances scientifiques agréées : les données physico-chimiques ainsi que des données toxicologiques dans l'usage prévu permettant d'évaluer les risques pour la santé humaine.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- ***La restriction (R) :***

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

- Directive 82/711/CE (modifiée par les directives 93/8/CEE puis 97/48/CE) : Établit les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être réalisés (temps de contact et température). Dans les cas de l'eau embouteillée en PET, pour laquelle le temps de contact réel est supérieur à 24h, le test de migration doit être réalisé pendant 10 jours à 40°C.
- Directive 97/48/CE qui a modifié la directive 82/711/CE : précise que les essais de migration doivent toujours être réalisés selon les conditions de contact correspondantes au pire cas prévu pour les matériaux soumis à étude. Cette directive définit comment réaliser des essais de substitution et alternatifs, quand l'essai de migration n'est pas réalisable pour des raisons techniques liées à la méthode d'analyse.

II.10.2 Directive 85/572/CEE

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

II.10.3 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-Intention Ally 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 matière 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, cancérigènes ou toxiques pour la reproduction. L'utilisation de nanoparticules pour la fabrication des matières plastiques et les risques toxicologiques associés doivent être évalués au cas par cas.

Ces nanoparticules artificielles ne sont pas englobées dans ce règlement. En ce qui concerne, la liste de substances approuvées et les conditions d'essai de migration pour la conformité des matériaux plastiques :

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

II.10.4 Règlement (CE) N o 282/2008 relatif aux matériaux et aux objets en matière plastique recyclée destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires :

Synthèse : Les déchets plastiques peuvent être contaminés par des substances liées à leur utilisation antérieure ou par contact avec des matières plastiques non alimentaires. Pour contrôler la sécurité du produit final, il est donc nécessaire d'établir un procédé adapté visant à éliminer les contaminations éventuelles.

Quel est l'objet de ce règlement ? Le présent règlement définit les mesures spécifiques applicables aux matériaux et objets en plastique recyclé, et complète **le règlement (CE) N o 1935/2004** concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

Points Clés : Ce règlement couvre l'utilisation des matériaux et objets en plastique recyclé qui entrent directement en contact avec les denrées alimentaires. Il ne s'applique pas aux chutes de production, ni aux polymères décomposés chimiquement en monomères, les privant notamment de leur plasticité. Les matériaux et objets couverts par cet acte sont également soumis au **règlement (UE) N o 10/2011** concernant les matériaux en matière plastique destinés à l'emballage des denrées alimentaires. Le plastique recyclé utilisé dans la fabrication des matériaux et objets couverts par le présent règlement doit être issu d'un procédé de recyclage autorisé et appliqué conformément aux règles énoncées à l'annexe au **règlement (CE) No 2023/2006** relatif aux bonnes pratiques sur les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Pour être autorisé, un procédé de recyclage doit satisfaire aux conditions suivantes :

- La matière première doit faire l'objet d'un contrôle de la qualité ; La matière première doit provenir de matériaux et d'objets en plastique fabriqués conformément à la législation de

l'UE sur les matériaux et objets en plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires ;

- Le procédé doit garantir qu'il n'existe aucun risque de contamination ou que celui-ci ne présente aucun risque pour la santé humaine ;
- Les objets finis ne doivent pas diffuser leurs composants dans les denrées alimentaires en une quantité susceptible de présenter un danger pour la santé humaine ou d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées ou une altération de leur apparence, texture ou arôme.

La Commission européenne (CE) tient un registre public des procédés de recyclage autorisés ainsi qu'un registre des sites de recyclage dans l'UE et les pays tiers. La déclaration volontaire du contenu recyclé des matériaux et objets en plastique recyclé obéit aux règles établies par **la norme ISO 14021 :1999**. Outre le respect des exigences prévues par le règlement (UE) N o 10/2011, la déclaration de conformité certifie que :

- Un procédé de recyclage autorisé a été employé et doit indiquer le numéro d'enregistrement CE,
- La matière première plastique, le procédé de recyclage et le plastique recyclé sont conformes aux spécifications pour lesquelles l'autorisation a été accordée,
- Un système d'assurance qualité est en place [19].

II.11 Caractérisations de la spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible :

C'est une méthode directe qui est basée sur la mesure de l'absorbance des échantillons par un spectrophotomètre. Cette absorption correspond à une transition de type $\Pi \rightarrow \Pi^*$ notamment des doubles liaisons comme les noyaux aromatiques de la chlorophylle. La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

II.11.1 Domaine spectral :

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

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

II.11.2 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 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 [104].

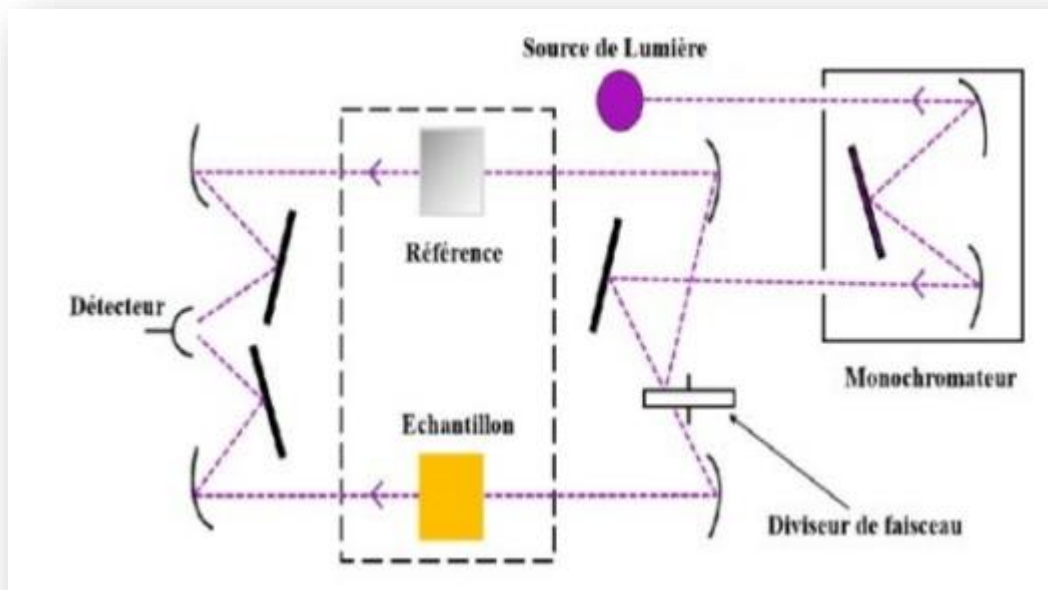


Figure II.8: Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible [104].

CHAPITRE III: ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III: ETUDE EXPERIMENTALE

Dans cette partie, on étudiera la migration d'un additif de la classe des antioxydants primaires de type phénolique (Irganox 1076) dans les nanocomposites à base de PEHD et PEHD recyclé. Le polyéthylène haute densité recyclé et non recyclé objet de l'étude est au préalable traité en lui incorporant une nanocharge, qui est la Cloisite 15A, à hauteur de 3% en masse. L'effet des cycles de recyclage sur la vitesse de migration d'un diffusant de la classe des antioxydants primaires de type phénolique (Irganox 1076). Ce dernier présente un seuil de toxicité égale à 6mg/kg de nourriture. L'aliment objet de l'étude est le simulant D correspondant à l'éthanol 95% volumique. Les matériaux utilisés à base de PEHD, d'Irganox 1076 et de la Cloisite 15A ont été préparés par extrusion puis caractérisés par UV-Visible. La migration du stabilisant incorporé sera par la suite suivie dans différentes conditions de températures et de temps. On terminera l'étude par la détermination des lois cinétiques de diffusion gouvernant la migration.

III.1.LES PRODUITS UTILISES :

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^{-3} (ASTM D 1505)

→ Son indice de fluidité, il est de $0,05 \text{ g } 10 \text{ mn}^{-1}$ (190°C , 2,16 Kg) : ISO1133

III.1.1.2. L'irganox 1076 :

Irganox 1076, utilisé dans notre travail est fabriqué par Ciba, un antioxydant phénolique à empêchement stérique, dont la structure chimique est illustrée ci-dessous (**fig.III.1**). Il est très efficace, non décolorant stabilisateur pour des substrats organiques tels que des matières plastiques, des fibres synthétiques, des élastomères, des adhésifs, des cires, des huiles et graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante. 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 [105].

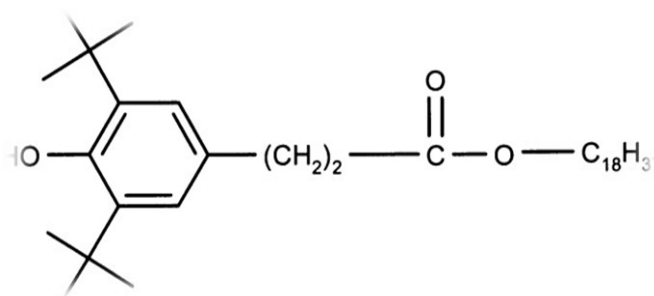


Figure III.1: Structure chimique de l'Irganox 1076.

Les principales propriétés de l'Irganox 1076 sont données ci-dessous :

- ❖ **Formule empirique:** C₃₅H₆₂O₃
- ❖ **Nom chimique:** -3-(3,5-di-tert-butyle-4-hydroxyphényl) propionate d'octadecyle
- ❖ **Masse molaire:** 530 g/mol
- ❖ **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 (DIN51584)
 - **Inflammabilité:** pas facilement inflammable
 - **Pression de vapeur:** 26,6 Pa (250°C)
 - **Densité:** 1,02 g cm⁻³(25°C)
 - **Densité relative:** 1,012 (Ligne directrice 109 de l'OCDE)
 - **Solubilité dans l'eau:** pratiquement insoluble
 - **Coefficient de partage-octanol/eau (logKow):** >6 (20-25 °C)
 - **Auto-inflammabilité:** non auto-inflammable

- **Décomposition thermique:** >350 °C

❖ Etude toxicologiques (Toxicité aiguë)

- **DL 50 rat (par voie orale):** >5,000mgkg⁻¹
- **CL 50 rat (par inhalation):** >1,800mgm⁻³ pendant 4 h (Ligne directrice 403 de l'OCDE)
- **DL50 la pin (par voie cutanée):** >2,000mg kg⁻¹

❖ Etude écologiques

▪ Evaluation de la toxicité aquatique

Les études de toxicité en vers le milieu aquatiques sont à ce jour incomplètes, particulièrement l'exposition chronique. Les travaux réalisés, hormis ceux présentés par le fabricant, sont rares.

Le fabricant prétend, sans donner de preuves, que cet additif « avec de forte probabilités » n'est pas nocif pour les organismes aquatiques et ne présente pas d'effet toxique pour les concentrations voisines de sa solubilité dans l'eau située à hauteur de 10 ppm correspondant à 10 mg Kg⁻¹ ou 0,01% w/w.

Les informations que nous avons pu recueillir sur la toxicité de notre antioxydant sur cet environnement, qui sont à ce jour incomplètes, sont présentées ci-dessous:

- **Toxicité vis-à-vis des poissons:** CL50(96h) > 100 mg l⁻¹, Poissons
- **Invertébrés aquatiques:** CE50 > 100 mg l⁻¹, Daphnia magna
- **Plantes aquatique(s):** CE50(72 h) > 30 mg l⁻¹, Scenedesmus sp
- **Microorganismes/Effet sur la boue activée:** CE50(3h) >100 mg l⁻¹, 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.

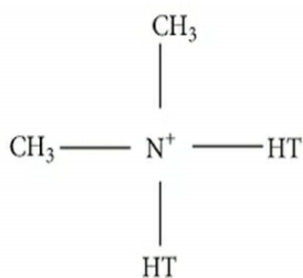
III.1.1.3.La Cloisite15A :

La Cloisite 15A (C15A) est une montmorillonite organophile produite par Neutrino Nanovation (Iran).

Les caractéristiques de la C15A sont données dans le tableau III.1 et la structure de l'ion modifiant est schématisée sur la figure III.2.

Tableau III.1: Caractéristiques de la C15A

La Cloisite	Modifiant organique	Concentration du modifiant	Humidité	Perte au feu (%massique)
C15A	Diméthyl, tallow dihydrogéné, ammonium quaternaire	125 meq 100 g ⁻¹ d'argile	< 2%	43



Où T le tallow, étant (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) **Anion: Chlore**

Figure III.2: Structure de l'ion modifiant de la Cloisite 15A.

III. 2. Méthodes expérimentales :

III. 2.1. Extrusion :

La préparation des différentes formulations a nécessité l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis. L'extrudeuse utilisée est de marque (**DSM Xplore Netherlands**) (**figure III.3**), dont la température est maintenue à 210°C, avec une vitesse de rotation de 80 tr/mn et un temps de séjour de 7 mn.



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

III.2.2. Préparation du PEHD récupéré :

Dans une première étape, des granulés de PEHD vierge (noté R000) ont été extrudés par soufflage-gonflage (extrudeuse de marque TECOMEX K75B/30D, sur un profil de températures 150- 170-180-185°C et 190°C pour la filière). Dans une seconde étape, les films extrudés ont été lavés, séchés à température ambiante et découpés en petits flocons puis ré-extrudés dans un micro-compounder. L'extrudât obtenu est broyé en petits flocons. Le matériau préparé (le PEHD récupéré) est noté R000r (voir la **figure III.4**).

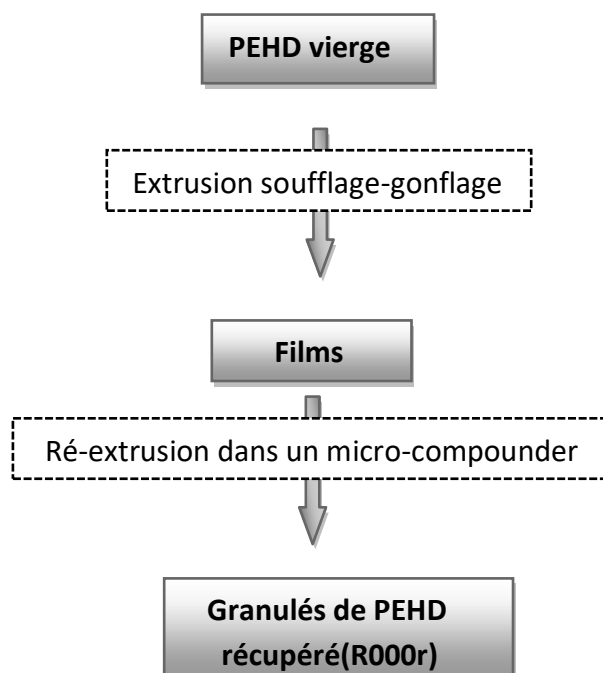


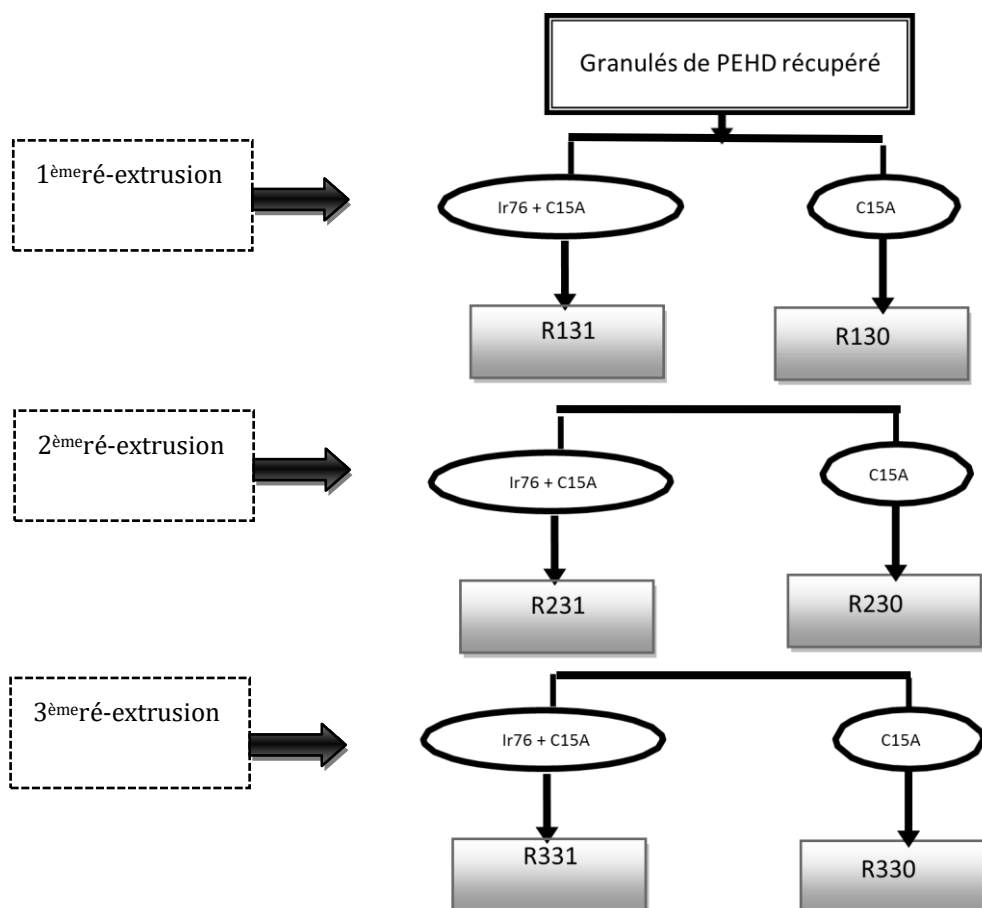
Figure III.4: Représentation du procédé de préparation du PEHD récupéré (R000r).

III.2.3 Recyclage de PEHD et élaboration des différentes formulations :

Le PEHD récupéré, noté R000r, a subi successivement trois cycles de recyclage. Au terme de chaque cycle, deux formulations différentes ont été ainsi préparées (voir la figure III.5). Il s'agit, du PEHD chargé à 3% en C15A, du PEHD chargé à 3% et stabilisé à 1% en Ir-76.

