

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la

Recherche Scientifique

Université ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA -



**Faculté de Technologie**

**Département de Génie Des Procédés**

**Laboratoire des L.M.O**

## **Mémoire**

**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**

**Master**

**Domaine : Science et Technologie    Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie des Procédés des matériaux**

Présenté par

**M<sup>elle</sup> GALOUL Melissa**

**M<sup>elle</sup> DJAOUD Hamama**

Thème

*Etude et modélisation de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant des aliments gras à partir d'un nanocomposite PEBDL/Cloisite15A*

**Soutenue le : 21/06/2023**

*F. REZGUI*

*L. ZAIDI*

*A. KERKOUR*

*A. BENCHAOUI*

*Professeur*

*MCB*

*Professeur*

*Doctorant*

*Université de Bejaïa*

*Université de Bejaïa*

*Université de Bejaïa*

*Université de Bejaïa*

**Devant le jury :**

*Président*

*Examineur*

*Encadreur*

*Co-Encadreur*

**Année Universitaire 2022/2023**

## *REMERCIEMENT*

*Tout d'abord, en adressant nos remerciements à dieu, source de tout grâces et de toutes bénédiction qui nous a donner la force et l'aide pour réalise ce travail de premier jour à nous jour-là.*

*On veut exprimer notre gratitude envers tout personnes qu'ils nous soutenu et aidé tout long de ce parcours.*

*Merci à notre encadreur Monsieur A.KERKOUR qu'il était notre guide et notre bras droit dans ce propre travail et qu'il n'a jamais ignoré nos questions à propos ce travail durant tout la période de travail.*

*Ensuite on veut remercier notre CO encadreur Monsieur A. BENCHAOUI qu'il nous a donné beaucoup d'aider à propos notre travail et qui on veut remercier encore une autre fois pour ces conseils pour dépasser le stress à chaque fois.*

*Après ça on profite l'occasion pour remercier les membres de jury qu'ils honorant le jour le plus important pour nous.*

*Sans oublier tous nos profs chaque un a son nom, toutes les consignes universitaires de l'université Abed Rahman mira -Bejaïa- et sur tête monsieur le doyen.*

*Je tiens également à remercier toute l'équipes du laboratoire des matériaux organiques.*

*Mes chaleureux remerciement va aussi aux techniciens pour leur aide et leur gentillesse.*

# DÉDICACES

*A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation et de ses dévouements*

*A ma chère mère*

*A celui qui s'est changé la nuit en jour pour m'assurer les bonnes conditions*

*A mon cher père*

*A celle qui m'a toujours soutenu et encouragé qui a été tout le temps avec moi-même si la distance qui y'a entre nous*

*A ma chère sœur*

*A mes deux frères « AKLI et GAYA » qui sont toujours à mes côtés*

*A mes grands-parents qui transmettent des mots de sagesse à moi*

*A toutes les membres de ma famille surtout mes tantes « MARBOUHA, SALOUA, MARIAMA et LAMIA »*

*A tous mes amis et surtout ma moitié « SARRA » et « GHILAS »*

*A ma binôme « HAMAMA » avec qui j'ai partagé tous ces moments*

*A vous cher lecteur*

*Melissa*

# DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers **parents** pour leurs soutiens, leurs patiences, leur encouragement durant mon parcours scolaire que dieu les protège et les garde à mes cotés*

*A mes sœurs Souad, Nadjoua, Chahrazad, Rabha, Ikhlil*

*A ma soeur Loiza et son mari Khirdine et son prince Anis et sa princesse Ilina*

*A ma soeur Sabrina et son mari Read et ses deux princesses Ania, Thiziri*

*A toute ma grande famille*

*A mes fidèles amies*

*A mes collègues des études*

*Et à tous ceux qui sont chers*

*Hamama*

---

**Sommaire**

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	3
<b><i>Chapitre I : Les nanocomposites dans les emballages alimentaires.</i></b>	
I.1 Matériaux nanocomposites	5
I.2 Constituants d'un composite polymère	6
I.2.1 Matrices	6
I.2.1.1 Différentes nature de la matrice	6
I.2.2 Renforts	7
I.2.2.1 Différents types de renfort	7
I.2.3 Charges	7
I.2.3.1 Les nanocharges	7
I.2.3.2 Définition d'argile	8
I.2.3.2.1 Différentes classes d'argiles	8
I.2.3.3 Montmorillonite	9
I.3 Définition d'un polymère	10
I.3.1 Polyéthylène (PE)	11
I.3.1.1 Polyéthylène basse densité linéaire	12
I.4 Emballages alimentaires	13
I.4.1 L'emballage alimentaire thermoplastique	14
I.4.2 Types d'emballages alimentaires plastiques	15
<b><i>Chapitre II : Etude et Modélisation de la migration vers les aliments et simulants d'aliments</i></b>	
II.1 Processus vieillissement	16
II.1.1 Vieillissement chimique	16
II.1.2 Vieillissement physique	17
II.2 Interactions emballage/aliment	17
II.2.1 Perméation	18
II.2.2 Sorption	18
II.2.3 Migration	18
II.2.3.1 Additifs	19
II.2.3.2 Stabilisants	20
II.2.3.2.1 Stabilisants UV	21
II.2.3.2.2 Antioxydants	21
II.3 équations général de la diffusion	23
II.3.1 Loi de Fick	23
II.3.2 Conditions générales d'application du modèle	24
II.3.3 Coefficient de diffusion	26
II.3.4 Le coefficient de partage	26
II.3.5 Approche worst-case	26
II.3.6 Approche déterministe	28

II.4 Spectroscopie d'absorption UV- visible	28
II.4.1 Principe	29
II.4.2 Loi d'absorption de la lumière-loi de Beer-Lambert	29
<b>Chapitre III : Etude expérimentale</b>	
III.1 Matériaux utilisés pour la préparation des films	30
III.1.1 le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)	30
III.1.2 Irganox 1081	30
III.1.3 Cloisite 15A	31
III.2 Procédures expérimentales	31
III.2.1 Extrusion	31
III.2.1.1 Préparation des films	32
III.3 Techniques de caractérisation	33
III.3.1 La spectroscopie UV-visible	33
III.3.2 Courbe d'étalonnage	33
III.4 Protocole opératoire de l'étude de la migration du stabilisant Irganox 1081	38
III.5 Protocole opératoire de l'étude de la pénétration du simulant D dans la matrice du PEBDL	39
III.6 Modélisation de la migration	40
III.6.1 Etude de la migration	40
III.6.1.1 La modélisation de la migration	40
III.7 Résultats et discussions	43
III.7.1 Étude de la migration de l'Irganox 1081 à différentes températures et à différentes teneurs en Cloisite 15A	43
III.7.2 Modélisation de migration de l'Irganox 1081 à différentes températures et à différentes teneurs en Cloisite 15A	54
III.7.2.1 Modélisation de la migration conformément à la seconde loi de Fick	55
III.7.2.2 Modélisation de l'effet de la température conformément au modèle de Naylor (modèle type-Arrhenius)	62
III.7.2.3 Confrontation de modélisation aux modèles de Piriger et de Limm	65
Conclusion	68

## Liste des abréviations

**Abs** : Absorbance.

**CI5A** : Cloisite 15 A

**CMO** : Composites à matrices organiques.

**CMC** : Composites à matrices céramiques.

**CMM** : Composites à matrices métalliques.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**$D_p$**  : Coefficient de diffusion.

**D** : Facteur de fréquence.

**$D_0$**  : Coefficient de diffusion hypothétique.

**$E_a$**  : Energie d'activation.

**F** : Formulation.

**Ir-81** : Irganox -1081.

**I** : Longueur de la cuve.

**$K_{P,F}$**  : Coefficient de partage.

**LMS** : Limite de migration spécifique.

**M** : Masse molaire.

**$m_0, m_1$**  : Masses.

**P** : Polymère.

**PP** : Polypropylène.

**PA** : Polyamides

**PS** : Polystyrène.

**PVC** : Polychlorure de vinyle.

**PE** : polyéthylène.

**PMMA** : Poly méthacrylate de méthyle

**PEBDL(LLDPE)** : Polyéthylène base densité linéaire.

**PET** : Polyéthylène téréphtalique.

**PEBD** : Polyéthylène base densité

**PEHD** : Polyéthylène haut densité.

**PEBDL** : Polyéthylène basse densité linéaire.

**PEUHPM** : Polyéthylène à masse molaire élevée.

**PER** : Polyéthylène réticulé.

**PERHD** : Polyéthylène réticulé à haute densité.

**PEMD** : Polyéthylène à moyenne densité.

**PETBD** : Polyéthylène à très basse densité.

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

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

**SABIC** : Saudi Basic Industries Corporation.

**SiO<sub>2</sub>** : Oxydes de silicium.

**T** : Température absolue de diffusion en kelvin.

**UV** : Ultraviolets.

**D<sub>0</sub>, α', A'p, k** : Paramètres d'ajustement.

**λ** : Longueur d'onde des rayons X.

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



## Liste des figures

**Figure I.1 :** Représentation schématique d'un matériau composite.

**Figure I.2 :** Représentation de l'argile montmorillonite.

**Figure I.3 :** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

**Figure I.4 :** Les plasties ou matériaux polymère.

**Figure I.5 :** Le polyéthylène et sa structure.

**Figure I.6 :** Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire.

**Figure II.1 :** Les interactions entre l'emballage et l'aliment.

**Figure II.2 :** Schématisation du phénomène de diffusion dans un polymère fini.

**Figure II.3** Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible.

**Figure III.1 :** Structure chimique de l'irganox 1081.

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

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

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

**Figure III.5 :** La spectroscopie UV-visible.

**Figure III.6 :** Evolution de l'absorbances à 294 nm en UV en fonction de la teneur en Ir-81 pour chacune des formulations (F011 et F051).

**Figure III.7:** Courbe d'étalonnage de l'Ir-81 dans les formulations : a- F001, b- F011, c- F031, d- F051) obtenue par UV.

**Figure III.8 :** les erlenmeyers contenant de solution avec les films dans une étuve de migration.

**Figure III.9 :** balance de précision.

**Figure III.10 :** organigramme de déroulement du programme.

**Figure. III.11 :** Évolution en fonction du temps de la migration de l'Ir-81 dans la simulant D à T=30°C, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

**Figure III.12 :** Évolution de la migration de l'Ir-81 dans le simulant D à 30°C à partir des formulations F001, F011, F031 et F051.