En outre des formulations à base de granulés de PEHD neutre commercial (Sabic) ont été aussi préparées à savoir, le PEHD vierge chargé avec 3% de C15A et le PEHD vierge chargé avec 3% de C15A et stabilisé avec 1% d'Ir-76 (**Tableau III.2**)

De plus, dans le but d'étalonnage, des formulations chargées à 3% en C15A et contenant respectivement 2500mg/kg, 5000mg/kg et 7500mg/kg des stabilisants ont été préparées pour les PEHD recyclés et non recyclés.



- **c15A :** Ajout de 3% de Cloisite 15A
- **Ir76 + c15A:** Ajout de 1% d'Irganox 1076 et 3% de Cloisite 15A

Figure III.5: Représentation du procédé de préparation des formulations recyclées à partir du PEHD récupéré (R000r), de la Cloisite 15A (C15A) et de L'Irganox 1076 (Ir-76).

Tableau III.2: Composition et notation des différentes formulations

Formulation	% PEHD^(*)	C15A (%massique)	Ir-76 (%massique)
Zéro cycle (R031)	96 ₍₀₎	3	1
Un cycle (R131)	96 ₍₁₎	3	1
Deux cycles (R231)	96 ₍₂₎	3	1
Trois cycles (R331)	96 ₍₃₎	3	1

III.2.4. Préparation des films :

Pour pouvoir caractériser les différents matériaux formulés, des films d'une épaisseur avoisinant 120µm sont préparés dans une presse à plateaux chauffants de marque Darragon , en portant le matériau broyé entre deux plaques métalliques, de dimension de 30x30 cm² muni de feuilles de téflon à 200°C pendant deux minutes et à une pression de 50 bar.

III.3. Techniques de caractérisation :

III.3.1. La spectroscopie UV-visible :

Les spectres UV-visible des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Uv-Visible «EVOLUTION 600» entre 200 à 400 nm. (**Figure III.6**)

Les conditions d'analyses sont :

- Mode : Absorbance
- Etendue : 200-400 nm
- Pas : 1 nm
- Vitesse : 240 nm/min



Figure III.6: Spectroscopie UV-visible.

III.4.Mode opératoire :

Des films des quarte formulations stabilisés à savoir ; le R031 , le R131 , le R231 et le R331 d'une épaisseur 0,012 cm sont découpés d'une dimension de 3 cm en longueur et 0,8 cm en largeur chacun.

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

Les erlenmeyer sont par la suite introduit dans trois étuves (**fig.III.7**) réglées respectivement à 40°C, 60°C et 79°C.

Les films sont ensuite analysés individuellement par un spectromètre UV-visible muni d'un logiciel de traitement (VISIONpro) selon les conditions opératoires suivantes :

Mode d'analyse : (absorbance) ; Vitesse de balayage : (240nm/min) ; Résolution : 1nm ; étendue : (200-400 nm).

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



Figure III.7: L'étuve de migration.

III.5. Résultats et discussions :

III.5.1. Courbe d'étalonnage:

L'étude quantitative de la concentration du stabilisant est rendu possible grâce au suivi de l'absorbance de sa bande spécifique située à 275nm comme le montre, par exemple, (**Figure III.8**) illustrant l'évolution de la bande spécifique de l'Irganox 1076, localisée à 275 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV dans les films non recyclés.

Comme le montre les **figures (III. [9-12])** les absorbances à 275 nm évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 1% massique (de 0 mg/kg à 10000 mg/kg) en additif dans les films recyclés et non recyclés.

Le résultat final obtenu est alors :

Film non recyclé : Conc = 103,5. Abs_{275nm} – 50,99 (III.9)

Film avec un cycle de recyclage: Conc = 92,49. Abs_{275nm} – 32,67 (III.10)

Film avec deux cycles de recyclage: Conc = 111,4. Abs_{275nm} – 74,75 (III.11)

Film avec trois cycle de recyclage: Conc =103,8. Abs_{275nm} – 50,51 (III.12)

Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous :

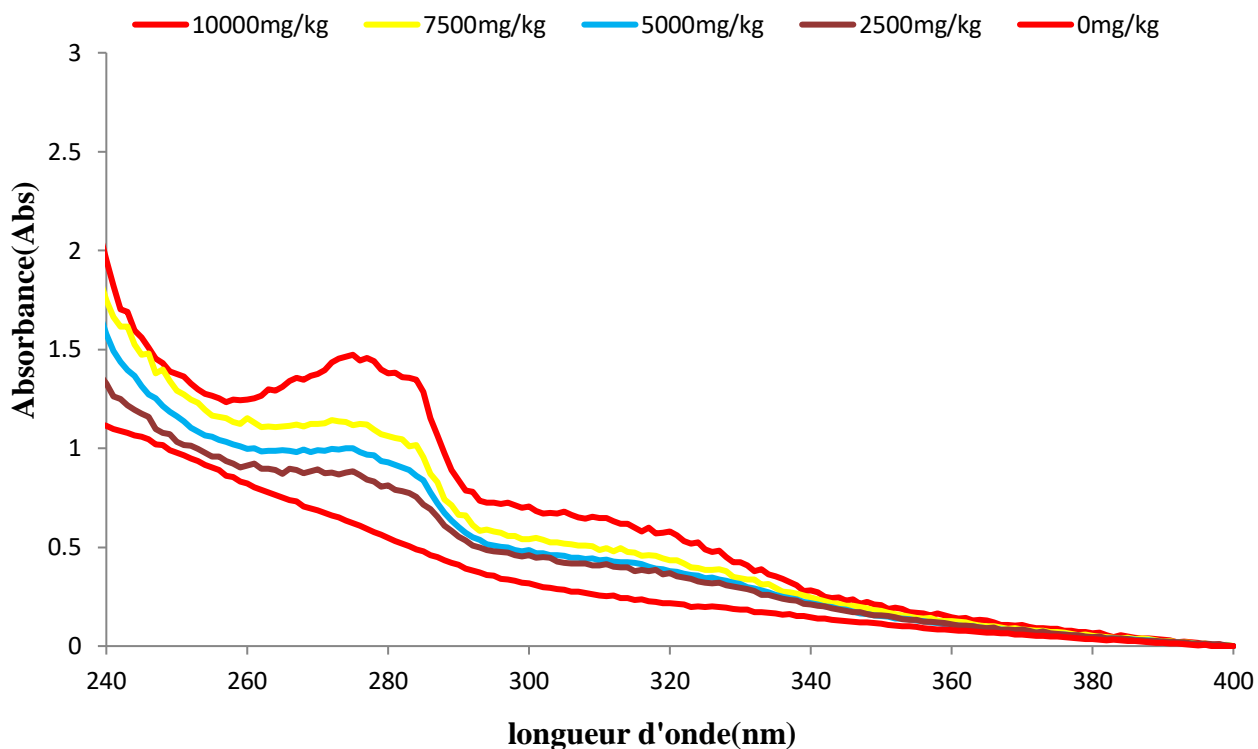


Figure III.8: Evolution de la bande spécifique de l'Irganox 1076, localisée à 275 nm, dans les films PEHD-3% C15A stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg (0% à 1%), analysé par UV.

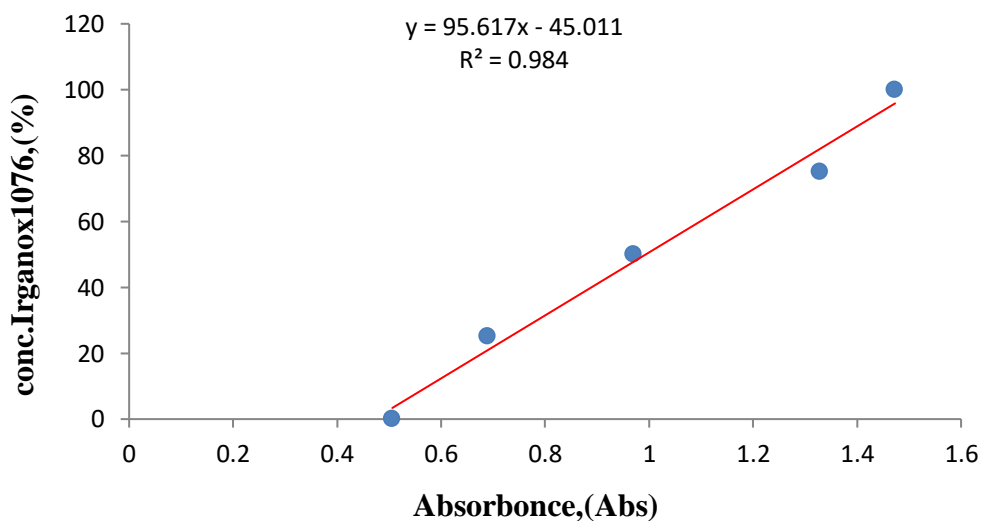


Figure III.9: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1076 dans les films en PEHD/C15A à 3% non recyclés pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV (pic à 275 nm).

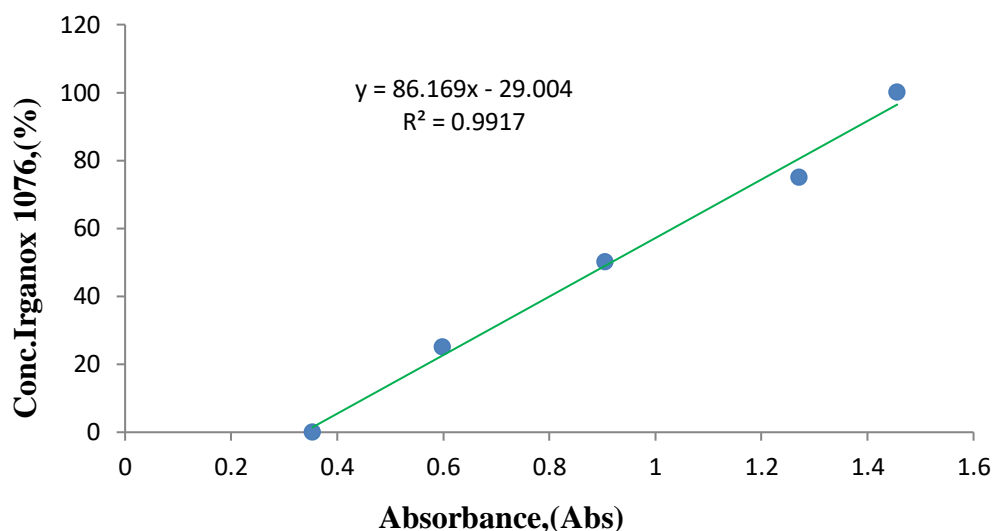


Figure III.10: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1076 dans les films en PEHD/C15A à 3% après un cycle de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV (pic à 275 nm).

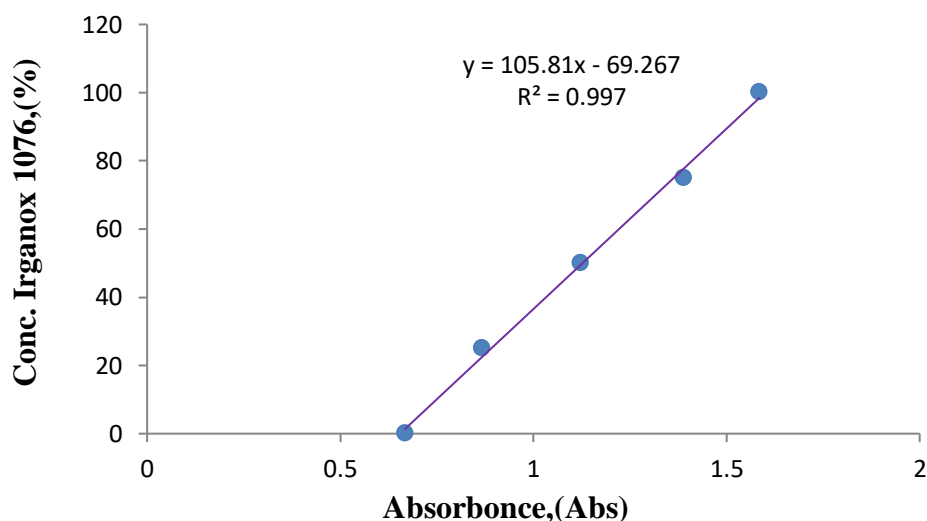


Figure III.11: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1076 dans les films en PEHD/C15A à 3% après deux cycles de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV (pic à 275 nm).

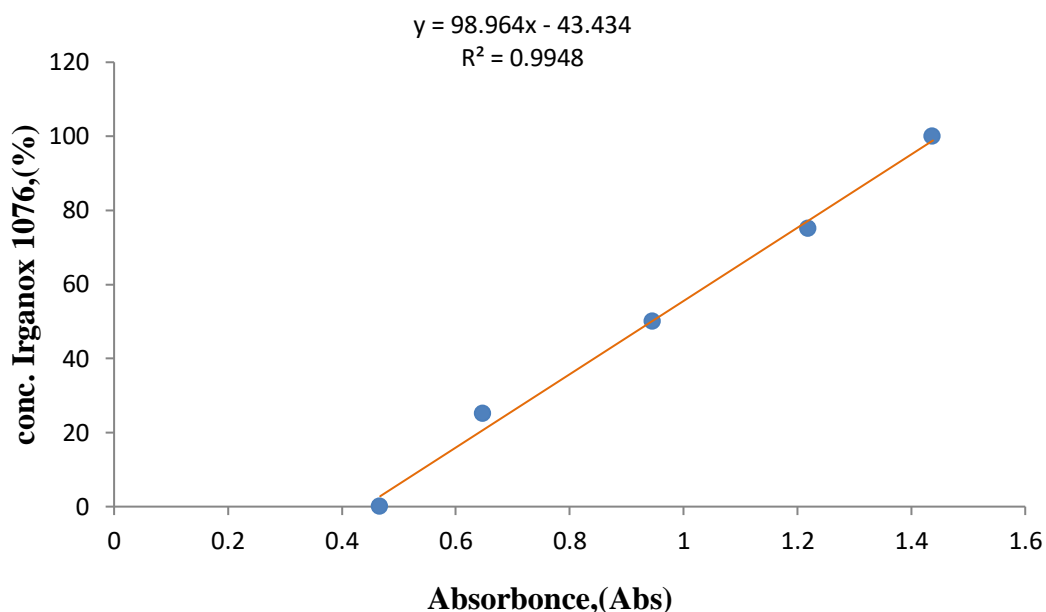


Figure III.12: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1076 dans les films en PEHD/C15A à 3% après trois cycles de recyclage pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV (pic à 275 nm).

III.5.2. Etude de la migration:

Les expériences de la migration ont été effectuées en faisant varier trois paramètres :

- la température : de 40°C à 79°C ;
- le temps : de 0 heures à 240 heures ;
- le nombre de cycles de recyclage : de 0 à 3 cycles.

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

III.5.3. La modélisation de la migration:

L'application du modèle diffusionnel, exprimé par l'équation (III.1), à ces résultats a nécessité l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par Mr. A. KERKOUR [106]. Le programme réalisé permet de déterminer la valeur expérimentale optimal du coefficient de diffusion ainsi que du profil de diffusion optimal à partir des concentrations expérimentales suivant la méthode de régression non-linéaire de Leven berg-Marquardt [107, 108]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum. Le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant χ^2 calculé à partir de l'équation (III.1).

$$x^2 = \sum_{i=1}^{\infty} (C_{mesurée} - C_{calculée})^2 \dots\dots\dots (III.1)$$

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

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

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

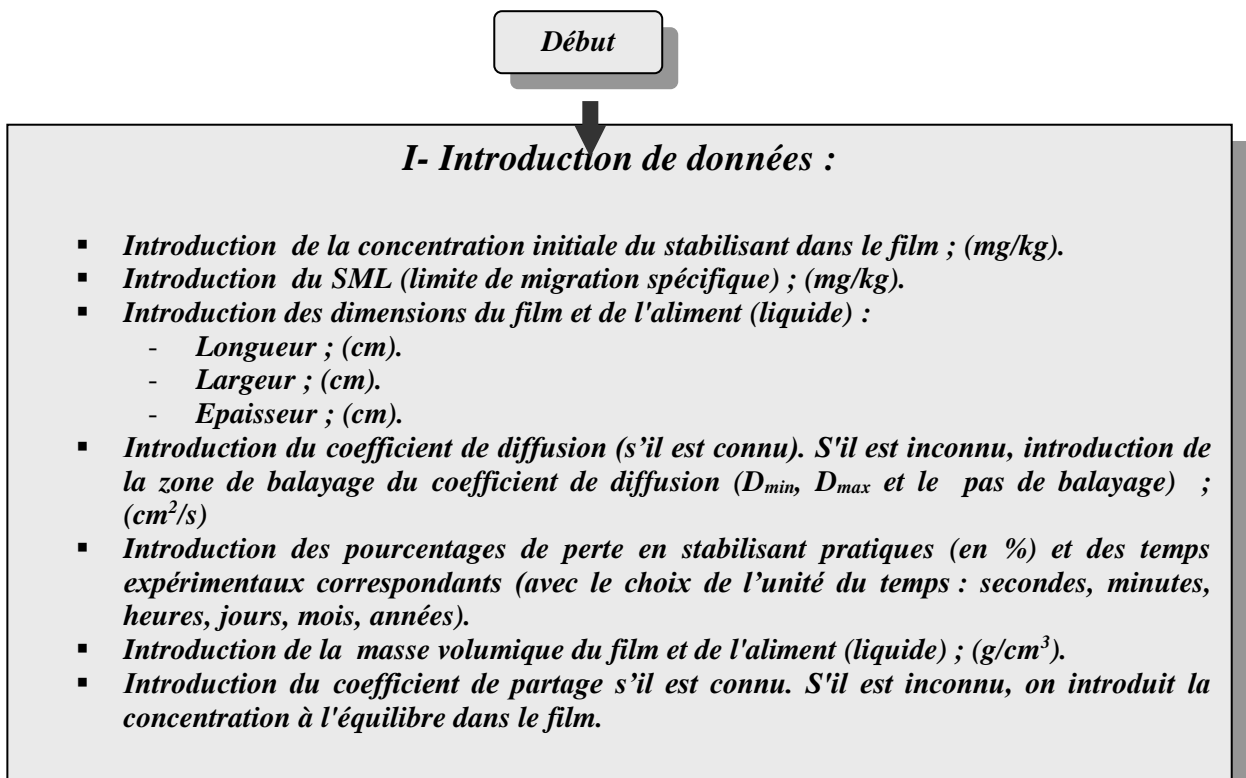
Où : $RMSE$: racine carrée de la moyenne de la somme des carrés des erreurs.

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

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

1. La masse de stabilisant perdue, en mg
2. La densité migrante, en mg/dm²
3. La concentration du stabilisant dans le simulant D, en mg/l et en mg/kg
4. La concentration maximale initiale conseillée dans le film, en mg/kg
5. La concentration restante du stabilisant dans le film, en mg/kg
6. L'évolution du coefficient de partage $K_{P,F}$ entre le simulant D et le polymère temps donné.
7. L'état de toxicité dans le simulant D au temps donné.

L'organigramme du programme est présenté ci-dessous :



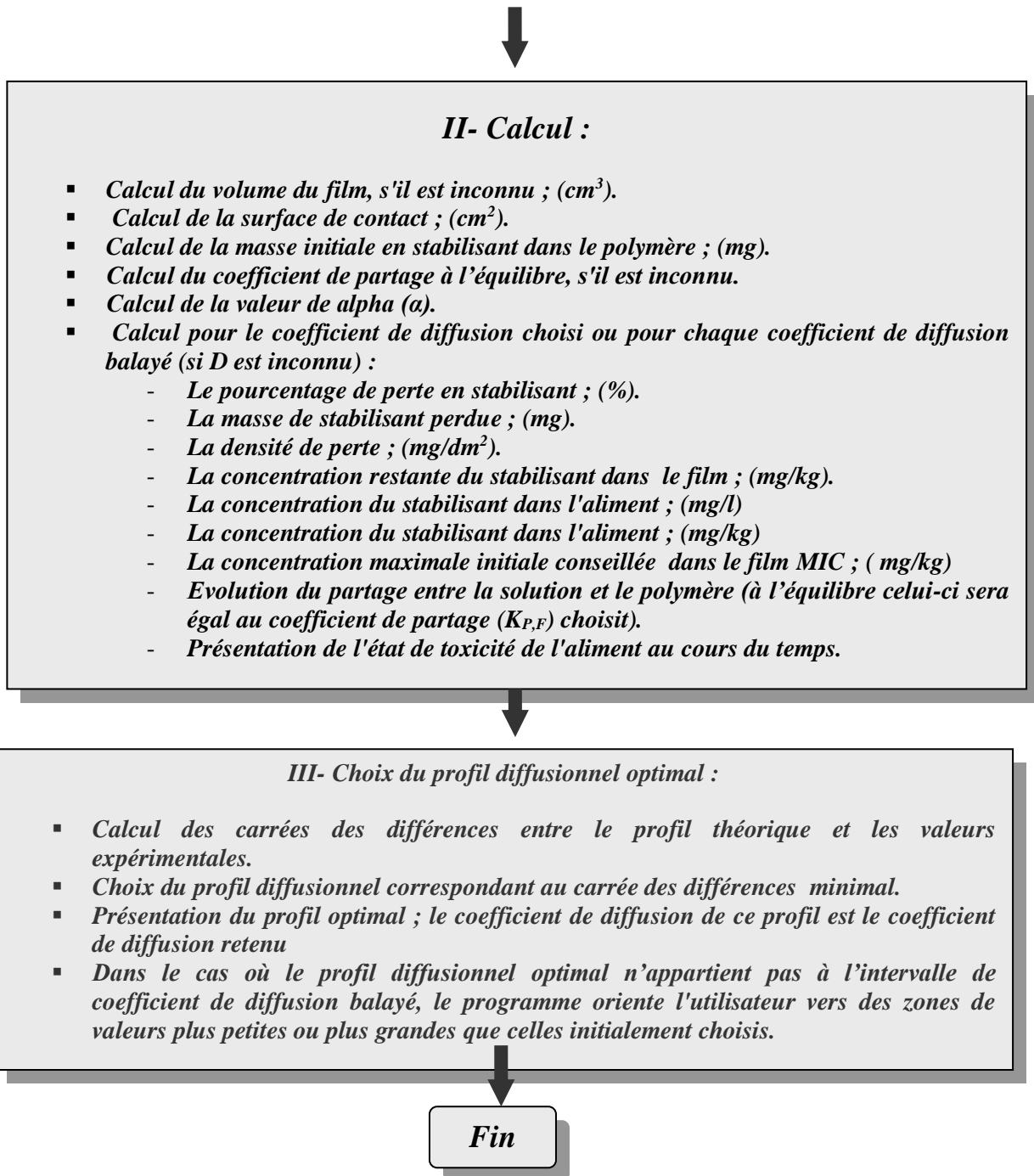


Figure III.13: Organigramme de déroulement du programme.

D'autre part, en exploitant l'équation types Arrhenius exprimée dans l'équation (III.2), permet de déterminer l'évolution de la valeur du coefficient diffusion en fonction de la température.

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (III.2)$$

III.5.2. Etude de la migration en fonction de nombre du cycle de recyclage:

Les résultats de la migration dans les formulations R031, R131, R231 et R331 pour des températures de 40°C, 60°C et 79°C pour différents temps expérimentaux sont exposés ci-après.

a) à T=40°C :

Les résultats de la migration pour des temps variant de 0 heures à 240 heures (10 jours) sont révélés dans les **figures III [14-15]** et synthétisés dans le **tableau III.3**.

Les **figures III [14-15]** révèlent que la migration est complète après 240 heures d'immersion totale des quatre matériaux dans le simulant D. Toutefois, on constate que la migration augmente avec l'augmentation du nombre de cycles. En effet, Elle est plus élevée dans le R331, puis dans le R231, ensuite dans le R131 et enfin dans le R031.

La recherche du $t_{1/2}$ c'est-à-dire du temps correspondant à la migration de 50% du stabilisant sont donnée dans le **tableau III.3**. On observe que $t_{1/2}$ diminue avec l'augmentation du nombre de cycles en passant de 17,72 heures pour zéro cycle à 2,07 heures pour trois cycles (**tableau III.3 et Figure. III.16**).

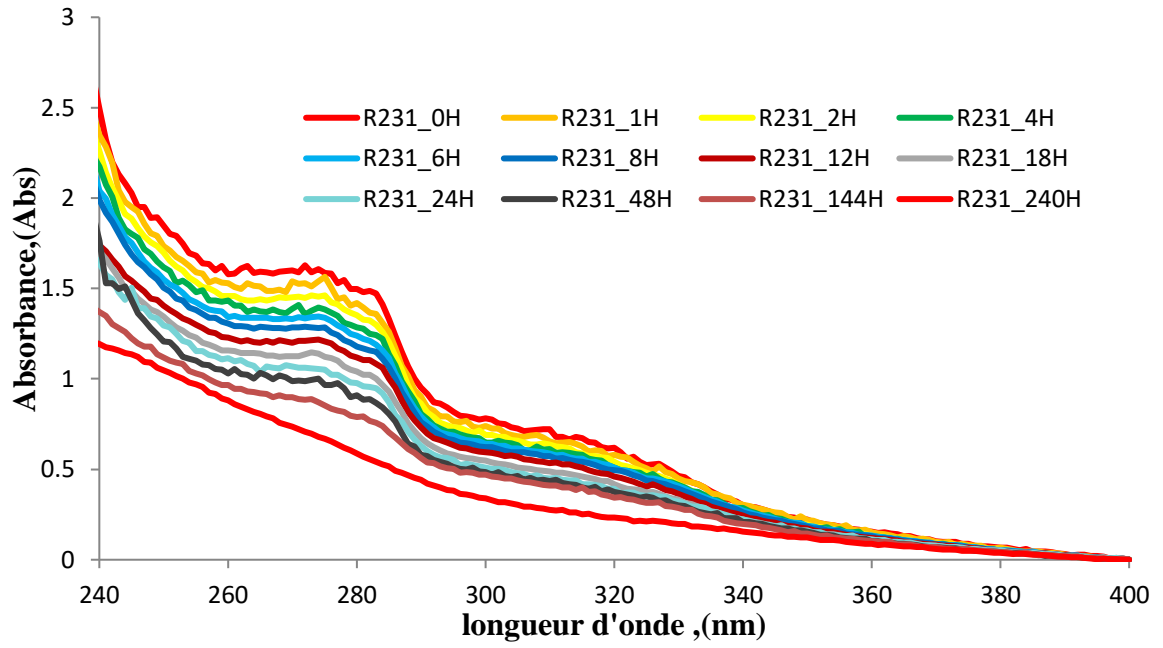


Figure III.14: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R231 (deux cycle de recyclage) suivi par UV-visible.

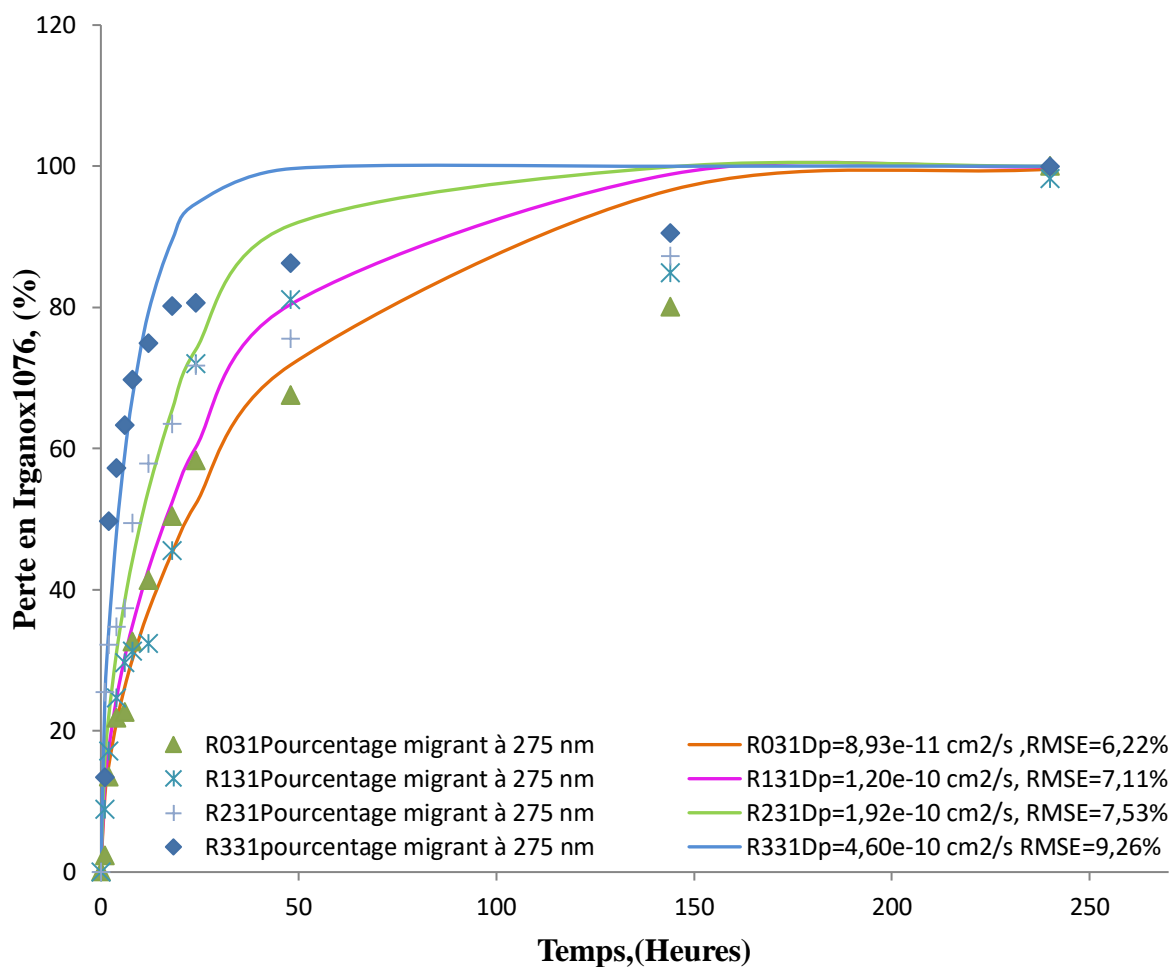


Figure III.15: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés et non recyclés à 40°C.

Tableau III.3 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction du nombre de cycles à 40°C

Nombre de cycle	D_p (cm^2/s)	$t_{1/2}$ (H)	$D_p(\text{Rx31})/ D_p \text{ R031}$
Zéro cycle (R031)	8,93E-11	17,72	1
Un cycle (R131)	1,19E-10	18,998	1,33
Deux cycles (R231)	1,92E-10	8,24	2,15
Trois cycles (R331)	4,6E-10	2,07	5,15

Les résultats de la modélisation suivant la seconde loi de fick développée par crack [1975] montrent que le coefficient de partage $K_{P,F} = 0$. En effet, celui-ci correspond dans les calculs à une migration totale de l'additif vers le simulant D.

Les coefficients de diffusion dans les quatre matériaux calculés et exposés dans le **tableau III.3** et **figure III.15** nous laissent croire que le modèle est bel est bien diffusionnel car les %RMSE sont bas. Ils varient entre 6,22% dans la formulation R031 à 9,26% dans la formulation R331.

Le coefficient de diffusion et les profils de diffusion augmentent en fonction du nombre de cycle de recyclage, elle passe de $D_p = 8,93 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans le R031 à $D_p = 4,60 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans le R331 (**tableau III.3** et **figure III. 16**); Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles. Elle est de ce fait 5,15 fois plus importante dans le R331 que dans le R031.

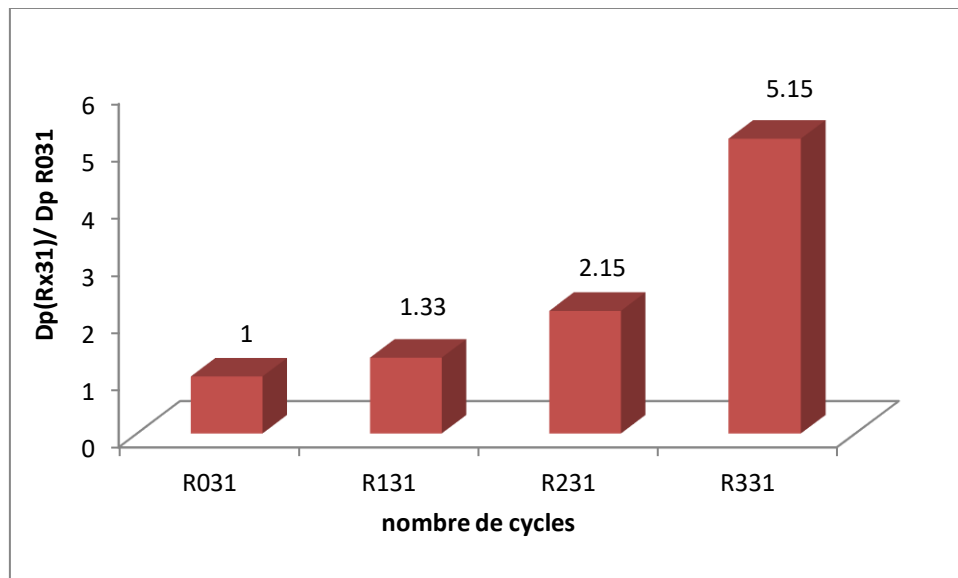


Figure III.16 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles à 40°C.

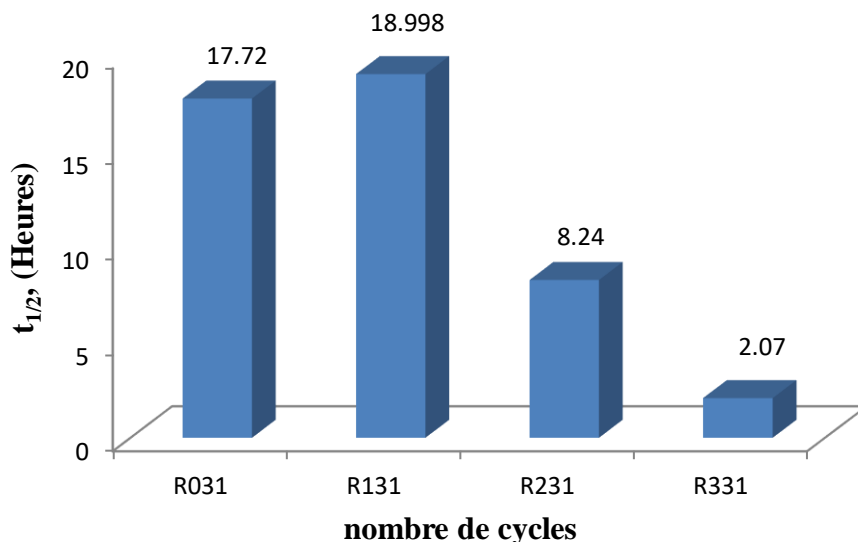


Figure III.17: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycles à 40°C.

b) à T=60°C :

Les résultats de la migration pour les temps variant de 0 heures à 144 heures (6 jours) sont exposés dans les figures (III.[18-19]) et synthétisés dans le tableau 4.

Les figures (III.[18-19]) montrent que la migration est complète après 144 heures. Comme à 40°C, la migration croît avec le nombre de cycles.

A la même température, c'est-à-dire à 60°C, le $t_{1/2}$ évolue de 9,25 heures pour le matériau non recyclé à 5,01 heures pour le matériau recyclé trois fois (tableau III.4 et figure III.21).