**Figure. III.13 :** Évolution en fonction du temps de la migration de l'Ir-81 dans la simulant D à T= 45°C, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

**Figure III.14 :** Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 45°C à partir des films (0%, 1%, 3%, 5%) du stabilisant.

**Figure. III.15 :** Évolution en fonction du temps de la migration de l'Ir-81 dans la simulant D à T= 60°C, suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

**Figure III.16 :** Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 60°C à partir des films (0%, 1%, 3%, 5%) du stabilisant.

**Figure III.17 :** Évolution en fonction du temps de la migration de l'Ir-81 dans la simulant D à T= 75°C, Suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

**Figure III.18 :** Évolution de la migration de l'Ir-81 dans le simulant D à 75°C à partir des films (0%, 1%, 3%, 5%) du stabilisant.

**Figure III.19 :** Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Ir-81 à partir des films de PEBDL à 30°C à différentes teneurs en C15A en fonction du temps.

**Figure III.20 :** Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Ir-81 à partir des films de PEBDL à 45°C à différentes teneurs en C15A en fonction du temps.

**Figure III.21 :** Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Ir-81 à partir des films de PEBDL à 60°C à différentes teneurs en C15A en fonction du temps.

**Figure III.22 :** Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Ir-81 à partir des films de PEBL à 75°C à différentes teneurs en C15A en fonction du temps.

**Figure III.23 :** l'évolution de la pénétration du simulant D (plastification) dans les différentes matrices PEBDL/C15A à différentes températures.

**Figure III.24:** Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution de la migration de l'Ir-81 dans le matériau PEBDL dans les différentes formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051

**Figure III.25 :** Modèles type Piringer et Limm.

**Figures III.26:** comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution de la migration de l'Ir-81 dans le matériau PEBDL.

## Liste des tableaux

**Tableau I.1** : propriétés mécaniques, thermiques et physiques.

**Tableau I.2** : Matières plastique les plus utilisées dans l'emballage.

**Tableau II. 1** : Principaux Types d'additifs utilisés les matériaux plastiques.

**Tableau II.2** : Nom, fonction chimique, masse moléculaire(M) et température de fusion ( $T_f$ )  
De quelques antioxydants commerciaux de PE.

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

**Tableau II.4** : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.

**Tableau III.1**: Caractéristiques de la C15A.

**Tableau III.2**: Notions des différentes formulations.

**Tableaux III.3** : les équations semi-empiriques de Piringer et le modèle le Limm

**Tableau III.4** : Migrations maximales obtenues après 6 semaines dans le simulant D.

**Tableau III.5** : Migrations maximales obtenues après 10080 minutes dans le simulant D.

**Tableau III.6** : Migrations maximales obtenues après 150 minutes dans le simulant D.

**Tableau III.7** : Migrations maximales obtenues après 90 minutes dans le simulant D.

**Tableau III.8** : Évolution des paramètres diffusionnels (coefficient de diffusion, coefficient de partage) en fonction de la température et de la charge.

**Tableau III.9** : Modèle type-Arrhenius liés à la migration en fonction de la teneur en charge de C15A.

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

---

## *Introduction*

---

## **Introduction**

L'emballage fait partie de la vie quotidienne, des entreprises et des consommateurs modernes. Il offre de nombreux avantages pour le produit lui-même, mais aussi pour différents utilisateurs tels que les fabricants d'emballages, les distributeurs, les conditionneurs, les entreprises alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques, l'industrie, le commerce et bien sûr les consommateurs. Souvent méprisés et banals lorsqu'ils sont en fin de vie, les emballages sont la quintessence de l'intelligence humaine qui profite à tous. L'industrie de l'emballage représente 2,7 % du total des brevets. Les baby-boomers et les générations suivantes ont un accès facile aux produits, notamment à l'épicerie, grâce au développement des supermarchés, des magasins de détail et désormais de la vente en ligne. Les progrès des matériaux d'emballage et des machines d'emballage ont permis de livrer de grandes quantités de produits en temps opportun et à faible coût. L'introduction des polymères plastiques dans les années 1960 a permis l'innovation des procédés et la mise en œuvre d'emballages adaptés à la fonctionnalité et aux besoins du produit. L'introduction de la grande distribution dans les années 1970 a accéléré l'innovation au service des consommateurs. La prise en compte de l'usage par les utilisateurs ou les consommateurs est une source de créativité au profit des personnes, notamment des personnes âgées.

Parmi les matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages on trouve les matières plastiques, qui ont acquis une place importante dans le secteur alimentaire : les produits laitiers, l'épicerie, les viandes et poissons, les boissons sont maintenant couramment conditionnées dans des emballages en plastique. Ce sont complémentés au cours de leur fabrication à l'aide de substances appelées additifs afin de faciliter leur mise en œuvre, d'améliorer leurs propriétés mécaniques, chimiques et biologiques et d'augmenter leur durée de vie.

Les polyéthylènes occupent une place de plus en plus importante dans la vie quotidienne de l'homme et font partie de la catégorie des polyoléfinés, qui regroupe tous les emballages souples couramment utilisés dans l'agro-alimentaire et au contact avec la nourriture. En 2000, le polyéthylène représente plus de 75% du marché. [1,2].

Dans ce travail, nous allons suivre et modéliser le comportement migratoire d'un antioxydant primaire, de la famille des phénoliques, dans le polyéthylène basse densité linéaire, contenant d'une nanocharge argileuse (Cloisite 15A). Cet additif, l'Irganox 1081, ne présente

pas à ce jour de Limite de Migration Spécifique (en anglais SML) faute de prise en charge suffisante par la communauté scientifique.

Pour atteindre cet objectif, nous allons diviser ce mémoire en deux parties distinctes :

- La première partie est réservée à la recherche bibliographique que nous diviserons à son tour en deux chapitres :
  - **Chapitre 1:** « Les nanocomposites dans les emballages alimentaires».
  - **Chapitre 2:** « Etude et Modélisation de la migration vers les aliments et stimulants d'aliments ».
- La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons décrire principalement les matériaux utilisés (PEBDL, Irganox 1081 et la Cloisite 15A), les conditions d'analyse, les modes opératoires utilisés, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation employée.

Nous terminerons enfin par une conclusion générale résumant l'essentiel de cette étude, que des recommandations pour la poursuite de ce travail ainsi que la bibliographie consultée.

---

*Chapitre I*

---

***Les nanocomposites dans les emballages alimentaires***

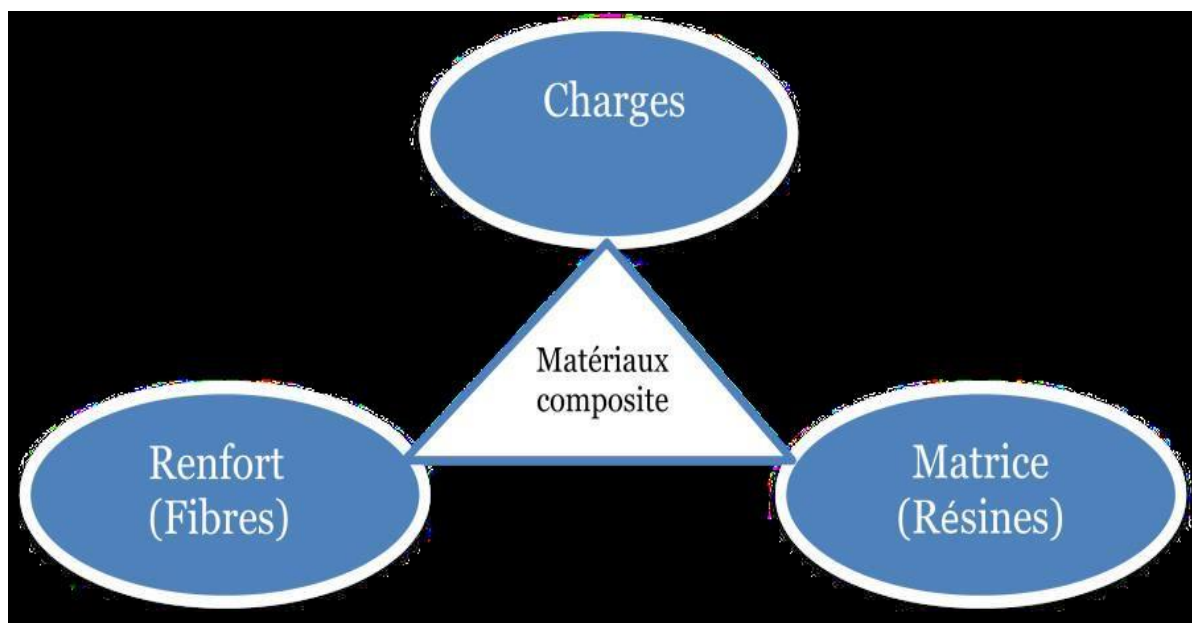
## Chapitre I : Les nanocomposites dans les emballages alimentaires

### I.1 Matériaux nanocomposites :

Un matériau composite est un assemblage de deux matériaux non miscibles, constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents (*Figure I.1*), l'une continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort, les composants doivent être physiquement identifiés, il doit exister une interface distincte entre eux. On cherche généralement par cette association une complémentarité pour avoir une synergie de propriétés, conduisant à un matériau aux performances globales améliorées.

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles :

- Les composites à matrices organiques (CMO) qui ne peuvent pas être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C.
- Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications à haute température comme les oxydes.
- Les composites à matrices métalliques (CMM) qui sont utilisés jusqu'à 600°C. [3]



*Figure I.1 : Représentation schématique d'un matériau composite*



Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs :

- De la nature et les propriétés des matériaux constituants,
- De la géométrie et la distribution du renfort,
- Des interactions entre les constituants et la nature de l'interface matrice/renfort.

[4,5]

## **I.2 Constituants d'un composite polymère :**

### **I.2.1 Matrices :**

Contrairement aux composites traditionnels, les micro/nano composites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- Les thermoplastiques (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA...);
- Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...);
- Les élastomères. L'ensemble des combinaisons matrice-charge définit par conséquent un champ potentiel de développement extrêmement large. [6]

#### **I.2.1.1 Différentes natures de la matrice :**

Les matrices polymères thermoplastiques peuvent se présenter sous différentes formes :

- Granulés,
- Filament,
- Poudre.