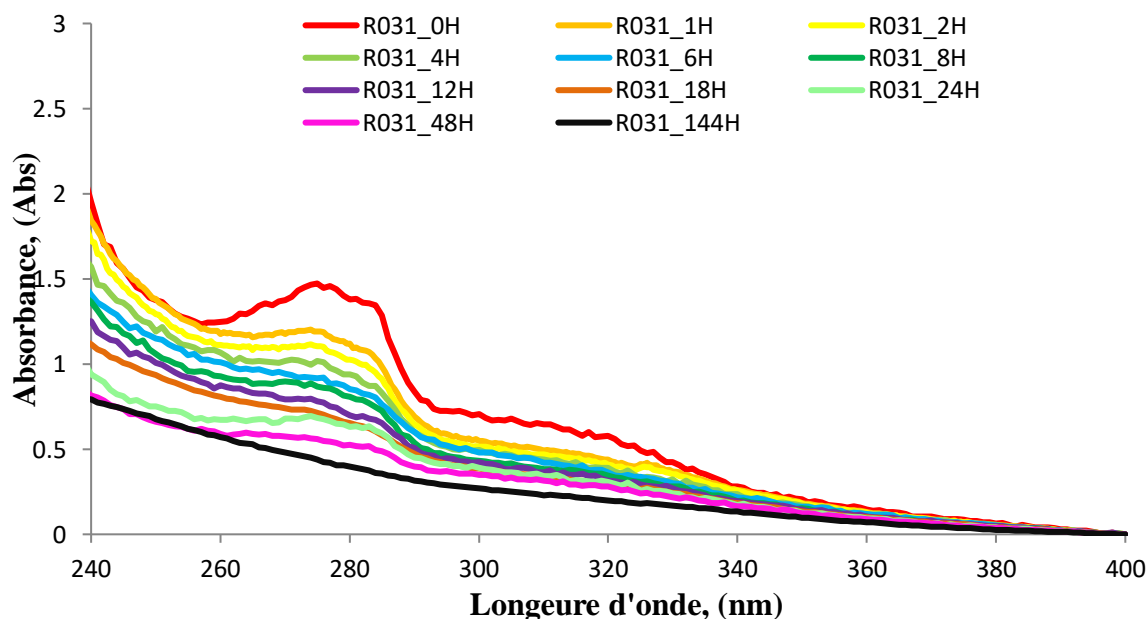


Figure III.18 : Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R031 (non recyclé) à 60°C, suivi par UV-visible.

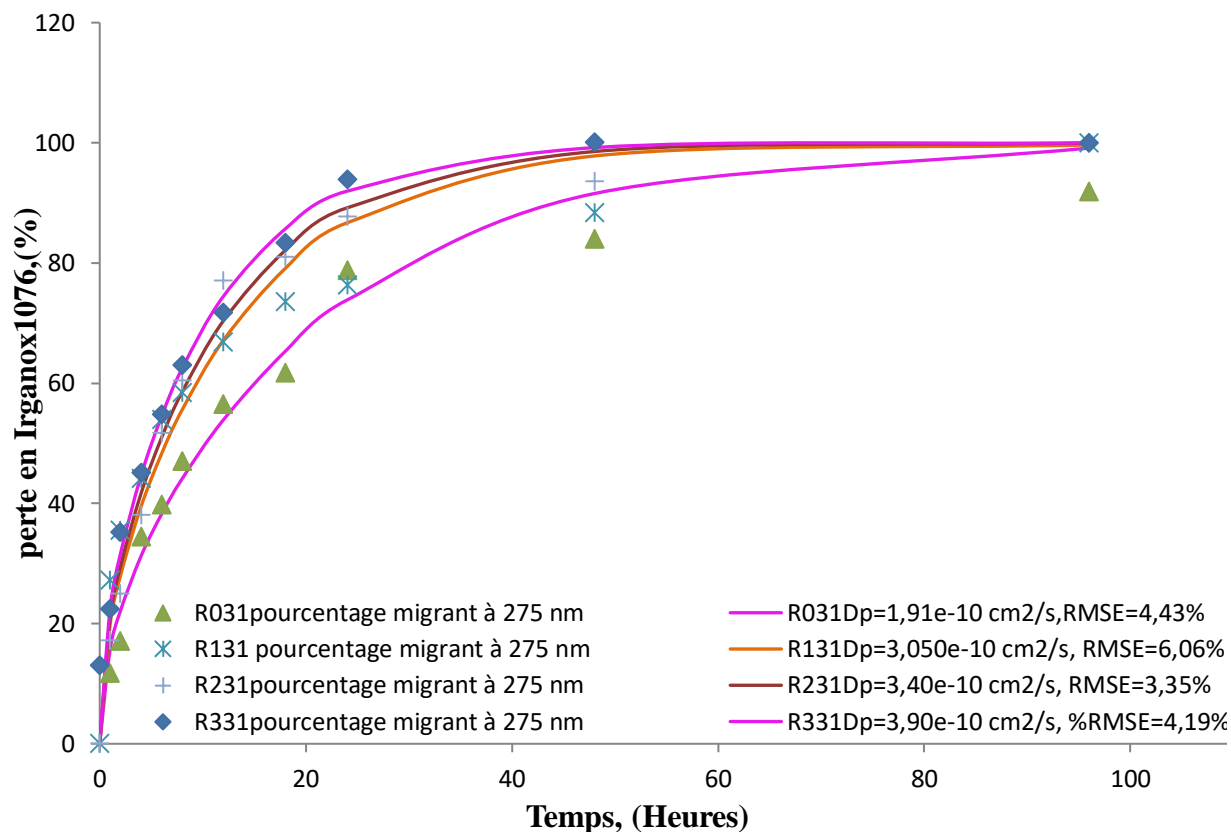


Figure III.19: Evolution de la migration de l’Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film non recyclés et recyclés à 60°C.

Tableau III.4 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction du nombre de cycle à 60°C

Nombre de cycle	60°C	t1/2 (H)	Dp(Rx31)/ Dp R031
Zéro cycle (R031)	1,91E-10	9,25	1
Un cycle (R131)	3,05E-10	5,18	1,59
Deux cycles (R231)	3,40E-10	5,75	1,78
Trois cycles (R331)	3,90E-10	5,01	2,04

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

Les coefficients de diffusion dans les quatre matériaux calculés et exposés dans le **tableau III.4** et **figure III.19** nous laissent croire que la migration est de nature diffusionnelle car les valeurs de %RMSE sont bas. Ils varient entre 3,35% dans la formulation R231 à 6,06% dans la formulation R131.

Le coefficient de diffusion augmente en fonction du nombre de cycle de recyclage, il passe de $D_p = 1,91 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans le R031 à $D_p = 3,90 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour 60°C dans le R331 (**tableau III.4** et **figure III.20**). Elle de ce fait 2,04 fois plus importante dans le R331 que dans le R031.

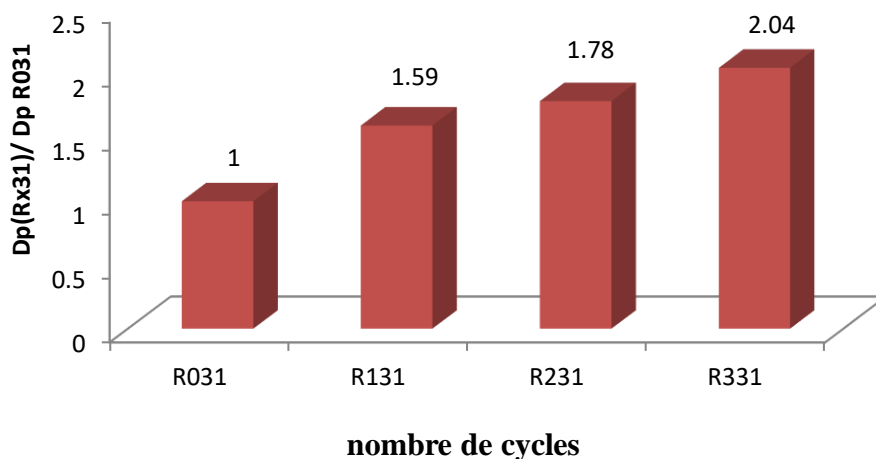


Figure III.20: Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycle de recyclage à 60°C.

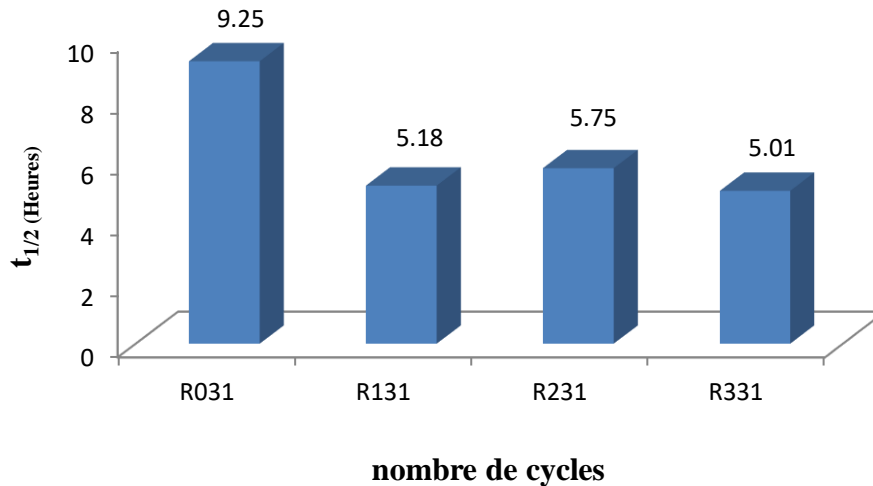


Figure III.21: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycle de recyclage à 60°C.

c) à **T=79°C**,

Les résultats de la migration pour des temps allant de 0 heures à 72 heures (trois jours) sont exposés dans les **figures III.([22-23])** et synthétisés dans le **tableau III.5**.

Ceux-ci montrent que la migration est totale et complète après 3 jours (72 heures) dans les quatre matériaux. Cependant, on observe que la migration évolue avec le nombre de cycles. En d'autres termes, la migration est plus importante dans le R331, puis dans le R231, ensuite dans le R131 et enfin dans le R031 comme on l'a observé à 40°C et à 60°C.

Le calcul du $t_{1/2}$ sont énoncés dans le **tableau III.5**. Celui-ci décroît avec l'augmentation du nombre de cycles en passant de 6,01 heures pour zéro cycle à 3,18 heures pour trois cycles à 79°C.

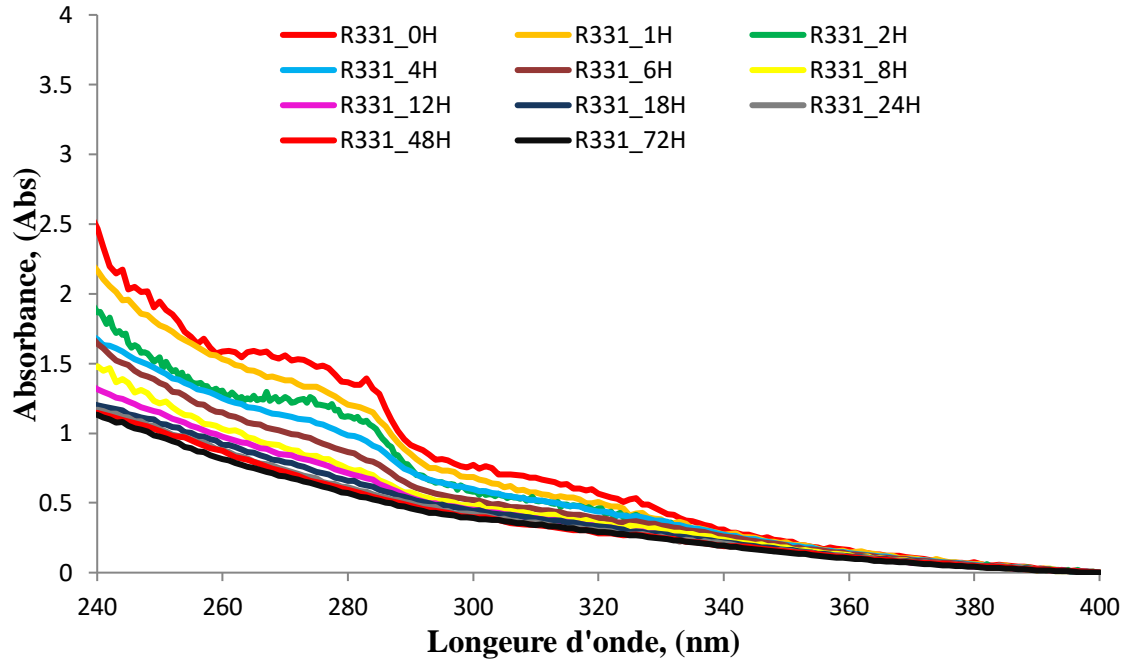


Figure III.22: Evolution de la migration de l'Irganox 1076 dans le simulant D à partir du film R331 (recyclé trois fois), suivi par UV-visible.

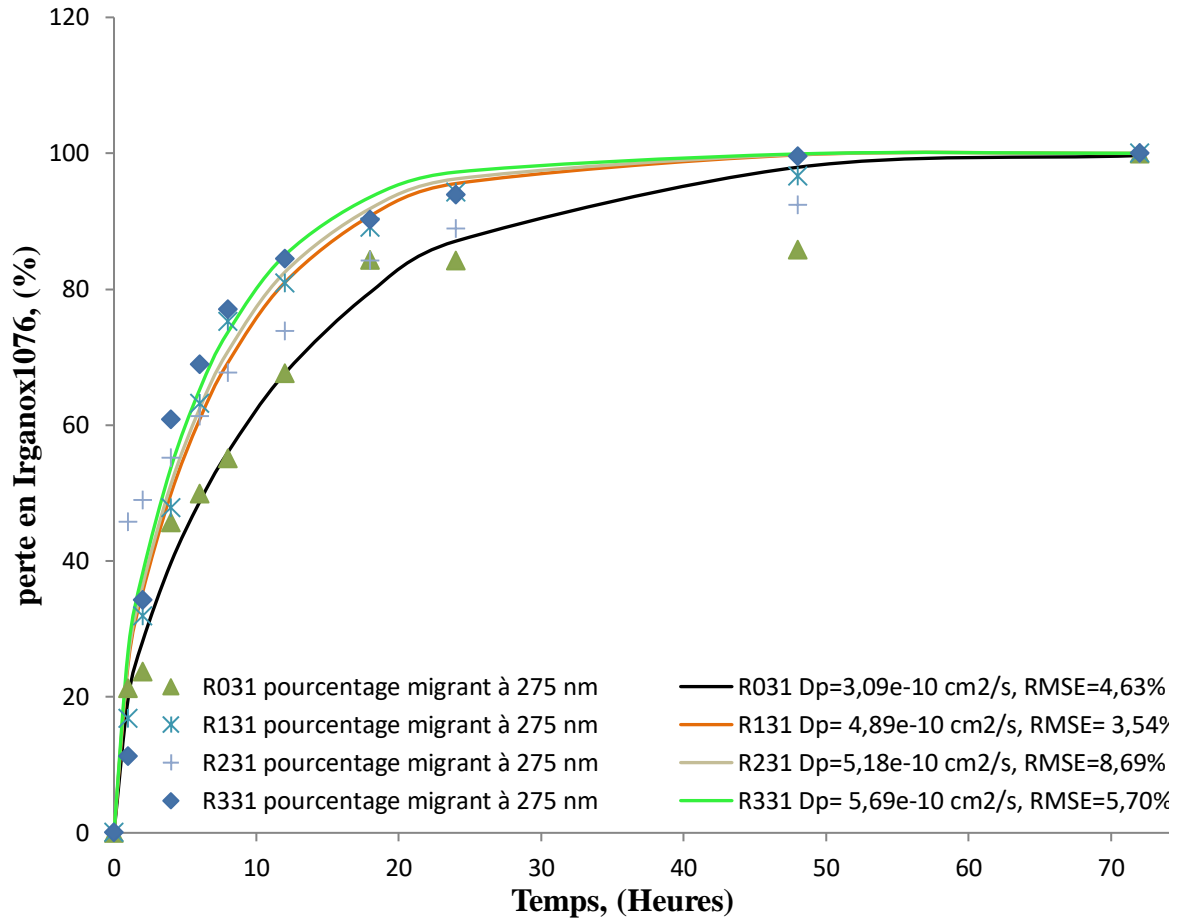


Figure III.23: Evolution de la migration de l’Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés et non recyclés à 79°C.

Tableau III.5: Evolution des coefficients de diffusion en fonction du nombre de cycle à 79°C

Nombre de cycle	79°C	t1/2 (H)	Dp(Rx31)/ Dp R031
Zéro cycle (R031)	3,09E-10	6,01	1
Un cycle (R131)	4,89E-10	4,27	1,58
Deux cycle (R231)	5,18E-10	2,33	1,67
Trois cycle (R331)	5,69E-10	3,18	1,84

Les résultats de la modélisation montrent que le coefficient de partage $K_{P,F} = 0$. En effet, celui-ci correspond dans les calculs à une migration totale de l’additif vers le simulant D.

Les coefficients de diffusion dans les quatre matériaux calculés et exposés dans le **tableau III.5** et **figure III.24** nous laissent croire à cette température que la migration est aussi de

nature diffusionnelle car les valeurs de %RMSE sont très faibles. Ils varient entre 4,63% dans la formulation R031 à 5,70% dans la formulation R331.

Le coefficient de diffusion augmente en fonction du nombre de cycle de recyclage, il passe de $D_p = 3,09 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans le R031 à $D_p = 5,69 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour 79°C dans le R331 (**tableau III.5 et figure III.24**). La vitesse de migration est de ce fait 1,84 fois plus importante dans le R331 que dans le R031.

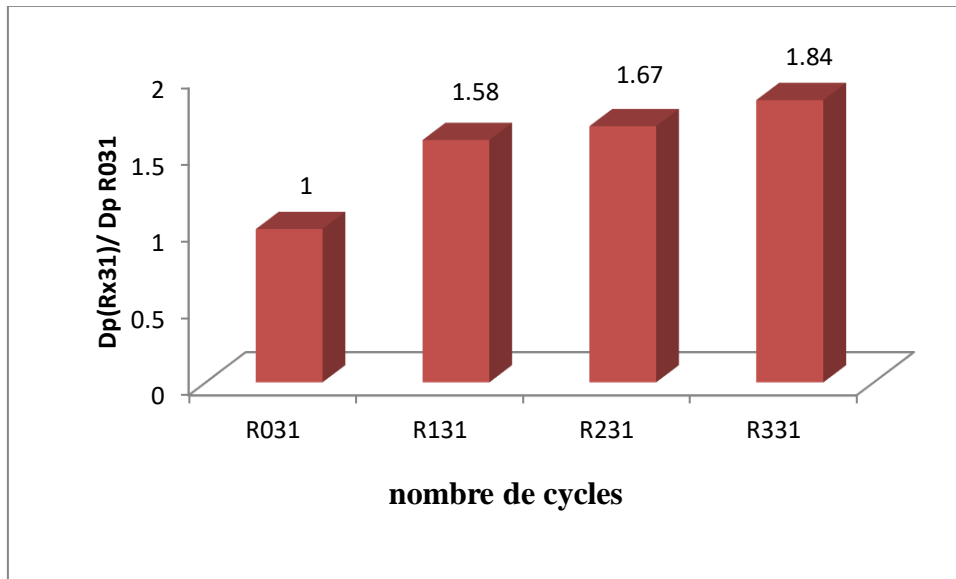


Figure III.24: Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles à 79°C .

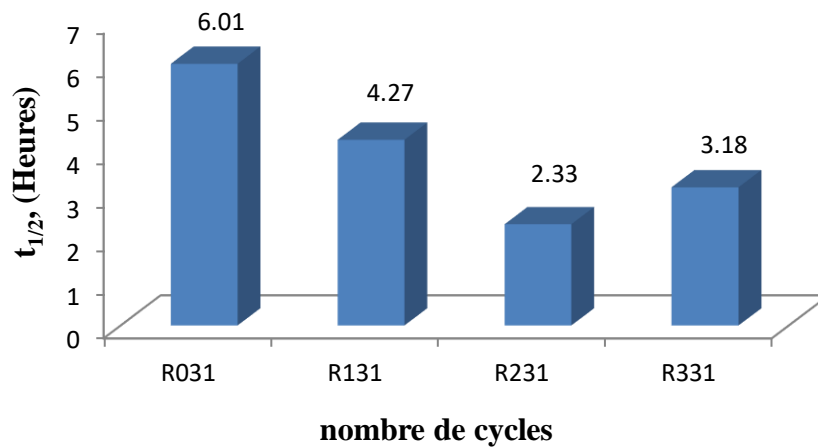


Figure III.25: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycles à 79°C .

CHAPITRE III: ETUDE EXPERIMENTALE

La comparaison des résultats expérimentaux au modèle diffusionnel et pour les coefficients de diffusion calculés à 40°C, 60°C et 79°C de l'irganox 1076 sont présentés dans les figures (26,27) et le (tableau III. [6 et 7]). Ceux-ci révèlent nettement que la cinétique de migration est bien diffusionnelle pour les quatre matériaux.

Tableau III.6. Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycle.

Dp(Rx31)/ Dp R031	40°C	60°C	79°C
Zéro cycle(R031)	1	1	1
Un cycle(R131)	1,33	1,59	1,58
Deux cycles (R231)	2,15	1,78	1,67
Trois cycles (R331)	5,15	2,04	1,84

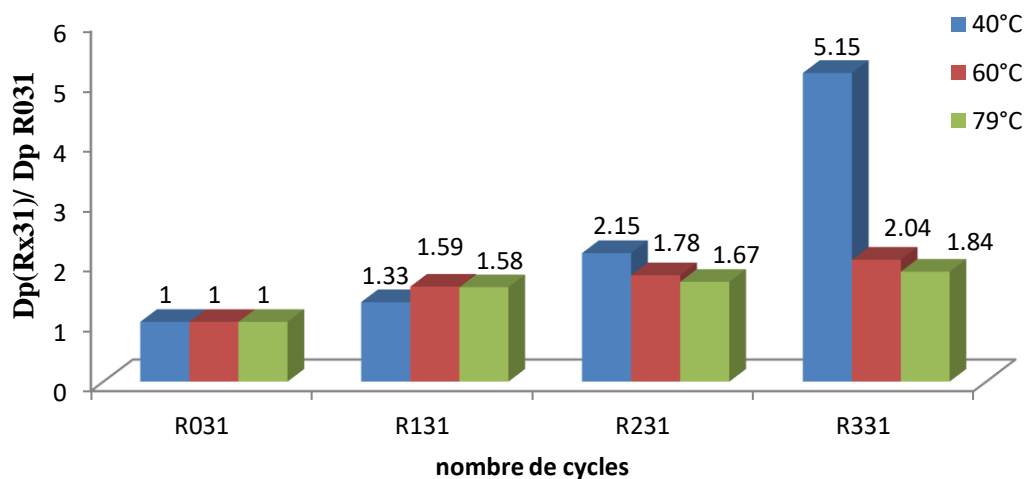


Figure III.26: Evolution du coefficient de diffusion en fonction de nombre de cycles.

Tableau III.7 : Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycle

$t_{1/2}$ (H)	40°C	60°C	79°C
Zéro cycle (R031)	17,72	9,25	6,01
Un cycle (R131)	18,998	5,18	4,27
Deux cycles (R231)	8,24	5,75	2,33
Trois cycles (R331)	2,07	5,01	3,18

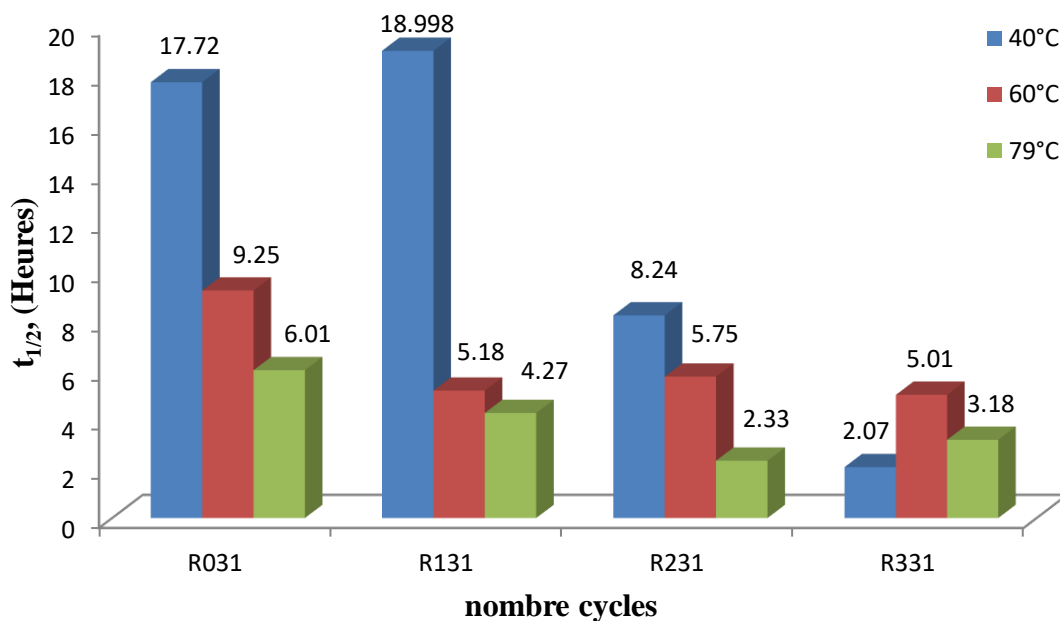


Figure III.27: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de nombre de cycles de recyclage et de la température.

III.5.3. Etude de la migration en fonction de la température:

Les résultats de la migration dans les formulations R031, R131, R231 et R331 pour des températures de 40°C, 60°C et 79°C pour différents temps expérimentaux sont exposés ci-après.

a) Pour zéro cycle :

Les résultats de la migration pour des temps variant de 0 heures à 72 heures pour 40°C, de 0 heures à 144 heures pour 60°C et de 0 heures à 240 heures pour 40°C, nous montrant clairement la **figure III.28** et synthétisés dans le **tableau III.8**.

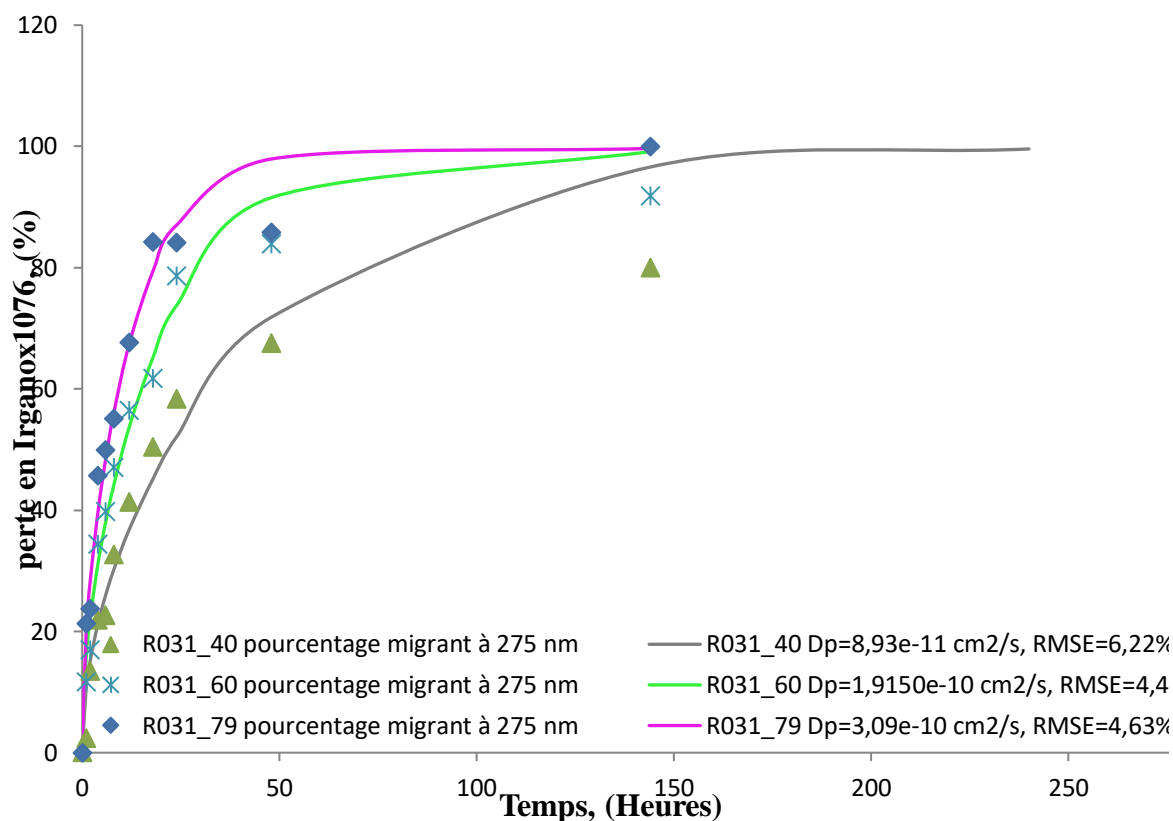


Figure III.28: Evolution de la migration de l’Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films non recyclés à différentes températures.

La figure III.28 montre que la température agit sur la migration. En effet, comme le montre le tableau III.8 le $t_{1/2}$ diminue avec l’accroissement de la température. Il passe de 17,72 heures à 40°C à 6,01 heures à 79°C. De plus, la vitesse de diffusion augmente aussi avec la température (figures III.[29-31]) et le tableau III.8. Elle évolue de $8,93E-11\text{cm}^2/\text{s}$ à 40°C pour atteindre $3,09E-10\text{cm}^2/\text{s}$ à 79°C.

Tableau III.8 : Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux non recyclés

température	DP (cm ² /s)	t1/2 (H)	DP(R031) ^T /DP (R031) ^{40°C}
40°C	8,93E-11	17,72	1
60°C	1,91E-10	9,25	2,14
79°C	3,09E-10	6,01	3,46

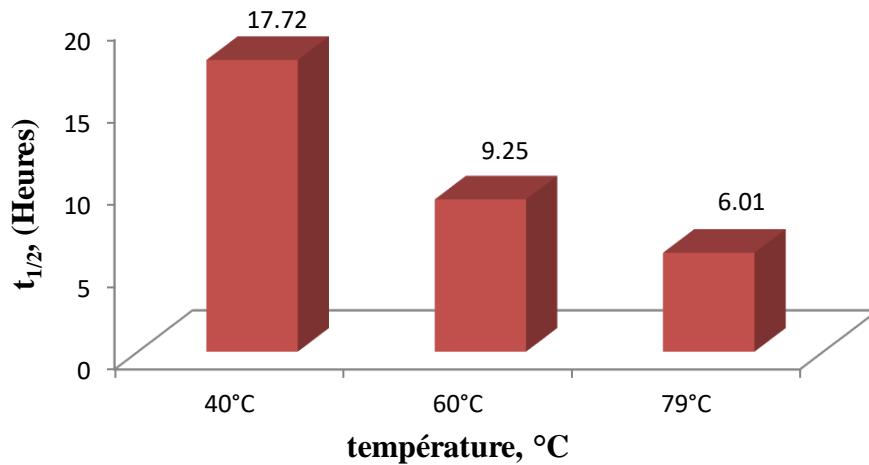


Figure III.29: Evolution de t_{1/2} en fonction de la température pour zéro cycle.

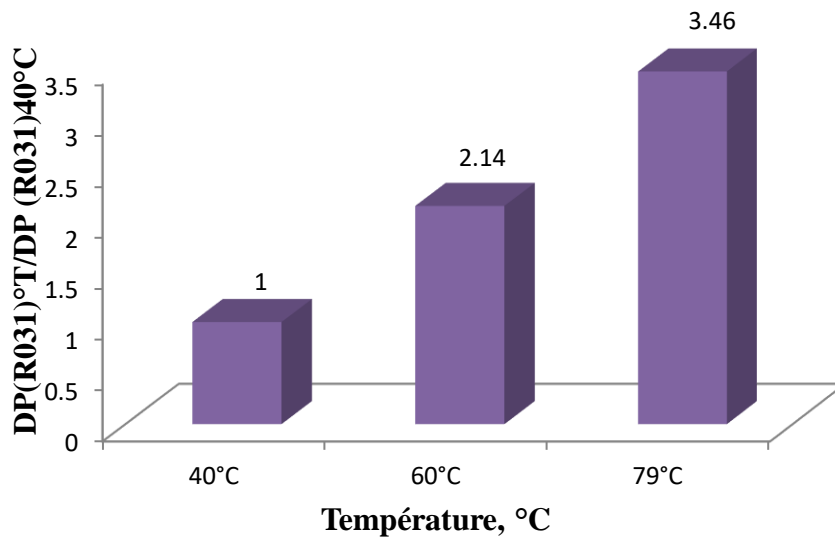


Figure III.30: Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température à zéro cycle.

L'application de la loi type Arrhénius (équation III.3) reflétant l'évolution de la vitesse de diffusion en fonction de la température, aux valeurs expérimentales (Figure III.31) permet de déterminer les paramètres cinétiques de la migration notamment l'énergie d'activation Ea.

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

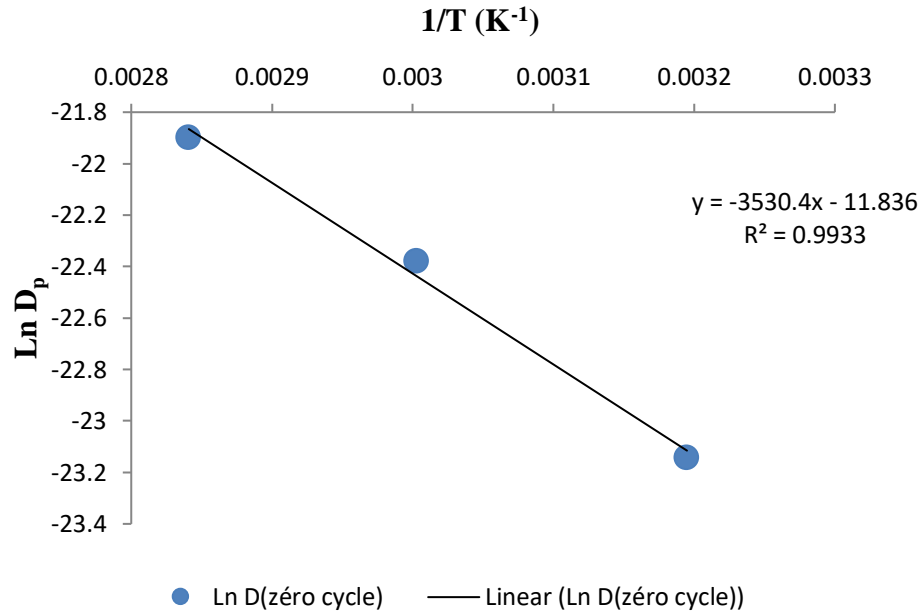


Figure III.31: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau à zéro cycle de recyclage.

L'exploitation des résultats de la figure III.31 permet de déterminer l'équation type-Arrhénius suivante :

$$\ln D_p = 11,83 - \frac{3530}{T}$$

Avec :

- l'énergie d'activation $E_a = 29,33 \text{ kJ/mol}$
- La constante $D_0 = 1,37 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$
- ($R^2 = 0,993$).

b) Pour un cycle de recyclage :

Les résultats de la migration pour des temps allant de 0 heures à 240 heures à 40°C, de 0 heures à 144 heures pour 60°C et de 0 heures à 72 heures 79°C pour R131(recyclé une fois) sont exposées dans les figures suivantes [32-35].

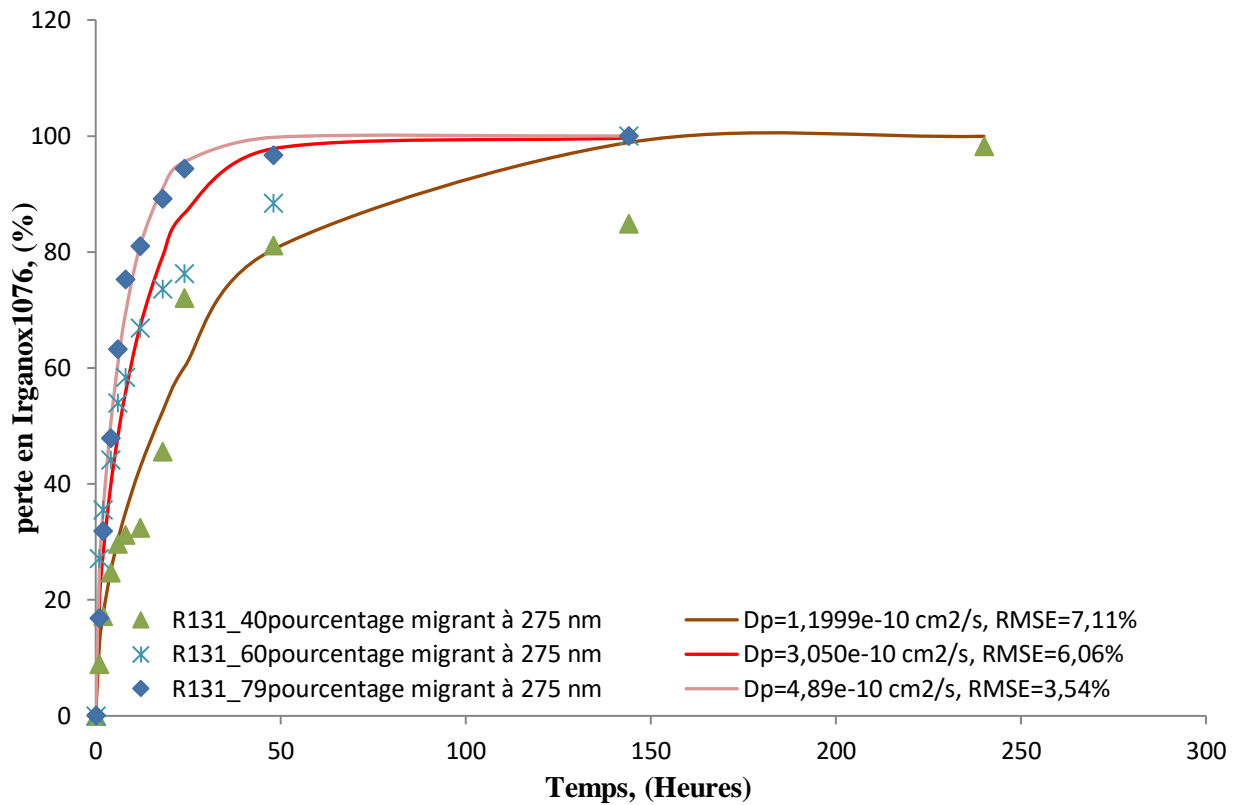


Figure III.32: Evolution de la migration de l’Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés une fois à différentes températures.