## **I.2.2 Renforts :**

Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques) [7].

### **I.2.2.1 Différents types de renfort :**

Les renforts les plus utilisés se présentent sous forme de fibres ou formes dérivées et constituent une fraction volumique de matériau composite généralement comprise entre (0.3 et 0.7) [8]

- Les renforts fibres se présentent sous diverses formes commerciales [9].
- Sous forme de tissus (tissus taffetas, toiles, serge, etc. ...)
- Sous forme de mat (à fil coupé, à fil continu).

## **I.2.3 Charges :**

L'objet de la charge renforçant est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine, ou diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines. En général, ces charges sont des microbilles ou des particules (poudre) [10.11].

Les principales charges utilisées sont :

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

### **I.2.3.1 Nanocharges :**

Les nanocharges présentent l'intérêt de conférer une grande surface d'échange avec la matrice lorsque la dispersion est optimale. Par conséquent, différentes améliorations du

comportement physique des polymères peuvent être alors attendues et ceci pour de faibles taux de charges (quelques pourcents).

Une augmentation de la tenue thermique des nano-composites est également constatée grâce à la diminution de la mobilité des chaînes des polymères en interaction avec la surface des nanocharges. Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion de gaz [12].

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 [13].

### **I.2.3.2 Définition d'argile :**

L'argile est une roche plastique, imperméable, façonnable et résistante quand elle est imbibée d'eau. Elle est d'origine sédimentaire ou volcanique. Les argiles constituent un groupe d'aluminosilicates hydratés formés par l'altération de roches feldspathiques comme le granite. Le degré de pureté des argiles varie dans les plus larges limites, depuis l'aluminium pratiquement pur jusqu'aux marnes argileuses et à la terre glaise en passant par les argiles riches en oxydes de silicium  $\text{SiO}_2$ , en oxyde de calcium et en alcalins [14].

Les argiles naturelles, faciles à extraire, sont des candidates idéales pour des nanorenforts, mais surtout, les processus de mise en forme des polymères sont largement maîtrisés et peu coûteux. C'est ce qui explique le développement des nanocomposites à matrice polymère par rapport à ceux à matrice céramique et métallique.

#### **I.2.3.2.1 Différentes classes d'argiles :**

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...). Le

critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, [15] deux grandes classes sont définies :

- Les argiles phylliteuses : Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets
- Les argiles fibreuses : sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents. [16]

### I.2.3.3 Montmorillonite :

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite son terme commercial est La bentonite. Elle représente plus de 80% de la totalité du minéral. Le reste ce sont des impuretés tels que : quartz, kaolinite, cristobalite, feldspath, ... [17]

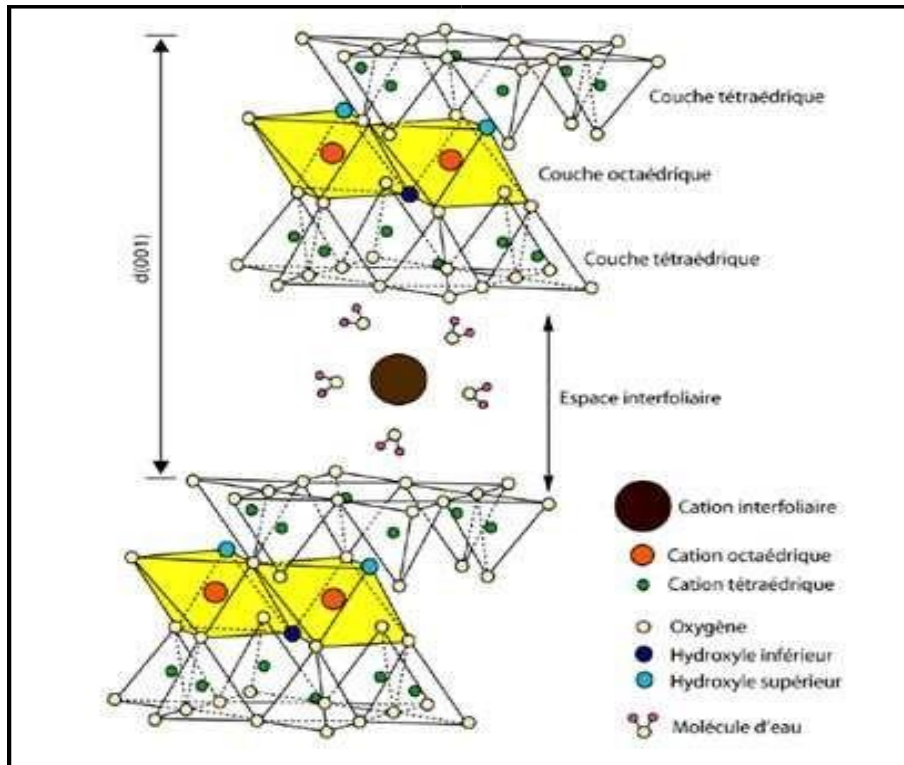
La montmorillonite est une argile blanche comme elle est présentée dans la **Figure I.2**, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est de  $90\text{m}^2/\text{g}$ . [18]



**Figure I.2** : représentation de l'argile montmorillonite.

La structure de la montmorillonite est présentée dans la **Figure I.3**, le feuillet représenté est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace

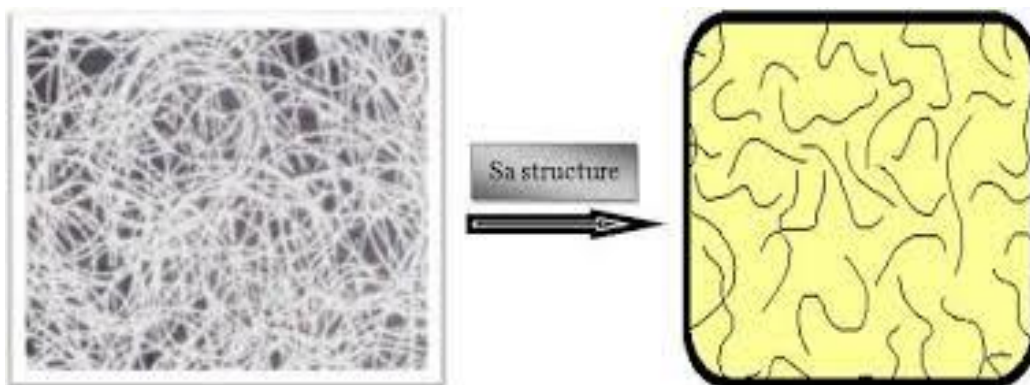
interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de  $14\text{\AA}$ , épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau ( $9.8\text{\AA}$  pour une montmorillonite séchée à  $110^\circ\text{C}$ ). [19]



**Figure I.3:** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [20].

### I.1.2 Définition d'un polymère :

Le terme polymère désigne une famille de matériaux. D'un point de vue chimique, les polymères sont des macromolécules comme la **Figure I.4** le montre, c'est-à-dire de longues chaînes de groupes chimiques appelés monomères reliées entre elles par des liaisons covalentes [21].



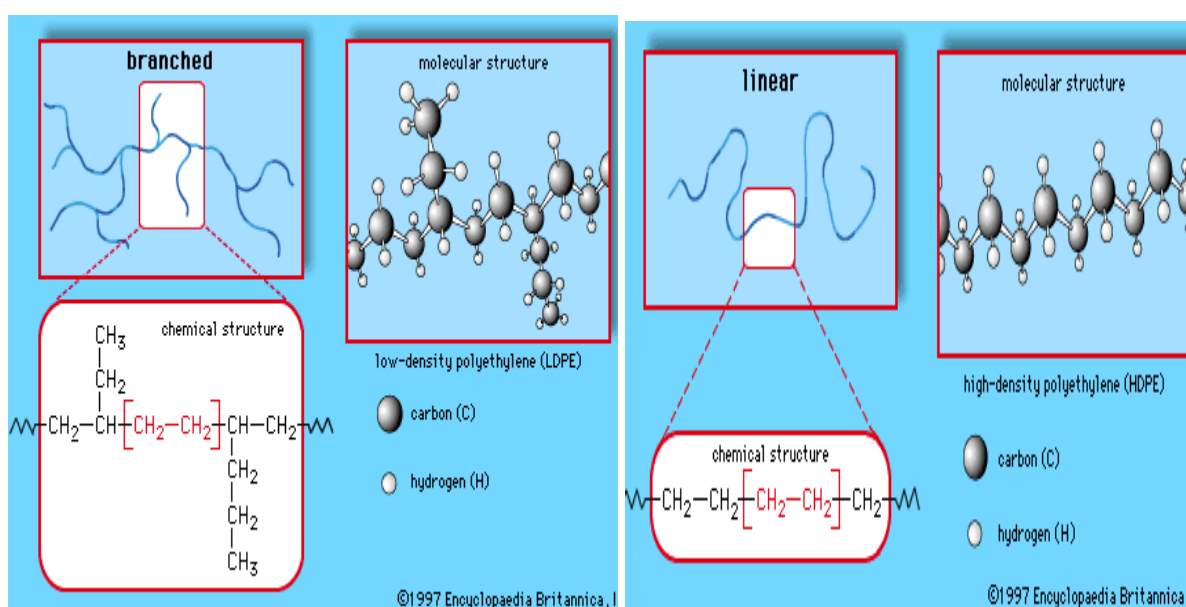
**Figure I.4 :** les plasties ou matériaux polymères.

### I.1.2.1 Polyéthylène (PE) :

#### ➤ Définition et structure :

Le polyéthylène ou polythène, est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un matériau semi-cristallin obtenu par la polymérisation des monomères d'éthylène ( $C_2H_4$ ) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif  $-(CH_2)-$ , voir la **Figure I.5**.

C'est le plus important polymère de synthèse, devant le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS) [22].