La figure III.32 révèle que la température agit sur la migration. En effet, comme le montre le tableau III.9, le $t_{1/2}$ calculés pour les trois temps expérimentaux ; c'est-à-dire le temps correspondant à la migration de 50% du stabilisant diminue avec l’augmentation de la température en passant de 18,99 heures à 40°C pour atteindre 4,07 heures à 79°C comme cela est illustrés dans la figure III.33 et le tableau III.9.

De plus, la vitesse de diffusion augmente aussi avec la température (tableau III.9). Elle évolue de $1,19 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 40°C pour atteindre $4,89 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 79°C.

Tableau III.9: Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés une fois

température	DP (cm2/s)	t1/2 (H)	DP(R031) ^T /DP (R031) _{40°C}
40°C	1,19E-10	18,99	1
60°C	3,05E-10	5,8	2,52
79°C	4,89E-10	4,27	4,08

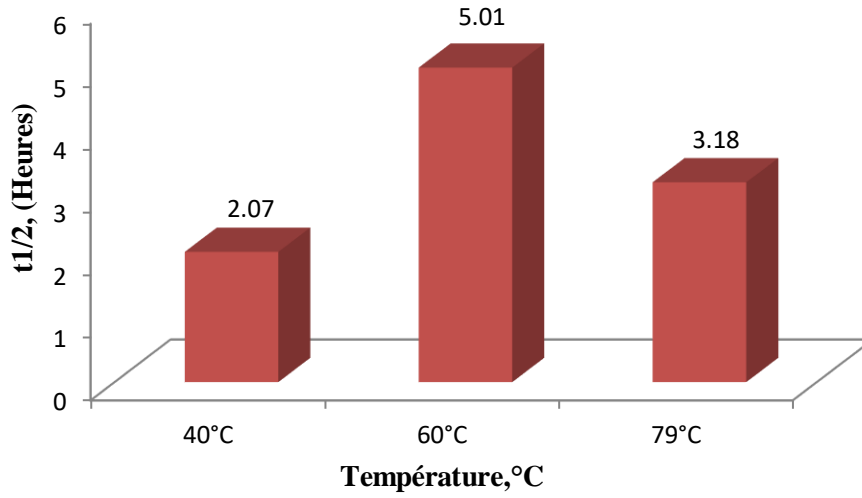


Figure III.33: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la température de la migration.

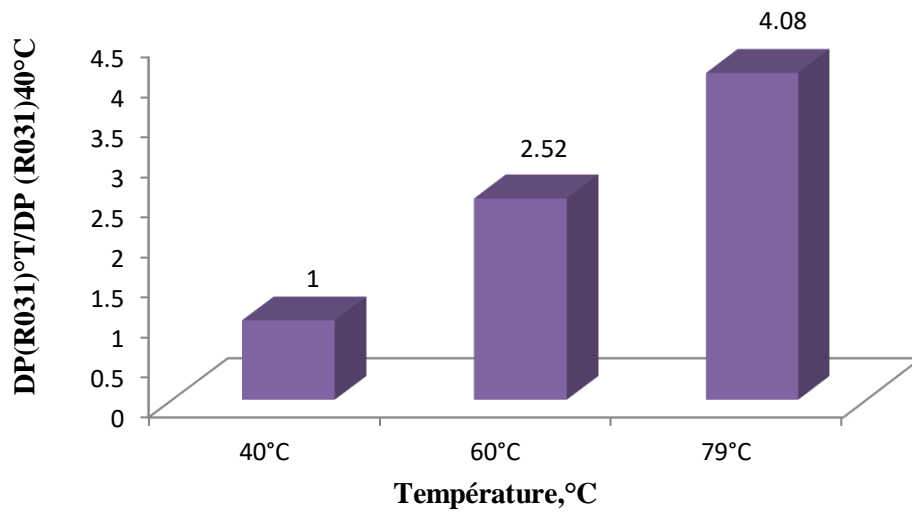


Figure III.34: Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour un cycle de recyclage.

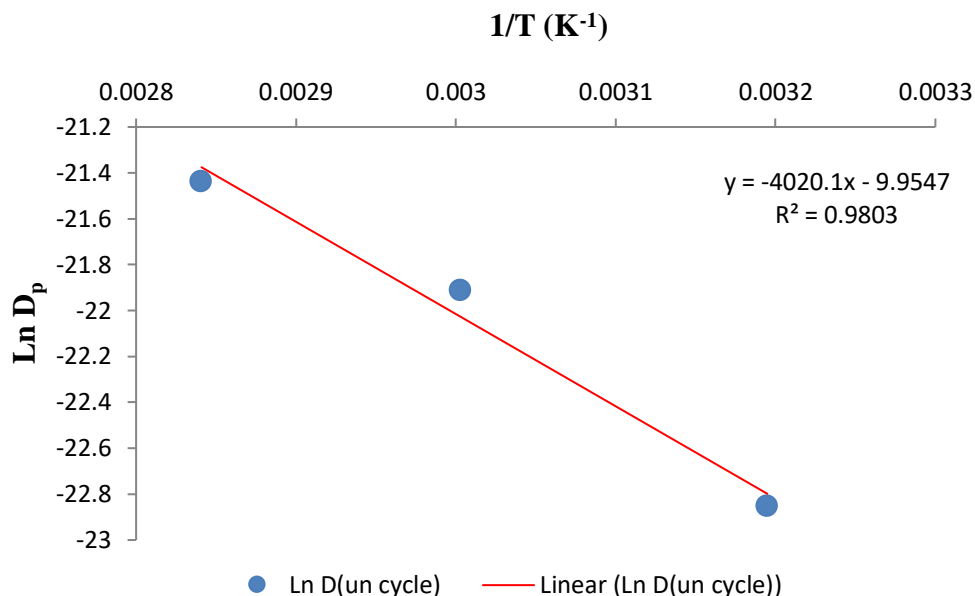


Figure III.35: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé une fois.

Les résultats de la **figure III.35** permet de déterminer l'équation type-Arrhénius suivante :

$$\ln D_p = 9,954 - \frac{4020}{T}$$

Les paramètres cinétiques de migration sont :

- l'énergie d'activation $E_a = 33,40 \text{ kJ/mol}$
- constante $D_0 = 2,10 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$
- ($R^2 = 0,980$).

c) Pour deux cycles de recyclage :

Les résultats de la migration pour des temps variant de 0 heures à 72 heures pour 79°C, de 0 heures à 144 heures pour 60°C et de 0 heures à 240 heures pour 40°C pour le PEHD recyclé deux fois sont exposés dans la **figure. III. 36** et synthétisés dans le **tableau III.10**.

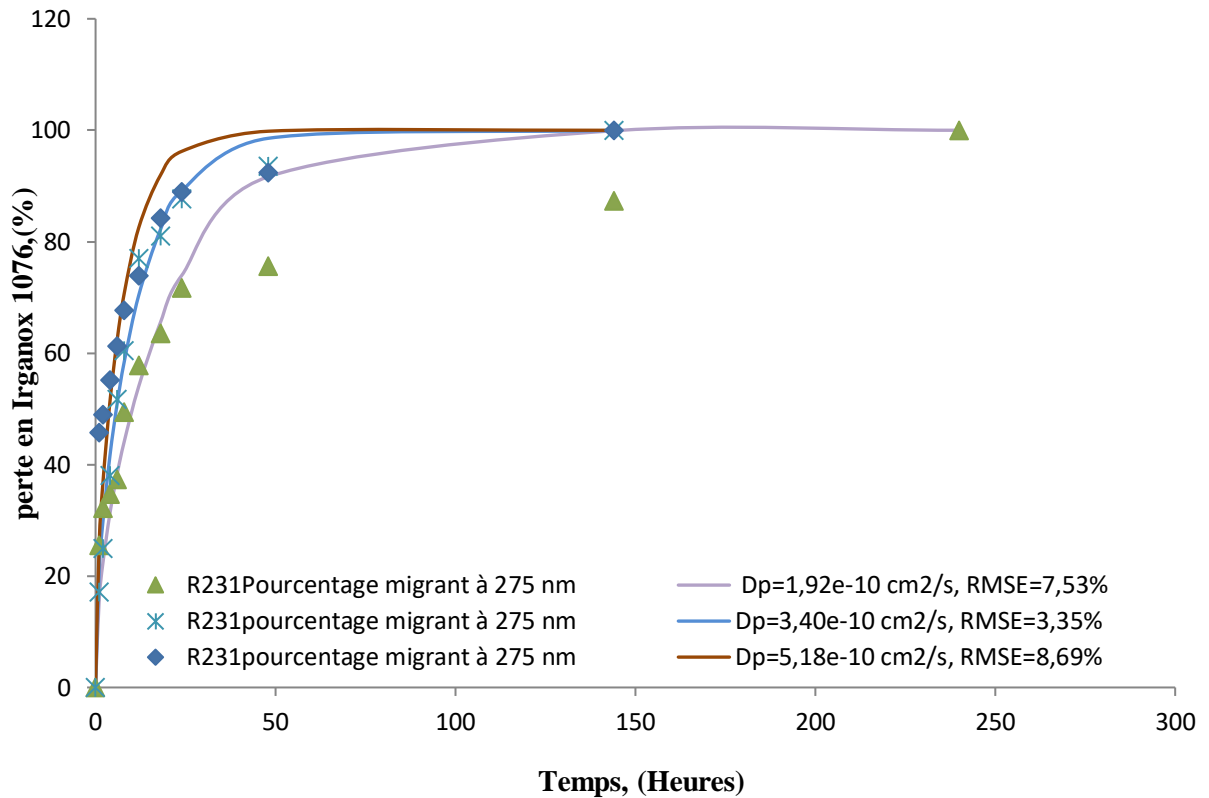


Figure III.36 : Evolution de la migration de l’Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés deux fois à différentes températures.

La Figure III.36 montre que la température agit sur la migration. Le résultat de calcul du $t_{1/2}$ exposé au tableau III.10 montre que $t_{1/2}$ diminue avec l’augmentation de la température comme à zéro et un cycle. Celui-ci varie de 2,33 heures à 79°C pour atteindre 8,24 heures à 40°C comme cela est illustré dans la figure III.37 et révélé dans le tableau III.10.

De plus, la vitesse de diffusion augmente aussi avec la température (figure III.38) et le tableau III.10. Elle évolue de $1,92 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 40°C pour atteindre $5,18 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 79°C.

Tableau III.10: Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés deux fois

température	DP (cm ² /s)	t _{1/2} (H)	DP(R031) ^{°T} /DP (R031)40°C
40°C	$1,92 \cdot 10^{-10}$	8,24	1
60°C	$3,40 \cdot 10^{-10}$	5,75	1,78
79°C	$5,18 \cdot 10^{-10}$	2,33	2,70

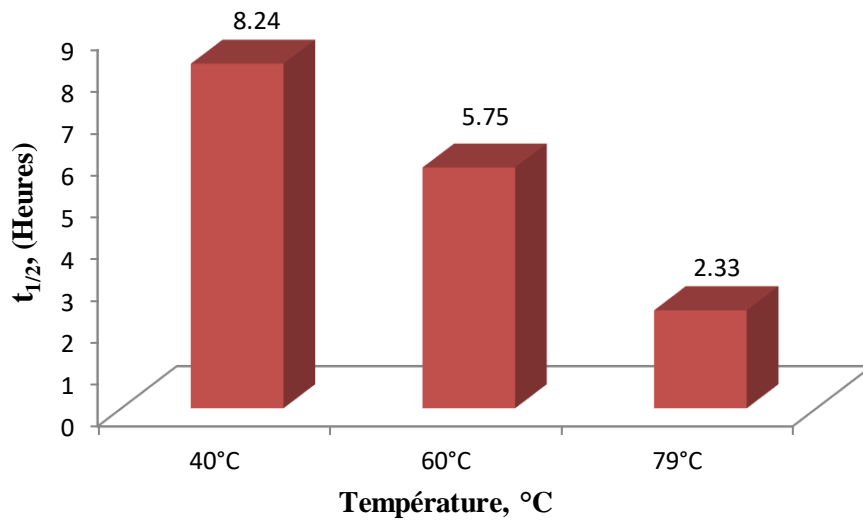


Figure III.37: Evolution de $t_{1/2}$ en fonction de la de température de la migration pour les matériaux recyclés deux fois.

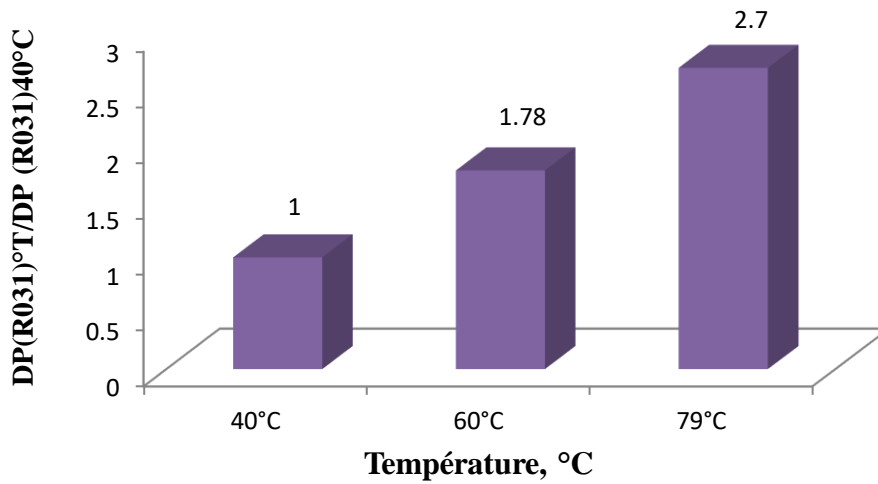


Figure III.38: Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour un deux de recyclage.

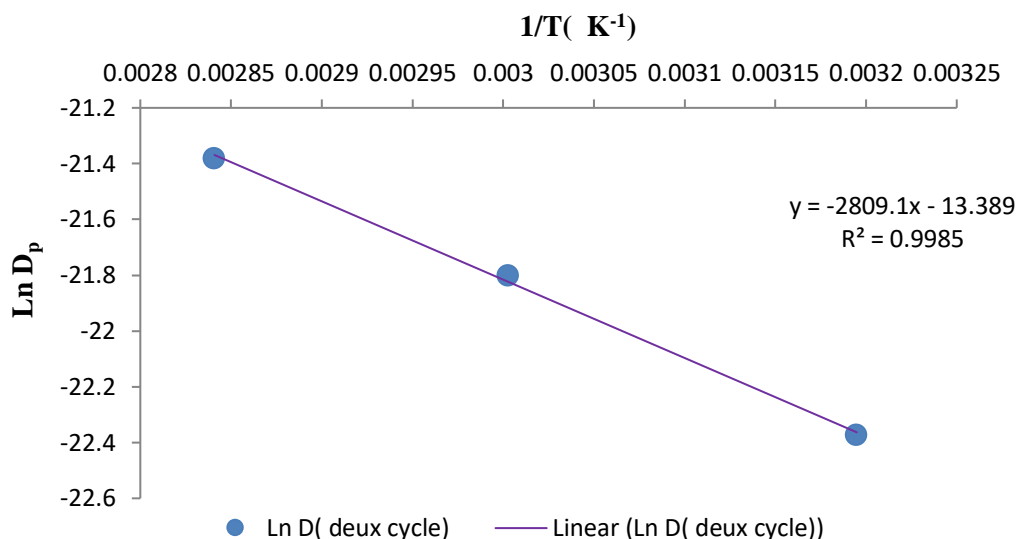


Figure III.39: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé deux fois.

Les résultats de la **figure III.39** permet de déterminer l'équation type-Arrhénius suivante :

$$\ln D_p = 13,38 - \frac{2809}{T}$$

Les paramètres cinétiques de la migration sont :

- L'énergie d'activation $E_a = 23,34 \text{ kJ/mol}$
- La constante $D_0 = 6,46 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$
- ($R^2 = 0,998$).

d) Pour trois cycles de recyclage :

Les résultats de la migration pour des temps variant de 0 heures à 72 heures pour 79°C, de 0 heures à 144 heures pour 60°C et de 0 heures à 240 heures pour 40°C, sont exposés dans les **figures III.[40-43]** et dans le **tableau III.11**.