**Figure I.5 :** le polyéthylène et sa structure.

#### ➤ Types de polyéthylène :

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

- PEBD, polyéthylène basse densité
- PEBDL, polyéthylène basse densité linéaire
- PEHD, polyéthylène haute densité
- PEUHPM, polyéthylène à masse molaire élevée
- PER, polyéthylène réticulé
- PERHD, polyéthylène réticulé à haute densité

- PEHD, polyéthylène à haute densité
- PEAD, polyéthylène à densité moyenne
- PEHD, polyéthylène à haute densité
- PETBD, polyéthylène à très basse densité [23].

### I.1.2.2 Polyéthylène basse densité linéaire :

Le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL ou LLDPE) est un plastique de la famille polyoléfines. Il est fabriqué à partir d'éthylène, un gaz naturel, qui est polymérisé pour former des chaînes linéaires de polymère.

Le PEBDL est une résine commerciale dont les seuls additifs sont des antioxydants, qui se caractérise par une faible densité et une grande flexibilité. Elle sert à la fabrication de films plastiques par soufflage de gaines dans l'industrie de l'emballage.

#### ➤ Les propriétés PEBDL :

Les propriétés de PEBDL sont présentées dans le tableau suivant (**Tableau I.1**).

*Tableau I.1 : propriétés mécaniques, thermiques et physiques [24].*

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

#### ➤ Avantages et Inconvénients de PEBDL :

Les principaux avantages de polyéthylène basse densité linéaire sont :

- ✓ Inertie chimique (idéal pour contenir les aliments) ;
- ✓ Effet barrière (l'aliment emballé est protégé contre les diverses agressions : lumière, oxygène, micro-organismes ...) ;
- ✓ Flexibilité et légèreté ;

- ✓ Bas coût de revient et nécessitant moins d'énergie pour leur production et leur transformation.

Les principaux inconvénients du polyéthylène basse densité linéaire sont :

- ✓ Sensible à la chaleur ;
- ✓ Sensible à la lumière [25].

➤ **Domaines d'application du PEBDL :**

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

- ✓ Les films adhésifs ;
- ✓ Les films agricoles ;
- ✓ Les sachets ;
- ✓ Les sacs poubelle ;
- ✓ Les jouets ;
- ✓ Les tuyaux ;
- ✓ Les bouteilles souples (ketchup, moutarde, ...) ;
- ✓ Les pièces automobiles [26].

## **I.2 Emballages alimentaires :**

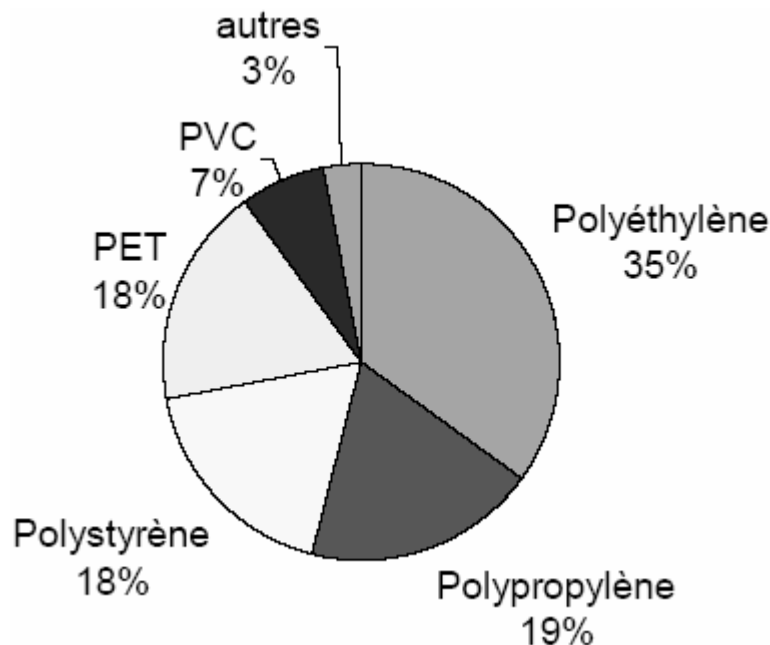
L'emballage alimentaire est défini comme tout objet constitué de matériaux de toute nature, destiné à contenir et à protéger des marchandises données allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation [27].

Les emballages alimentaires ont plusieurs fonctions, soit :

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



Dans le domaine de l'emballage alimentaire, les matériaux plastiques ont pris ces dernières années (*Figure I.6*), une partie de plus en plus importante dans le marché [27].



*Figure I.6 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire.[27]*

### I.2.1 L'emballage alimentaire thermoplastique :

L'emballage thermoplastique est présent dans tous les secteurs de l'industrie :

- L'agro-alimentaire, la cosmétique, la santé ;
- Produits d'entretien, produits chimiques ;
- Le Transport et la distribution ;
- Les produits industriels et agricoles.

Au cours des dernières années, les emballages en matière thermoplastique ont pris un essor considérable. Ces matériaux thermoplastiques présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), plus légers, résistants aux chocs et faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permet d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques.

Lorsqu'un produit est mis au contact d'un matériau thermoplastique, des transferts de molécules se produisent :

- Du matériau vers le produit : c'est le phénomène de migration [28].
- Du produit vers le matériau : c'est le phénomène de sorption [29]

## I.2.2 Types d'emballages alimentaires plastiques :

Les emballages d'expédition servent à protéger les produits et faciliter leur transport. Pour leur fabrication, il existe plusieurs types de matières. Les matières plastiques sont les plus utilisés pour les emballages alimentaires, le **Tableau I.2** montre les différents matériaux avec leurs propriétés et leurs domaines d'applications.

**Tableau I.2 : Matières plastique les plus utilisées dans l'emballage [30].**

<b>Matériaux</b>	<b>Propriétés</b>	<b>Applications</b>
<b>PEBD</b> (polyéthylène basse densité)	Barrière vapeur eau Flexibilité, stérilisation, transparence Très bonne étirabilité, toucher	Films rétractables ou étirables pour fardelage Sacs, sachets, boîtages, tubes flacons, embouts, barquettes
<b>PEHD</b> (polyéthylène haute densité)	Barrière vapeur eau Moulabilité, rigidité Opacité, résistance aux chocs	Bouteilles, flacons, tubes, capes bidons Fûts et conteneurs, caisses et casiers Film pour routage
<b>PP</b> (polypropylène)	Résistance à la stérilisation, rigidité Transparence de contact Congélation (-40°C), micro ondes (120°C), faible densité Résistance à la pliure	Films et sachets transparents, tubes capes Bouchons vissés et à charnières/flaconnage Plats réchauffables, pots ; seaux flacons
<b>PET</b> (polyéthylène téréphtalate)	(A)PET, amorphe : transparence Compatibilité aux parfums, brillance Résistance aux chocs, tenue pression interne Barrière aux gaz (c)PET (cristallisé) : propriétés identiques à (A) PET sans la transparence PETG (glycol) : copolyester amorphe, propriétés identiques à (A) PET	Bouteilles, flacons, films feuilles pour thermoformage, barquettes Couvercles Filles pour thermoformage, barquettes, couvercles
<b>polycarbonate</b>	Transparence, Stérilisation, résistance	Bouteilles, flacons
<b>PS</b> (polystyrène)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compact : -PS cristal : transparence -PS choc : opacité, brillance</li> <li>• Sécabilité : -chaud au toucher -thermoformable</li> </ul>	Filles pour thermoformage : Pots pour produits laitiers, Gobelets pour distributeurs automatiques Bouchage, boîtiers

---

## *Chapitre II*

---

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

## ***Chapitre II : Etude et Modélisation de la migration vers les aliments et simulants d'aliments.***

### **II.1 Processus vieillissement :**

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence. C'est un changement qui modifie les propriétés physicochimiques du matériau au cours du temps, et qui affecte de façon négative le comportement de ce dernier, ce qui peut finalement le rendre dangereux lors de son utilisation [31].

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

#### **II.1.1 Vieillissement chimique :**

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [32].

##### **❖ Vieillissement thermochimique :**

Il correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo-oxydation) [33].

##### **❖ Vieillissement photochimique :**

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon [34].

##### **❖ Le vieillissement hydrolytique :**

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraînent des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère [35].

### II.1.2 Vieillesse physique :

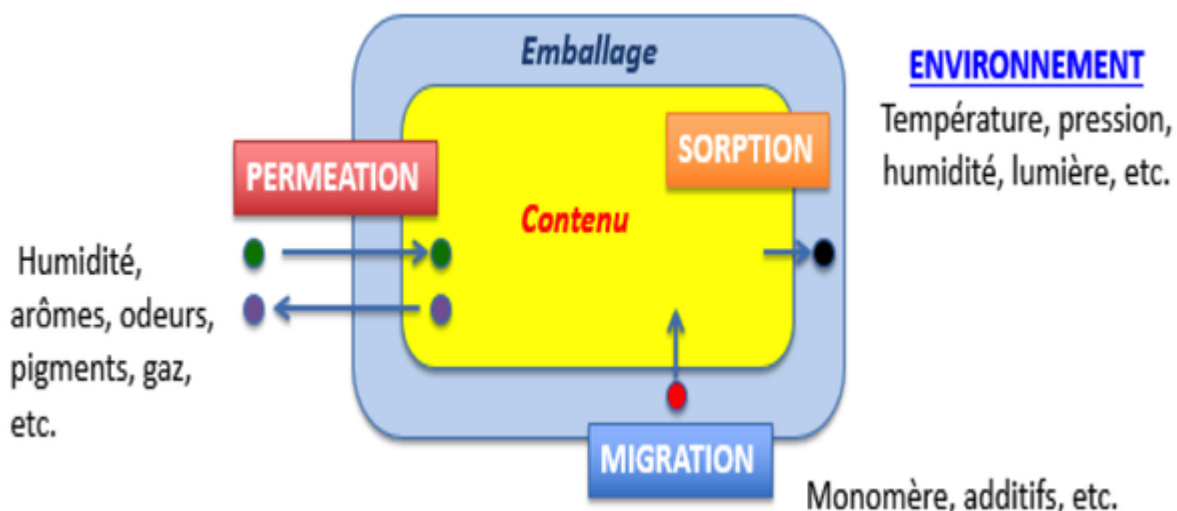
Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse et les phénomènes de surface [36].

## II. 2 Interactions emballage/aliment :

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques [37]. Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment :

- La perméation,
- La sorption
- La migration.

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



**Figure II.1** : les interactions entre l'emballage et l'aliment.

### **II.2.1 Perméation :**

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'oxygène vers l'aliment, le dioxyde de carbone vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [38, 39, 40, 41].

### **II.2.2 Sorption :**

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [41]. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [40, 41]. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [38]. De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants [42].

### **II.2.3 Migration :**

La fabrication des matériaux thermoplastiques requiert l'emploi de nombreux additifs. Le choix des additifs est lié directement à leur paramètre de solubilité vis-à-vis du polymère choisi. Ces additifs ont tendance à diffuser hors de l'emballage et à se retrouver dans le produit [43]. La migration est le transfert des produits constituant l'emballage thermoplastique vers le produit conditionné [44].

La réglementation envisage deux notions de migration :

- La migration globale : qui n'évalue que la masse globale de migrants perdus par l'emballage, sans distinguer la nature et la spécificité de ces migrants.
- Les migrations spécifiques : qui, au contraire, s'efforcent de qualifier et d'identifier chacun de ces éléments. La réglementation européenne a fixé une limite de migration spécifique (LMS) concernant les migrants de façon individuelle et basée sur des critères toxicologiques. [45]

### II.2.3.1 Additifs :

Les additifs sont des matières ajoutées dans un polymère, améliorent ses propriétés ou ses caractéristiques [46]. Les principales fonctions d'additifs :

- Améliorer les transformations des thermoplastiques et développer leurs propriétés ;
- Modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques se réalise de plusieurs manières :

- Ils apportent une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ;
- Ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit.

Il existe un grand nombre d'additifs avec une multitude de rôles. Les Principaux types d'additifs utilisés dans les matériaux plastiques sont présentés dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Principaux Types d'additifs utilisés les matériaux plastiques. [47]

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

### II.2.3.2 Stabilisants :

Ils retardent les dégradations par oxydation de la structure chimique du polymère. Cette oxydation peut se produire pendant la mise en œuvre ou l'usage du matériau plastique. Les stabilisants permettent de modifier la formation de ces radicaux afin d'augmenter la durée de vie du polymère [48]. On distingue deux principaux types de stabilisants :



### II.2.3.2.1 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 [49]. La photo-protection peut être assurée par :

- ❖ **Des absorbeurs UV** : sont classés selon leur structure chimique, en plusieurs catégories : hydroxy benzophénones, benzotriazoles ... et utilisés selon le domaine d'application. [50]

Un absorbeur UV est défini comme un additif qui remplit deux conditions :

- Il absorbe très fortement dans le proche UV et il est transparent dans le visible.
- Il atteint, par absorption dans le proche UV, un état excité sans pour autant être réactif. La molécule revient à l'état fondamental en dissipant son énergie par des processus d'isomérisation réversibles et / ou par des processus vibrationnels (chaleur) [51]

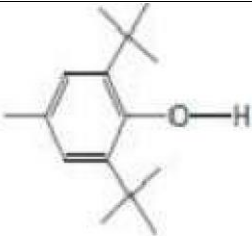
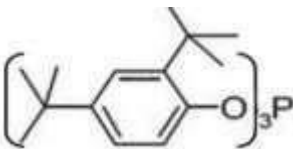

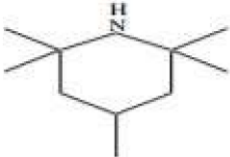
- ❖ **Des quenchers** : Les quenchers (ou extincteurs) sont des substances capables de désactiver les états excités créés par des radiations UV dans les macromolécules.

- ❖ **Des inhibiteurs radicalaires** : Les amines à empêchement stérique appelées AES ou HALS (hindered amine light stabilizer) 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.[52]

### II.2.3.2.2 Antioxydants :

Les antioxydants thermiques sont ajoutés au polymère afin de le protéger contre le thermo oxydation au cours de la fabrication et de la transformation lui permettant d'avoir une bonne stabilité à long terme. Le nom, la fonction chimique et les propriétés physiques de quelques antioxydants commerciaux du PE sont rapportés au (**Tableau II.2**).

**Tableau II.2 :** Nom, fonction chimique, masse moléculaire ( $M$ ) et température de fusion ( $T_f$ )  
De quelques antioxydants commerciaux de PE [53].

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

(\*) La lettre (R) désigne un segment aliphatique

On distingue deux classes d'antioxydants thermiques qui diffèrent par leurs modes d'action :

### ➤ Antioxydants primaires

Les antioxydants primaires sont des composés qui contiennent un hydrogène labile tel que les phénols et les amines à encombrement stérique. Ils réagissent comme des piègeurs de radicaux peroxydes qui sont formés en présence d'oxygène comme le montre la réaction suivante [54] :

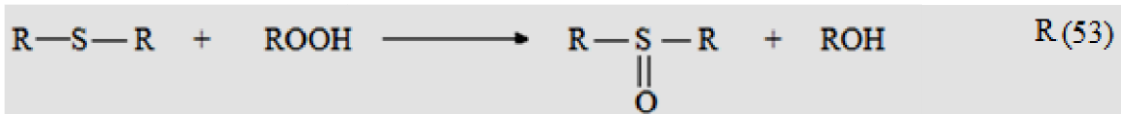


### ➤ Antioxydants secondaires

Ces produits agissent comme décomposeurs d'hydro peroxydes formés durant l'oxydation, les plus importants sont les mercaptans et les phosphites [55].

#### • Mercaptans

Le mécanisme exact d'action des mercaptans est encore mal connu, mais on sait que ces produits sont des décomposeurs d'hydro peroxydes :



Les mercaptans utilisés seuls donnent de mauvais résultats. Mais lorsqu'ils sont utilisés avec des phénols ou des amines, ils sont plus efficaces [56, 57].

#### • Phosphites (RO)<sub>3</sub>P



L'Irganox 1081, l'objet de notre étude, sa formule chimique est C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>S (2,2'-thiobis(6-tert-butyl-p-cresol)). C'est un anti oxydant phénolique. Il sera présenté en détail dans la partie expérimentale.

## II.3 Equations général de la diffusion :

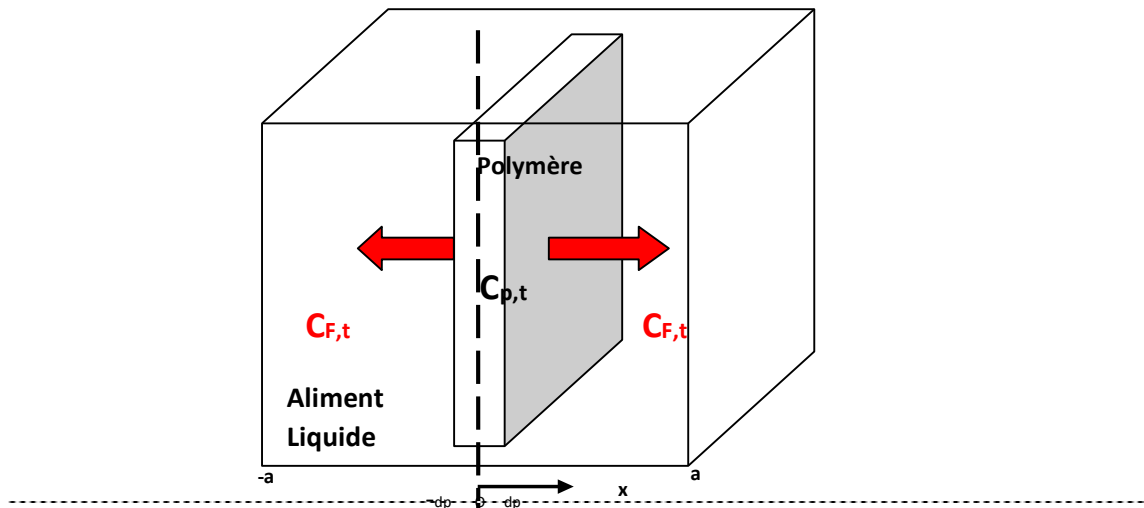
La migration est comme un transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. Ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment [58]

### II.3.1 Loi de Fick :

La migration sera réalisée dans une seule direction,  $x$  (*Figure II.2*) perpendiculaire à la surface d'un polymère fini. Soit  $D_p$ , le coefficient de diffusion du migrant à travers le polymère ce que montre la loi de Fick (*équation II.1*) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \dots \dots \dots (II.1)[59]$$

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



*Figure II.2 : Schématisation du phénomène de diffusion dans un polymère fini*

### II.3.2 Conditions générales d'application du modèle :

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

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

1. L'aliment en contact (ou son simulant) (F), présente un volume fini ( $V_F$ ).
2. Le migrant est distribué homogènement dans le polymère (P).
3. 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).
4. 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.

5. 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.

6. Il existe un partage à l'interface entre le polymère (P) et l'aliment (ou son simulant) (F)

La solution d'équation (II.1), dans les conditions mentionnées ci-dessus, a été développée par J.Crank [60] pour un polymère en contact avec un aliment fini :

$$\frac{m_{f,t}}{m_{p,0}} = \left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right) \cdot \left[ \sum_{q_n=1}^{\infty} \frac{1 \cdot \alpha \cdot (1+\alpha)}{1+\alpha + (\alpha \cdot q_n)^2} \exp\left(-\frac{q_n^2 \cdot D_p \cdot t}{d_p^2}\right) \right] \dots\dots (II.2) [60]$$

Avec:

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

Dans l'équation (II.2) :  $q_n$  et  $\alpha$  est sont exprimés par :

$$tg q_n = -\alpha \cdot q_n \dots\dots\dots (II.3)$$

$$\alpha = \frac{1}{K_{p,f}} \cdot \frac{V_p}{V_F} \dots\dots\dots (II.4)$$

$$K_{p,F} = \frac{C_{p,\infty}}{C_{F,\infty}} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_F} \dots\dots\dots (II.5)$$

Avec :

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

### II.3.3 Coefficient de diffusion :

La diffusion dans les polymères attribue la migration à la probabilité du migrant de trouver un trou suffisamment large pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, les équations permettant de prédire le coefficient de diffusion basées sur cette théorie comportent plusieurs paramètres [61]. L'utilisation de relations semi-empiriques du coefficient de diffusion comme une fonction de la masse molaire du migrant et de la température.