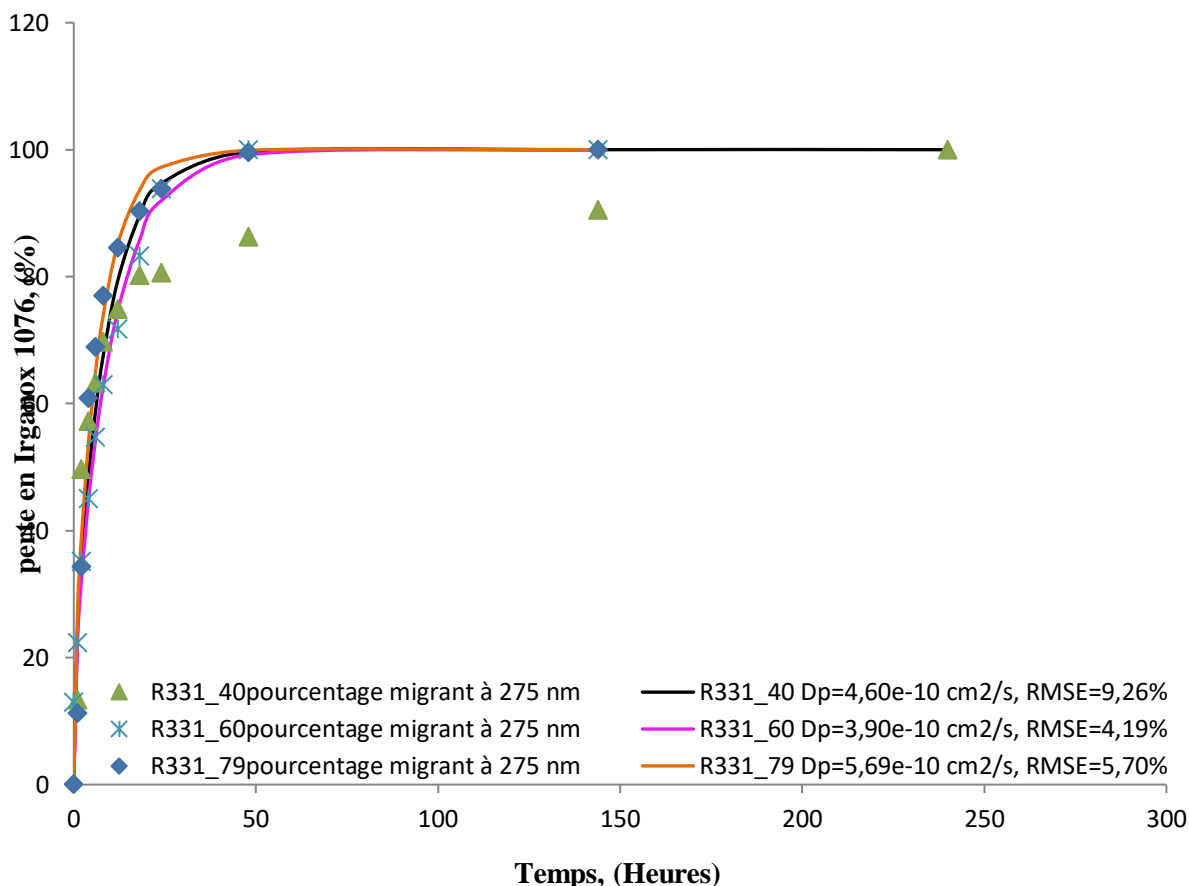


Figure III.40 : Evolution de la migration de l’Irganox 1076 dans le simulant D à partir des films recyclés trois fois à différentes températures.

La figure III.40 montre que la température agit sur la migration.

Le coefficient de diffusion diminue entre 40°C et 60°C puis augmente entre 60°C et 79°C (figure III.42 et le tableau III.11). En effet, il évolue de $4,60 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 40°C pour atteindre $3,6 \cdot 10^{-10}$ à 60°C pour finir à $5,69 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 79°C.

Le $t_{1/2}$ suit l’évolution du coefficient de diffusion. Il croît entre 40°C et 60°C puis décroît à 79°C. Ce dernier est de 2,07 heures à 40°C, 5,01 heures à 60°C et 3,18 heures à 79°C (figure III.41, tableau III.11). Cette perturbation dans les résultats pourrait être liée à un début de dégradation des films recyclés trois fois conduisant à une inhomogénéité dans la consistance des films.

Tableau III.11: Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés trois fois

température	DP (cm ² /s)	t _{1/2} (H)	DP(R031) ^{°T} /DP (R031) _{40°C}
40°C	4,6.10 ⁻¹⁰	2,07	1
60°C	3,90.10 ⁻¹⁰	5,01	0,84
79°C	5,69.10 ⁻¹⁰	3,18	1,30

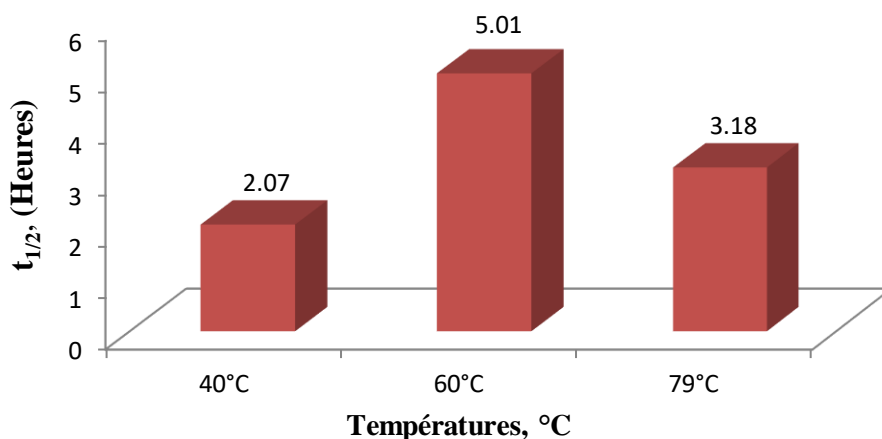


Figure III.41: Evolution de t_{1/2} en fonction de la de température de migration pour les matériaux recyclés trois fois.

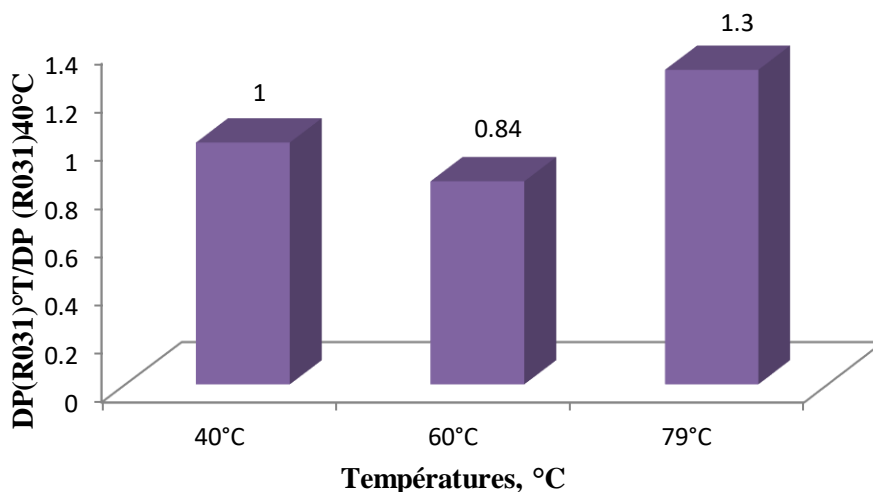


Figure III.42: Suivi du facteur d'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température pour un deux de recyclage.

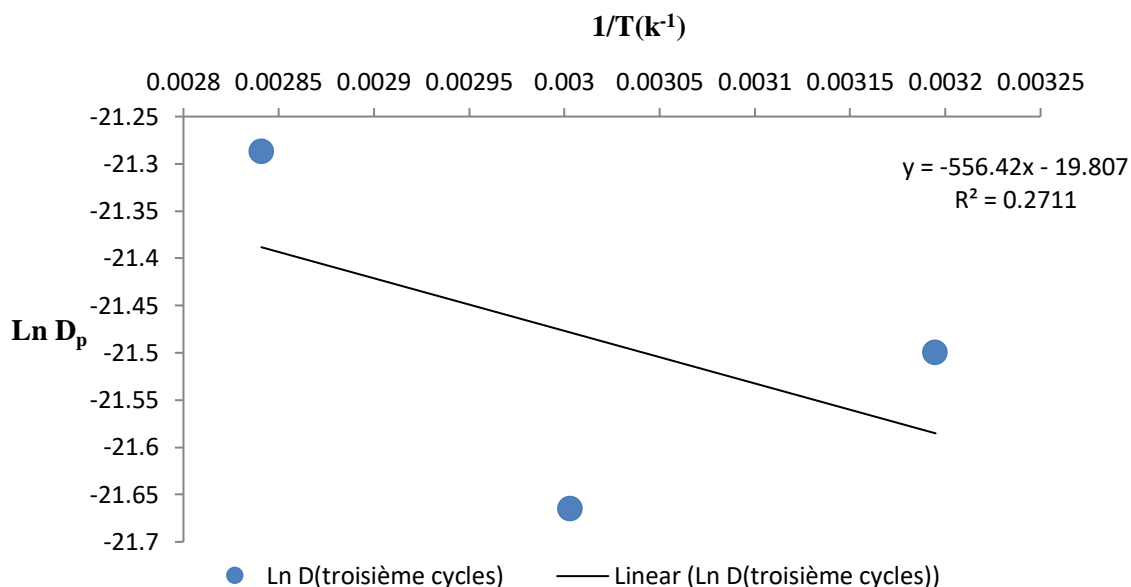


Figure III.43: Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé trois fois.

Les résultats de la figure III.43 permet de déterminer l'équation type-Arrhénius suivante :

$$\ln D_p = 19,80 - \frac{556,4}{T}$$

Les paramètres cinétiques de la migration sont :

- L'énergie d'activation $E_a = 4,62 \text{ kJ/mol}$
- La constante $D_0 = 3,97 \cdot 10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$
- ($R^2 = 0,271$).

Interprétation :

Les résultats de l'étude sont synthétisés dans les **tableaux III.[12,13]** :

Tableau 12 : Evolution des paramètres de la diffusion en fonction de la température pour les matériaux recyclés et non recyclés

Nombres de cycles	Zéro cycle			Un cycle			Deuxièmes cycles			Troisièmes cycles		
	40	60	79	40	60	79	40	60	79	40	60	79
Température(°C)	40	60	79	40	60	79	40	60	79	40	60	79
Perte en %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Coefficient de diffusion (cm/s)	8,9E-11	1,91E-10	3,09E-10	1,19E-10	3,05E-10	4,89E-10	1,92E-10	3,40E-10	5,18E-10	4,60E-10	3,90E-10	5,69E-10
t _{1/2} (H)	17,72	9,25	6,01	18,99	5,18	4,27	8,24	5,75	2,32	2,07	5,01	3,18
Coefficient de partage	0			0			0			0		
Loi d'Arrhenius	LnD=11,83-(3530/T)			LnD=9,61-(4028/T)			LnD=13,38-(2809/T)			LnD=19,8-(556,4/T)		
E _a (kJ/mol)	29,33			33,40			23,33			4,6		

La comparaison de nos résultats au modèle type-Arrhénius (équation III.3), nous permis de remarquer que la température agit sur le coefficient de diffusion suivant ce modèle (**Figure III.44**). Nous avons ainsi déterminé les paramètres cinétiques de cette équation pour les quatre formulations.

Les résultats ainsi trouvées dans la **figure III.44** et **tableaux [12-13]** montrent des énergies d'activation sont très basses. Elles se situent au voisinage de 23 à 33 kJ/mol pour les matériaux recyclés de 0 à 2 cycles alors qu'elle chute à seulement 4 kJ/mol pour le matériau recyclé trois fois. Ceci est attribué d'une part à une éventuelle dégradation du matériau recyclé trois fois et à éventuelle amélioration du matériau recyclé une fois car son énergie d'activation **tableau III.12** a augmenté de 23,33 kJ/mol à 33,4 kJ/mol.

De l'autre côté, l'immersion des films dans le simulant D a généré une migration rapide. Ceci est facilement observable dans la valeur de l'énergie d'activation. Celle-ci est d'après les équations semi-empiriques de Piringier et de Limm est de l'ordre de 100kJ/mol contre seulement 23kJ/mol dans notre étude pour zéro cycles.

Le coefficient de partage est nul $K_{P,F}=0$ pour les quatre matériaux. Ceci signifie que la migration est totale au bout du temps expérimental et que l'affinité solvant-Irganox 1076 est

plus élevée que celle de Polymère-Irganox 1076.

La température agit sur la migration suivant le modèle type Arrhénius particulièrement pour les formulations à zéro à deux cycles. Ceci permet de déterminer les vitesses de migration à n'importe quelle température.

Les valeurs du coefficient de diffusion sont semblables à ceux de Piringer à 40°C (tableaux [12-13]) mais elles sont 10 fois et même 100 fois plus faibles respectivement à 60°C et à 79°C. Ceci suppose que le solvant occasionne une perturbation dans le phénomène de diffusion ce qui est improbable. Ce modèle semble ne pas convenir à nos résultats à hautes températures.

Les valeurs du coefficient de diffusion sont de même ordre de grandeur que ceux de Limm à 60°C et 79°C (**tableaux [12-13]**) mais ils sont 10 fois plus faibles à 40°C. Ces valeurs sont donc plus adaptées à nos expériences à haute températures malgré une très faible énergie d'activation que le modèle de Limm n'a pas prise en compte.

Le $t_{1/2}$ a tendance à diminuer en fonction du nombre de cycles et aussi en fonction de la température. En effet, plus le matériau est fragilisé et aussi plus l'agitation thermique est élevée, plus il a tendance à libérer plus d'additif. A titre d'exemple, à 79°C, le $t_{1/2}$ est de 6,04heures à zéro cycle contre 3,18heures à trois cycles et après un cycle de recyclage, le $t_{1/2}$ est de 19heures contre 4,27 heures à 79°C.

Tableau III.13 : Evolution des paramètres des modèle de Piringer et de Limm et en fonction de la température

modèle	D_p à 40°C (cm ² /s)	D_p à 60°C (cm ² /s)	D_p à 79°C (cm ² /s)	Ea (kJ/mol)	D0 (cm ² /s)
Modèle de Piringer	$2,82.10^{-10}$	$2,84.10^{-9}$	$1,99.10^{-8}$	99,96	$1,39.10^7$
Modèle de Limm	$6,42.10^{-12}$	$9,88.10^{-11}$	$9,94.10^{-10}$	118,38	$3,74.10^8$

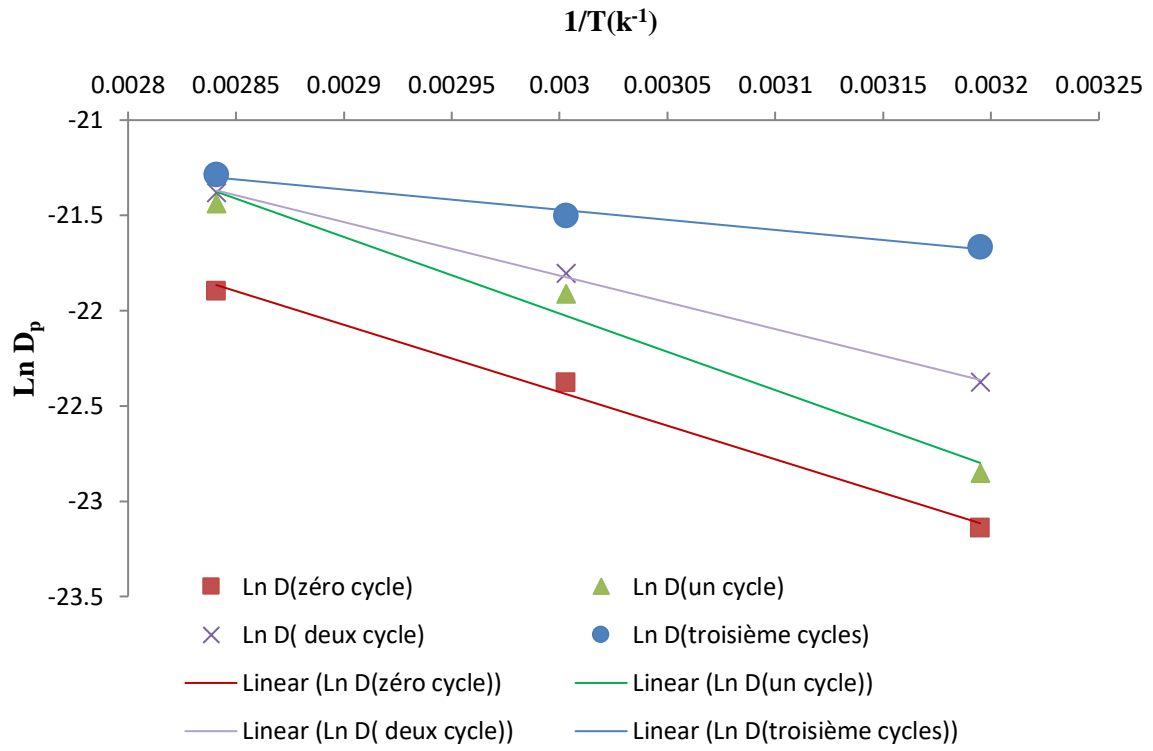


Figure III.44: Modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le matériau recyclé et non recyclé.

CONCLUSION

CONCLUSION

CONCLUSION

Notre sujet traite un aspect important de la santé publique, il s'intègre particulièrement à l'étude de la migration d'additifs présents dans les matériaux recyclés et non recyclés. Ces additifs qui sont sensés améliorer les propriétés physico-chimiques des emballages présentent dans la plupart des cas un caractère toxique ; l'éventuelle migration de ces additifs peut engendrer de graves conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique; Principalement lorsque ces emballages sont destinés à être en contact direct avec les aliments. Le suivi de la migration de ces additifs et sa modélisation devient une approche plus que nécessaire pour mieux comprendre les processus de diffusion/migration pour arriver à en minimiser ses conséquences.

L'étude que nous avons réalisée consiste à suivre et à modéliser la migration de l'Irganox 1076 au sein d'un nanocomposite PEHD/Cloisite 15A dans différentes conditions opératoires à savoir pour des temps de 72 Heures (3jours), 144 Heures (6jours) et 240 Heures (10 jours) et à des températures de 40°C, 60°C et 79°C.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que :

- Le coefficient de partage est nul en fonction du nombre de cycle et de la température correspondant dans les calculs à une migration totale de l'additif vers le simulant D. Ceci indique que l'affinité simulant D-Irganox 1076 est plus importante que l'affinité PEHD/C15A-Irganox 1076.
- La migration de l'Irganox 1076 dans le PEHD/Cloisite 15A est gouvernée par une cinétique diffusionnelle conforme à la 2^{ème} loi de Fick dans les conditions opératoires choisies. De plus, les valeurs calculées du coefficient de diffusion pour les différentes Formulations augmentent en fonction de la température suivant la loi type Arrhénius.
- $t_{1/2a}$ a tendance à décroître en fonction du nombre de cycles et en fonction de la température.
- La confrontation des valeurs des coefficients de diffusion trouvés à ceux des modèles semi-empirique Worst-case de Piringer et déterministe de Limm révèle que ces derniers ne peuvent être utilisés que ponctuellement car un écart important dans les valeurs des énergies d'activation qui se situent expérimentalement vers 23-33 kJ/mol contre 100 et 118 kJ/mol dans les modèles semi-empiriques.