L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par contre, d'après les innombrables travaux est régit par une équation type Arrhenius :

$$D_p = D_0 \cdot \exp^{E_a/RT} \dots\dots\dots (II.6)$$

Avec :

- $D_0$  : Coefficient de diffusion hypothétique à très haute température ( $cm^2 s^{-1}$ ).
- $E_a$  : Énergie d'activation de diffusion ( $J mol^{-1}$ ).
- $R$  : Constante du gaz ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ).
- $T$  : la température (K).

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

### II.3.4 Coefficient de partage :

Le coefficient de partage représente l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment-polymère. Le coefficient de partage (K) de chaque migrant est défini par le rapport entre la concentration en équilibre dans le polymère ( $C_p$ ) et dans l'aliment ( $C_s$ ), montré par **l'équation (II.7)** :

$$K_p = \frac{C_p}{C_s} \dots\dots\dots (II.7) [62]$$

En termes de sécurité alimentaire, une valeur de K élevée limite la migration de substances de l'emballage vers l'aliment. Il n'est donc pas souhaitable d'avoir des coefficients de partage bas pour éviter la perte des arômes et le goût des aliments conditionnés [62].

### II.3.5 Approche worst-case :

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

expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ces collaborateurs [63, 64, 65, 66] qui ont développé un modèle pour trouver la valeur de la migration qui est toujours plus élevée que les résultats expérimentaux. C'est l'approche appelée en anglais "worst-case" ou en français "le pire des cas". Ils ont collecté des centaines de coefficients de diffusion mesurés et des résultats de migration expérimentaux reportés dans la littérature en particulier celle de P. Mercea [67] et K. Hinrichs et coll. [68]. A partir de cela, ils ont proposé *l'équation (II.8)* suivante :

$$D_p = 10^4 \exp \left[ A'_p - 0,1351 M^{\frac{2}{3}} + 0,003 M - \frac{\tau + 10454}{T} \right] \dots\dots\dots (II.8) [68]$$

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

Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de  $A'_p$ . Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène et le polyamide (*Tableau II.3*). Les valeurs de  $A'_p$  ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir compte de l'effet de la température sur le polymère, le paramètre  $\tau$  (*Tableau II.3*) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [66, 67].

*Tableau II.3 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères [67].*

<i>Polymère</i>	<i><math>A'_p</math></i>	<i><math>\tau(K)</math></i>
<i>Polyéthylène basse densité et très basse densité; PEBD, PETBD</i>	11,5	0
<i>Polyéthylène haute densité; PEHD</i>	14,5	1577
<i>Polypropylène; PP (homo et Aléatoire)</i>	13,1	1577
<i>Polypropylène; PP (caoutchouc)</i>	11,5	0
<i>Polystyrène; PS</i>	0,0	0

### II.3.6 Approche déterministe :

W. Limm et H. Hollifield [67] ont dirigé une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfinés. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

$$D_p = D_0 \exp \left[ \alpha' M^{\frac{1}{2}} - \frac{K M^{\frac{1}{3}}}{T} \right] \dots\dots\dots (II.9)$$

Avec :

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

Les paramètres **D<sub>0</sub>**, **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 Ir-10, Ir-76 et Ir-81 à partir de PP, PEHD et PEBD vers l'huile de maïs [68]. Ce modèle a été testé pour un large nombre [69] 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 [70].

**Tableau II.4** : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfinés [71].

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

### II.4 Spectroscopie d'absorption UV- visible :

La spectroscopie UV- visible est la plus ancienne et la plus utilisée des méthodes d'analyse dans les laboratoires. Elle permet notamment des applications quantitatives par application de la loi de Beer-Lambert.



### II.4.1 Principe :

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

### II.4.2 Loi d'absorption de la lumière-loi de Beer-Lambert :

Dans le spectrophotomètre, l'échantillon est traversé par un faisceau lumineux et un détecteur mesure, pour chaque longueur d'onde, l'intensité avant et après absorption ( $I_0$  et  $I_1$ ). C'est une spectroscopie quantitative, qui est régie par la loi de Beer-Lambert (équation II.10)[72] :

$$A = \log I/I_0 = \epsilon l C \dots\dots\dots (II.10)$$

Avec:

- $A$  : absorbance
- $\epsilon$  : Coefficient d'absorbance ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
- $l$  : longueur de la cuve en cm
- $C$  : concentration molaire.  $\text{L}^{-1}$

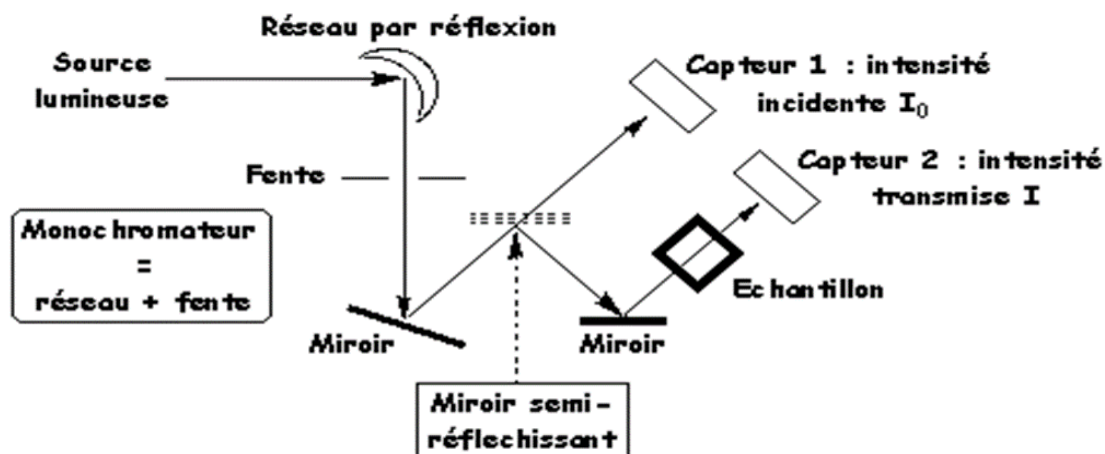


Figure II.3 Principe de fonctionnement de la spectroscopie UV-visible

---

*Chapitre III*

---

***Etude expérimentale***

### Chapitre III : Etude expérimentale

Dans cette partie expérimentale on représente entre autres les protocoles expérimentaux suivis, les matériaux utilisés pour la préparation des films et les conditions de mise en œuvre, les techniques d'analyse suivies de nos matériaux ; à savoir : un polyéthylène basse densité linéaire PEBDL, un antioxydant primaire (l'Irganox1081) et une nanocharge minérale (la cloisite 15A). Dans une seconde partie, on présentera les résultats de la soumission des films préparés en PEBDL chargés et stabilisés à une migration dans un simulant D en fonction de la température et du temps.

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

#### III.1 Matériaux utilisés pour la préparation des films :

##### III.1.1 Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) :

Le polyéthylène basse densité linéaire utilisé dans ce travail est le R50035E produit par SABIC (Arabie saoudite), sous forme de granulés de couleur blanche. Ces deux principales caractéristiques sont [73]:

- Sa densité : 935 kg/m<sup>3</sup>
- Son indice de fluidité : 5g/10min

##### III.1.2 Irganox 1081 :

L'Irganox 1081 est un antioxydant phénolique contenant du soufre qui est largement utilisé dans l'industrie du caoutchouc, du plastique et du pétrole très populaire avec d'excellentes performances. Il est respectueux de l'environnement, toxique et sans coloration.

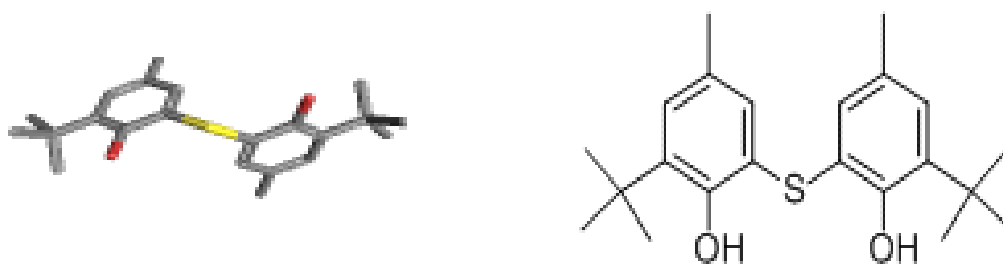


Figure III.1 : structure chimique de l'irganox 1081.

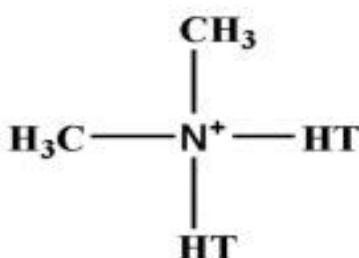
- Formule empirique :  $C_{22}H_{30}O_2S$
- Nom chimique : 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-p-cresol)
- Poids moléculaire : 358,5374 g/mol
- Propriétés physiques et chimiques :
  - Etat physique : granulés , fin
  - apparence : blanche à blanc cassé
  - Odeur : inodore
  - Pureté :  $\geq 99\%$
  - Température de fusion :  $81^{\circ}C-86^{\circ}C$ . [74]

### III.1.3 Cloisite 15A :

La cloisite 15A est une montmorillonite organophile produite par NEUTRINO NANOVATION (Iran).

*Tableau III.1: Caractéristiques de la C15A.*

<i>Modifiant organique</i>	<i>Concentration du modifiant</i>	<i>Humidité</i>	<i>Perte au feu (%massique)</i>
Diméthyle, tallow dihydrogène, ammonium quaternaire	125 meq /100g	<2%	43



**Where HT is Hydrogenated Tallow**

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

## III.2 Procédures expérimentales :

### III.2.1 Extrusion :

Les différents matériaux et formulations utilisés ont été préparés dans un micro-compounder de marque (DSM Xplore), dont la température est maintenue à  $180^{\circ}C$ , avec une vitesse de rotation de  $100 \text{ tr.mn}^{-1}$  et un temps de séjour de 7 mn.