CONCLUSION

En perspective, nous proposons :

- La poursuite de ce travail en variant le type de la nano-charge et/ou le pourcentage de cette dernière.
- Le suivi de la migration du côté du simulant D en utilisant l'UV-visible et les techniques chromatographiques.
- Etendre l'étude aux autres types de simulant.
- Réaliser des tests mécaniques sur les matériaux recyclés pour élucider les liens existants entre sa cohésion mécanique et la vitesse de migration de l'additif.

Référence Bibliographie

- [1] : A. BOUDET, Voyage au cœur de la matière plastique, Ed. CNRS, Paris, 2003.
- [2] : I. LAHLOU, Étude de la diffusion des arômes alimentaires dans les polymères hautes barrières, thèse doctorat, université LAVAL, 2003.
- [3] : S. LKEDDA, Vieillessement thermique du polyéthylène haute densité : Comportement mécanique et structurale, Thèse, Université de Tlemcen, 2014.
- [4] : BELLE, P.E; BAYER. N. LL. MAECKER, R.P. PAPENUS, D.B. PRIDDY, journal Appl. Polyme. Sci, vol 54, 1605-1612,1994.
- [5] : J. VERDU, In vieillissement des plastiques, Ed. AFNOR Technique, Paris, 1984.
- [6] : Commission Directive Concernant les Matériaux et Objets en Matière Plastique Destinés à Entrer en Contact avec les Denrées Alimentaires, Journal Officiel des Communautés Européenne, L220, 2002.
- [7] : HONG.NGA.V , des relations microstructure-propriétés de polymères semi-cristallins par la méthode Essential Work of Fracture, thèse, l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2009.
- [8] : P. WEISS, La chimie des polymères, Rapport, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2010.
- [9] : L. FREUND, Etude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibre naturelles, Approche expérimentale et modélisation, thèse doctorat, Université LORRAINE, 2018.
- [10] : Ludovic DOUMINGE, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, Université de La Rochelle, P7, 2010.
- [11] : M. MOUTOUNET, Interactions vin/emballage/environnement, thèse de doctorat, Aurélie Psychés-Bach, 2009.
- [12] : R. DOSSOGNE, Polyéthylène à haute densité PE-HD, traité Matériaux non métalliques, Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, A3315, 1996.
- [13] : K. AFFOUETEULAISS, Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-cote d'ivoire), thèse, université Dakar Sénégal, 2006.

Référence Bibliographie

- [14] : M. BOUTERFA, Traitement et valorisation des déchets de polyéthylène Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique : effet du comptabilisant sur ce paramètre, Thèse, université de S, 2011.
- [15] : R. DOSSOGNE, plastiques et composites , Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, A3000, 1996.
- [16]: Bertoldo M, Ciardelli F. Ferrara G. Scoponi M, Effect of the structure of reactor poly (propylene-co-ethylene) blends on the diffusion Coefficient and activation energy of a conventional antioxidant Macromol Chem Phys, 204-15-1869-1875, 2003.
- [17]: J.Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford : Oxford University Press: Piringer OG Evaluation of plastics food packaging for Food Addit Contam, 11-2-221-230, 1975.
- [18] : Piringer OG Évaluation des emballages alimentaires en plastique pour Food Addit Contam. 11-2-221-230, 1994.
- [19] : AIT cherif, Traitement et valorisation des déchets de polyéthylène, thèse doctorant Bejaïa, 2021.
- [20]: B. RANBY, J. RABEK, Photo de gradation, photo-oxidation and photo stabilization of polymers, Wiley-Interscience, Vol7, 1975.
- [21] : J. BOLLAND, G. Gee, Inhibition de la dégradation thermo-oxydante du polypropylène, Transactions of the Faraday Society, Vol 42, 1946.
- [22]: Moss, S. & Zweifel, H. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions, Polym. Degrad. Stab. 25, 217–245, 1989.
- [23] : Bach. C, Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly (éthylène téréphtalate) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrats, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [24] : Djoudi. L, Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2007.
- [25]: Mueller.W, & Jakob. I, Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes. Polym. Degrad. Stab. 79, 161–172, 2003.
- [26]: Saliha Chaoui. Elaboration et caractérisation de nano composite à matrice polymère : Approche expérimentale. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif, 2006.

Référence Bibliographie

- [27]: D.BELHADJ, Synthèse et Caractérisation de composites polyéthylènes dioxyde thiophène/Manganite-Fe, mémoire magister, Université Oran, 2010.
- [28]: J.M. BERTHELOT, Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures, 5ème Edition, Ed. Lavoisier, Paris, 2012.
- [29]: A. GABOUNE, Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nano composite de polyéthylène/montmorillonite, thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.
- [30]: C. BENBAYER, Nano composites à base d'argile et de surfactants polymérisables (SURFMERS) Synthèse et Propriétés, thèse doctorat, Université Oran, 2014.
- [31]: J-M. GLOAGUEN, J-M. LEFEBVRE, L'expertise technique et scientifique de référence, Techniques de l'Ingénieur, Afnor Technique, N2615, 2007.
- [32]: A. PANWAR, V. CHOUDHARY, D. K. SHARMA, Les nanocomposites polystyrène/argile, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol 30, 2011.
- [33]: G. BEYER, Nano composites : une nouvelle classe de retardateurs de flamme pour les polymères, Plastics Additives Compounds, Vol 4, 2002.
- [34]: S. PAVLIDOU, C.D. PAPASPYRIDES, A review on polymer-layered silicate nano composites, Progress in Polymer Science Vol 33, 2008.
- [35]: J. M. Gloaguen, J. M. LEFEBVRE, Nano composites polymères/silicates en feuillets, Technique de l'Ingénieur, Afnor Technique, N2615, 2007.
- [36]: H. FISCHER, Nano composites polymères : De la recherche fondamentale aux applications spécifiques, Matériels and Science Engineering C, Vol 23, 2003.
- [37]: Y. YANG, Z. K. YIN, J. WANG, X. Y. Qi, « Préparation and propriétés of organo soluble montmorillonite/polyamide and montmorillonite with various chemical surface modification méthodes Polymer, Journal des sciences appliquées des polymères, Vol 40, 1999.
- [38]: K. YANO, A. USUKI, Synthesis and properties of polyamide-clay hybrid Films, Journal of Polymer Science Partie A : Polymer Chemistry, Vol 35, 1997.
- [39]: O. ZAKI, Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène, thèse, Université de Paris-Est, Paris, 2008.

Référence Bibliographie

- [40] : N.Gontard, V.Guillard, S.Gaucel, S. & Guillaume. C, L'emballage alimentaire et l'innovation écologique dans toutes leurs dimensions. *Innov. Agron.* 58, 1–9, 2017.
- [41] : G.W. EHRENSTEIN, F. MONTAGNE, Matériaux polymères : Structure, Propriétés et Application, Ed. HERMES, Paris, 2000.
- [42]: M. J. KIRWAN, J.W. STRAWBRIDGE, *Plastics in food packaging*, Ed. Blackwell publishing, CRC Press, Etats-Unis, 2003.
- [43] :M. REYNE, *Technologie des plastiques*, Ed. HERMES, Paris, 1998.
- [44]: Katan, L, *Migration from food contact materials*, Springer, 1996.
- [45] : J. Linssen, P. Janssens, J. Reitsma, J. C. E. & Roozen, Sensory analysis of polystyrene packaging material taint in cocoa powder for drinks and chocolate flakes. *Food Addit, Contam.* 8, 1–7, 1996.
- [46]: Piringer, O. & Rtitier, Sensory problems caused by food and packaging interactions, *Plast. Packag, Mater. Food Barrier Funct, Mass Transp, Qual. Assur. Legis.* 407, 2008.
- [47] : Wessling, C. Nielsen, T. Leufvén, A. & Jägerstad, M. Retention of tocopherol in low density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP) in contact with foodstuffs and food simulating liquids, *J. Sci. Food Agric.* 79, 1635–1641, 1999.
- [48]: Weng.Y, M. Chen, Antimicrobial food packaging materials from poly (ethylene-co-methacrylic acid), *LWT-Food Sci. Technol*, 32, 191–195, 1999.
- [49]: Brydson. J, *Plastics materials*, Elsevier, 1999.
- [50]: Konkol.L, Contaminant levels in recycled PET plastic, Swinburne Univ. Technol, Victoria, 2004.
- [51]: Piringer. O, Mathematical modelling of chemical migration from food contact materials, *Chem. Migr, food contact Mater*, 180–202, 2007.
- [52]: Piringer. O, G. & Baner, *Plastic packaging materials for food: barrier function, mass transport, quality assurance, and legislation*, John Wiley & Sons, 2008.
- [53] : K. HINRICHS, O. PIRINGER, Evaluation of migration models to used under Directive 90/128/EEC, Final report contract SMT4-CT98-7513, European Commission, Directorate General for Research, Report-EUR 20604EN, Brussels, 2002.

Référence Bibliographie

- [54]: P. MERCEA, Diffusion Data for Low Molecular Weight Organic Substances in Polyethylene's, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. In Plastic Packaging Materials for Food, Barrier Function, Mass transport, Quality Assurance and Legislation, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [55]: A.L. Baner, Partition Coefficients, In Plastic Packaging Materials for Food, Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation. O.G. Piringer & A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [56] : O. Vitrac, C. Joly, Bases Physicochimiques pour l'Evaluation de la Conformité des Matériaux au Contact des Aliments, INRA, <http://h29.univ-reims.fr>, 2007.
- [57] : A. Reynier, P. Dole, A. Feigenbaum, Additive Diffusion Coefficients in Polyolefins II, Effect of Swelling and Temperature on the $D=f(M)$ Correlation, Journal of Applied Polymer Science 82 2334-2443, 2001.
- [58] : P. Hernandez-Munoz, R. Catala, R. Gavana,. Food aroma Partition Between Packaging Material and Food Simulants, Food additives and Contaminants 18 (7) 673-682, 2001.
- [59] : D.W. Krevelen, Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical structure : Their Numerical Estimation and Prediction for Additive Group Contribution, 3rd edition. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1990.
- [60] : J. Bicerano, Prédiction of polymer Properties, 2nd edition. Marcel Dekker Inc, New York, 1996.
- [61] : E. Helmroth, R. Rijk, M. Dekker, W. Jongen, Predictive Modeling of Migration from Packaging Materials into Food Products for Regulatory Purposes, Trends in Food Science & Technology 13 (3) 102–109, 2002.
- [62] : A.E. Schouten, A. Van Der Vegt, Plastics, Delta Press, Overberg (The Netherlands), 1987.
- [63] : O. Piringer, Evaluation of Plastics for Food Packaging, Food Additives and Contaminants 11 221-230, 1994.
- [64] : K.Figge, Migration-Theorie and Praktische Beispiele. Migration bei Kunsstoffverpackungen, G.H. Hauschild, E. Springler (Eds.) Wissenschaftliche Verlags gesellschaft mbH, Stuttgart, 1988.
- [65] : J. Koszinowski, O. Piringer, Der Einfluß von Verteilungsvorgängen im System Pack Packstoff/Füllgut auf die Qualität Kunststoffverpackter, Flüssiger Lebensmittel unKosmetika. Verpackungs-Rundschau, Technisch-wissenschaftliche Beilage 40 (5) 39-44, 1989.

Référence Bibliographie

- [66] : I. SKJEVRAK, C. BREDE, I.L. STEFFENSEN, A. MIKALSEN, J. ALEXANDER, P. FJELDAL, H. Herikstad, Non-targeted multi-component analytical surveillance of plastic food contact materials: Identification of substances not included in EU positive lists and their risk assesment , Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, Vol 22, 2005.
- [67] : A. FEIGENBAUM, A. M. RIQUET, V. DUCRUET, D. SCHOLLER, Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach, Journal of Chemical Education, Vol 70, 1993.
- [68] : K. S. KWAN, C.N. P. SUBRAMANIAM, T. C. Ward, Effect of penetrant size, shape, and chemical nature on its transport through a thermoset adhesive, Esters and Polymer, Vol 44, 2003.
- [69]: I. SEVERIN, A.M. RIQUET, M.C. CHAGNON, Evaluation et gestion des risques matériaux d'emballage à contact alimentaire, Cahiers de Nutrition et de Diététique, Vol 46, 2011.
- [70] : M. MOUTOUNET, Interactions vin/emballage/environnement, thèse de doctorat, Aurélie Psychés-Bach, 2009.
- [71]: P.Y. PENNARUN, Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France), 2001.
- [72]: M. MURAMATSU, M. OKURA, K. KUBOYAMA, Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer film: temperature and humidity dependence, Radiation physics and chemistry, Vol 68, 2003.
- [73]: K.ITO, Y. SAITO, T. YAMAMOTO, Y. UJIHIRA, K. Numura, Correlation study between oxygen permeability and free volume of ethylene-vinyl alcohol copolymer through positronium lifetime measurent, Macromolecules, Vol 34, 2001.
- [74]: B. JASSE, A.M. SEUVRE, M. MATHLOUTHI, Permeability and structure in polymeric packaging materials, In Food Packaging and Preservation, 1999.
- [75]: Armstrong. R. B, Effects of polymer structure on gas barrier of ethylene vinyl alcohol (EVOH) and considerations for package development, 2002.
- [76] : A. FEIGENBAUM, E. BARTHÉLÉMY, Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson, Rapport AFSSA, 2006.

Référence Bibliographie

- [77]: L. KONKOL, Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne , thèse, University of Technology, Victoria (Australia) , 2004.
- [78]: R.M. BARRER, Nature of the diffusion process in rubber, Nature, Vol 140, 1937.
- [79]: A. AQW3LEUVEN, U. STÖLLMAN, Polymer films as aroma barriers at different temperatures, ZLebens Forsch, Vol 194, 1992.
- [80]: J. Crank, The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [81]: O. Piringer, Evaluation of Plastics for Food Packaging, Food Additives and Contaminants 11 221-230, 1994.
- [82]: Mathematical Models Annex I, Food Contact Materials – Practical Guide: A practical Guide for Users of European Directives. File: Practical Guide SANCO D3/LR D, European Commission, 2003.
- [83] : T. Begley, L. Castle, A. Feigenbaum, R. Franz, K. Hinrichs, T. Lickly, P. Mercea, M.Milana, A. O'Brien, S. Rebre, R. Rijk, O. Piringer, Evaluation of Migration Models that might be Used in Support of Regulations for Food-Contact Plastics. Food Additives and Contaminants 22 (1) 73-90, 2005.
- [84] : M. Hamdani, A. Feigenbaum, J.M. Vergnaud, Prediction of Worst Case Migration from Packaging to Food using Mathematical Models, Food Additives and Contaminants 14 490-506, 1997.
- [85] : M. Hedenqvist, A. Angelsok, L. Edsberg, P.T. Larsson, U.W. Gedde, Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene : Free Volume and Morphology, Polymer 37 2887-2902, 1996.
- [86]: M. HEDENQVIST, A. ANGELSOK, L. EDSBERG, P.T. LARSSON, U.W. GEDDE, Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene : Free Volume and Morphology, Polymer, Vol37, 1996.
- [87]: M.P. Tonge, R.G. Gilbert, Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers, Polymer, Vol 42, 2001.
- [88]: T. NAYLOR, C. BOOTH, C. PRICE, Comprehensive Polymer Science, Pergamon, Oxford, Vol 2, 1988.
- [89] : M. L. MILAN, Elaboration de compounds à charges lamellaires : suivi et compréhension des mécanismes de dispersion dans le fondu, thèse de doctorat, Villeurbanne : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2006.

Référence Bibliographie

- [90] : P. AMARELIS, Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires, thèse doctorat, Université Paris 6, France, 2005.
- [91] : M. N. ANDRES PEREZ, Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nano composites Silicones , thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008.
- [92] : A. GABOUNE, Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nano composite de polyéthylène/montmorillonite, thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.
- [93] : M.W. LERTWIMOLNUN, Réalisation des nano composites polypropylène/ Argile par extrusion bivis, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (France), 2006.
- [94] : S. BOUCARD, Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nano structuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé démise en œuvre dans le fondu », thèse doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.
- [95]: R. E. WHITE, Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource, The Journal of Applied Ecology, Vol 36, 1999.
- [96]: M. J. MINET, Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides, thèse, Université Paris XI, Orsay, France, 2003.
- [97] : S. PAVLIDOUA, C.D. PAPASPYRIDES, A review on polymer-layered silicate nano composites, Progress in Polymer Science, Vol 33, 2008.
- [98] : A. ILLAIK, Synthèse et caractérisation de nano composites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [99]: J. CRANK, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Vol 2, 1975.
- [100]: E. Helmroth, R. Rijk, M. Dekker, W. Jongen, Predictive Modeling of Migration from Packaging Materials into Food Products for Regulatory Purposes, Trends in Food Science & Technology 13 (3) 102–109, 2002.
- [101] : M. Hedenqvist, A. Angelsok, L. Edsberg, P.T. Larsson, U.W. Gedde, Diffusion of Small-Molecule Penetrants in Polyethylene : Free Volume and Morphology, Polymer 37 2887-2902, 1996.
- [102]: M.P. Tonge, R.G. Gilbert, Testing Free Volume Theory for Penetrant Diffusion in Rubbery Polymers, Polymer 42 1393-1405, 2001.

Référence Bibliographie

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

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

[105]: Copyright, Ciba specialty chemicals Inc, 2004.

[106] : A. KERKOUR, Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un faim en Polyéthylène base Densité, thèse, Université de Jijel, 2010.

[107]: PRESS, W.H. FLANNERY, B.P, TEUKOLSKY, S.A, in numerical Recipes in Pascal, Ed. Cambridge, University Press, Cambridge, 1989.

[108]: BEVINGTON, P.R.ROBINSON, D.K, in Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Ed. Mc Grow-Hill, New- York, 1992.