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

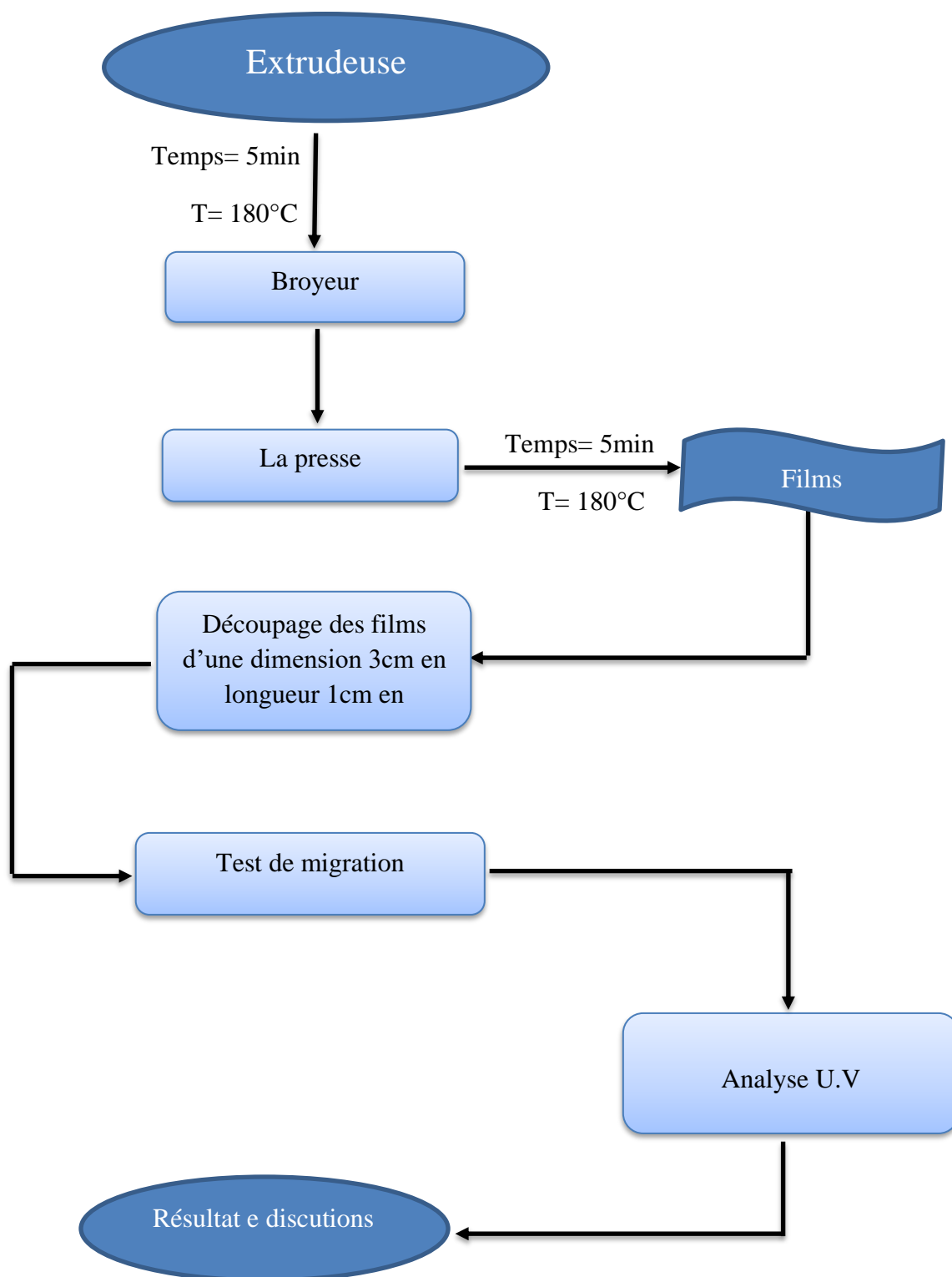
### III.2.1.1 Préparation des films :

Pour pouvoir caractériser les différents matériaux formulés, des films d'une épaisseur  $120\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$  sont préparés dans une presse chauffante (presse à plateaux hydraulique, Carver), en chauffant le matériau broyé (les extrudats préalablement broyés en petits morceaux) entre deux plaques métalliques de  $25 \times 15 \text{ cm}^2$  muni de feuilles de téflon à  $180^\circ\text{C}$  sous 120 bars et pendant 5 minutes (**Figure III.4**)

Les formulations ainsi préparées sont exposées dans le **Tableau III.2**. Il s'agit de 4 formulations en PEBDL stabilisé à 1% en Irganox 1081 contenant respectivement : 0%, 1%, 3% et 5% d'argile (C15A),

**Tableau III.2:** Notions des différentes formulations.

<b>Formulations</b>	<b>F001</b>	<b>F011</b>	<b>F031</b>	<b>F051</b>
<b>PEBDL vierge (%massique)</b>	99	98	96	94
<b>Cloisite 15A</b>	0	1	3	5
<b>Irganox 1081</b>	1	1	1	1



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

### III.3 Techniques de caractérisation :

#### III.3.1. La spectroscopie UV-visible :

Cette technique permet de suivre la bande spécifique de l'Ir-81 centrée à 265 nm. Cette dernière correspond à l'excitation des liaisons  $\pi$ . Elle peut être quantifiée par la loi de Beer-Lambert au moyen d'une courbe d'étalonnage.



*Figure III.5 : La spectroscopie UV-visible.*

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

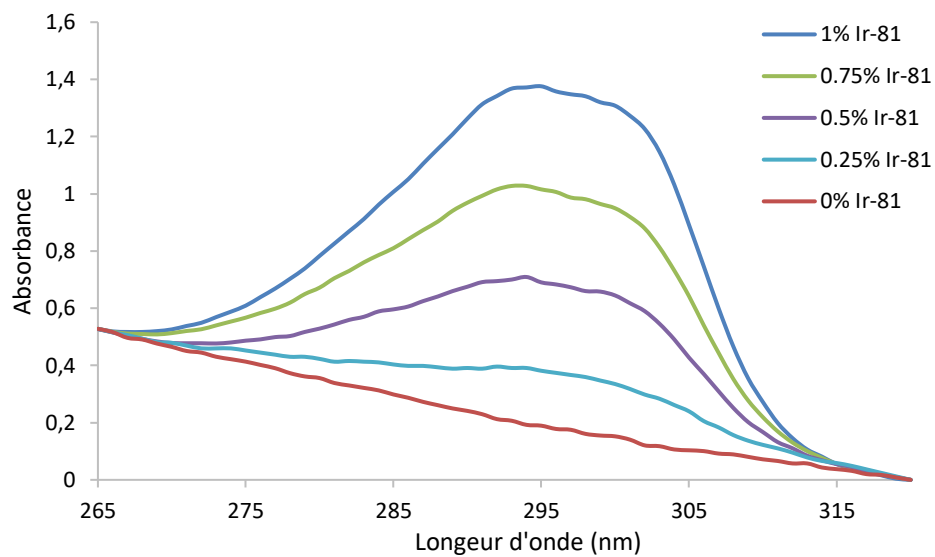
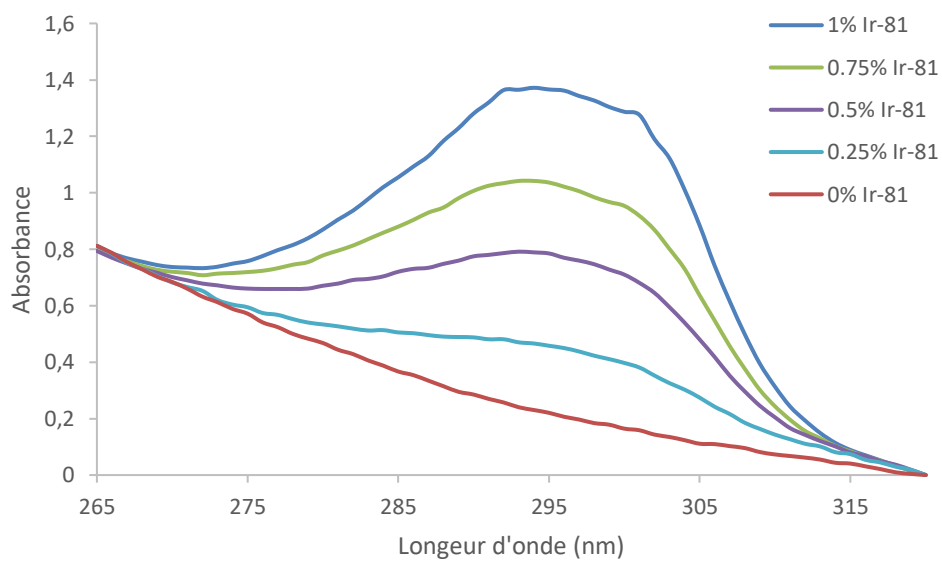
Les conditions d'analyse sont :

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

#### III.3.2 Courbe d'étalonnage :

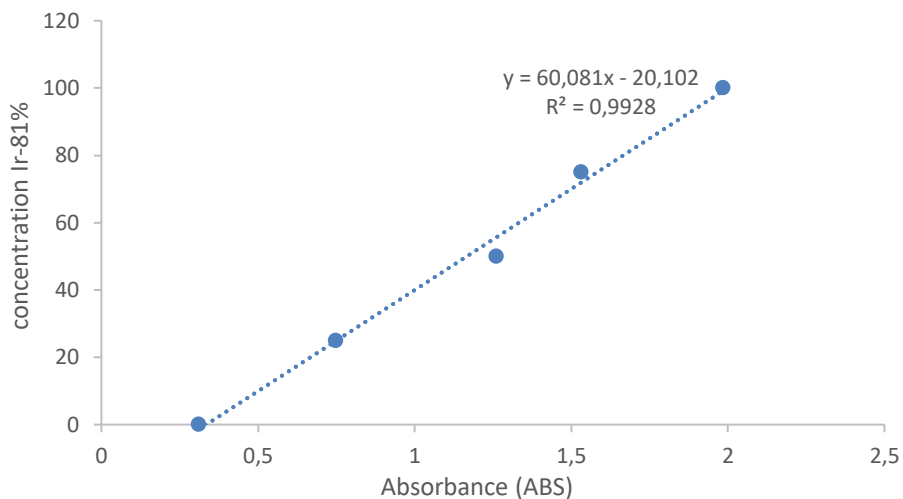
La réalisation de l'étalonnage en UV a nécessité pour chaque matériau étudié la préparation de nouvelles formulations contenant respectivement 0%, 0,25%, 0,5%, 0,75% et 1% d'Ir-81.

*La Figures III.6* montre l'évolution de la concentration du stabilisant dans le film en fonction de l'absorbances à 294 nm pour chacune des formulation (F001, F011, F031 et F051) correspondant à 0%, 1%, 3%, 5% en charge.

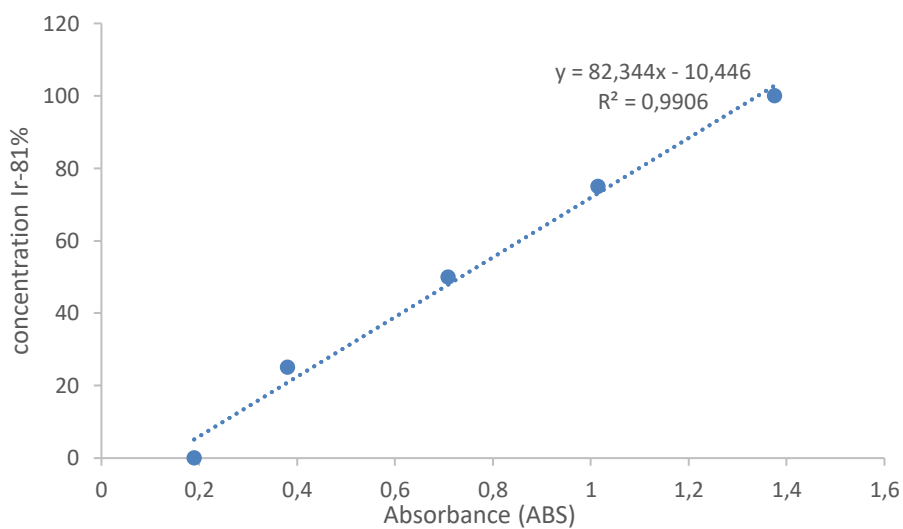
**a- F011****b-F051**

**Figure III.6:** Evolution de l'absorbances à 294 nm en UV en fonction de la teneur en Ir-81 pour chacune des formulations (F011 et F051).

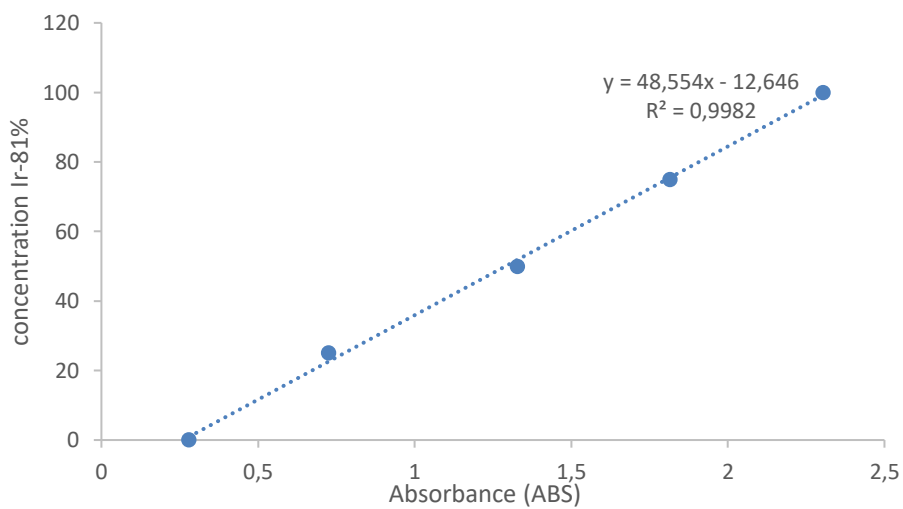




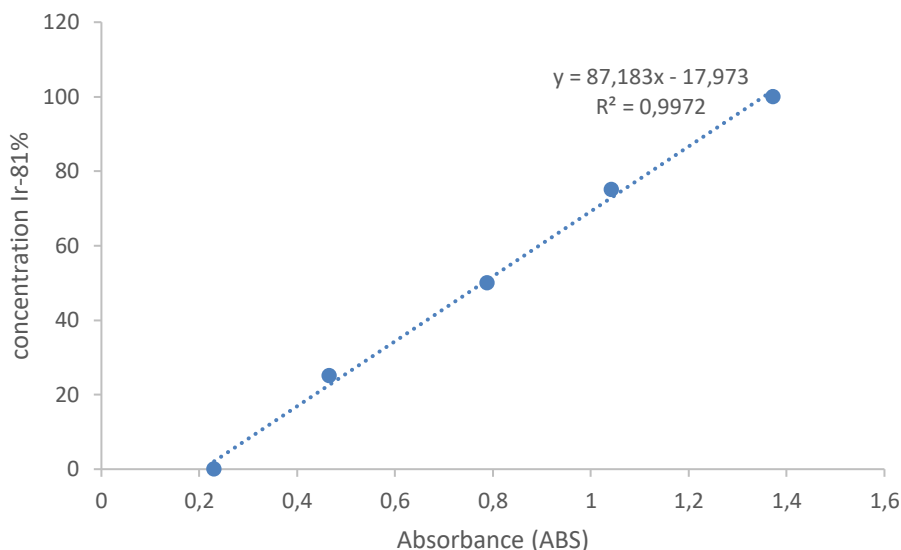
**a- F001**



**b- F011**



**c- F031**

**d- F051**

**Figure III.7:** Courbe d'étalonnage de l'Ir-81 dans les formulations : a- F001, b- F011, c- F031, d- F051) obtenue par UV.

Le résultat final obtenu est alors :

- Film avec 0% C15A : Conc = 60,081. Abs (294nm) – 20,102  $R^2= 0,9928$  ... (III.3)
  - Film avec 1% C15A : Conc = 82,344. Abs (295nm) – 10,446  $R^2=0,9906$  ... (III.4)
  - Film avec 3% C15A : Conc = 48,554. Abs (294nm) – 12,646  $R^2=0,9982$  .... (III.5)
  - Film avec 5% C15A : Conc = 87,183. Abs (294nm) – 17,973  $R^2=0,9972$  .... (III.6)
- ❖ Ces courbes d'étalonnage sont données à titre explicatif car du fait de la faiblesse de la lampe UV utilisée et pour pouvoir obtenir des résultats de haute précision, nous avons effectué pour chacun des essais de migration sa propre courbe d'étalonnage car les absorbances obtenues de jour en jour changent en raison de la qualité de la lampe UV.

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

- La migration de l'Ir-81 de la matrice du PEBDL/C15A a été réalisée sur les quatre formulations préparées (F001, F011, F031, F051) et cela à quatre températures ; à savoir : 30°C, 45°C, 60°C et 75°C.
- Pour atteindre cet objectif, nous avons coupés 4 échantillons de dimensions de (3x1) cm de chacune des quatre formulations.
- Chacun des films ainsi coupés est placé dans un Erlenmeyer contient 20ml du simulant D qui est de l'éthanol à 95% volumique.
- Les Erlenmeyers sont ensuite recouverts par du film en aluminium, afin d'éviter l'évaporation et la contamination des solutions, puis portés dans une étuve à la température et au temps expérimental désirés.



**Figure III.8 :** Les erlenmeyers contenant de solution avec les films dans une étuve de migration.

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

Les temps expérimentaux choisis sont :

- 60480 minutes pour T=30°C
- 10080 minutes pour T=45°C
- 150 minutes pour T=60°C
- 90 minutes pour T=75°C

### III.5 Protocole opératoire de l'étude de la pénétration du simulant D dans la matrice du PEBDL :

- La pénétration du simulant D (plastification) dans chacune des quatre formulations préparées (F000, F010, F030, F050) ont été réalisées pour chacune des quatre températures expérimentales (30°C, 45°C, 60°C et 75°C) pendant une heure suivant la méthode gravimétrique.
- Pour cela, nous avons coupé 4 échantillons de dimensions de (6x3) cm de chacune des quatre formulations puis pesés par une balance analytique (précision  $\pm 0,1$  mg) ; la masse initiale est notée  $m_0$ .
- Chacun des films ainsi coupés est plongé dans un Erlenmeyer contenant 20ml du simulant D.
- Les Erlenmeyers sont par la suite portés dans une étuve à la température et au temps expérimental désirés.
- Après écoulement du temps expérimental, les films sont retirés, puis repesés ; noté  $m_1$ .
- Le Pourcentage de la pénétration du solvant est calculé par :  $(m_1 - m_0) * 100\%/m_0$

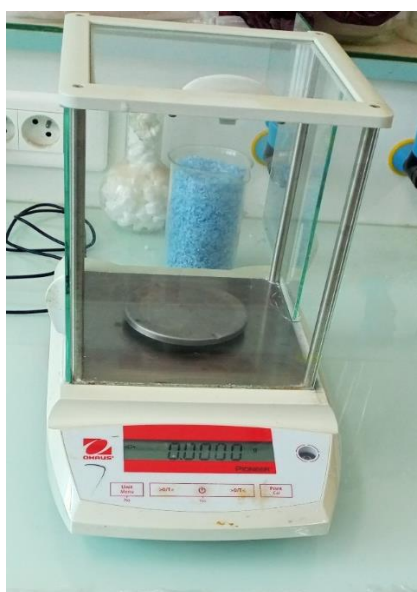


Figure III.9 : balance de précision

## III.6 Modélisation de la migration :

### III.6.1 Etude de la migration :

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

- La température : de 30°C à 75°C ;
- Le temps : de 0 minute à 60480 minutes.

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

#### III.6.1.1 Modélisation de la migration :

Les résultats de cette étude ont nécessité l'exploitation d'un programme informatique en langage FORTRAN 90 réalisé par Mr. A. KERKOUR [75]. Le programme réalisé permet de déterminer la valeur expérimentale optimale du coefficient de diffusion ainsi que du profil de migration optimal à partir des concentrations expérimentales suivant la méthode de régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [76, 77]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum. Le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant  $x^2$  calculé à partir de l'équation (III.1).

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

Où :  $C_{\text{mesurée}}$  et  $C_{\text{calculée}}$  sont respectivement les concentrations en stabilisant expérimentales et les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation (II.1).

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 :

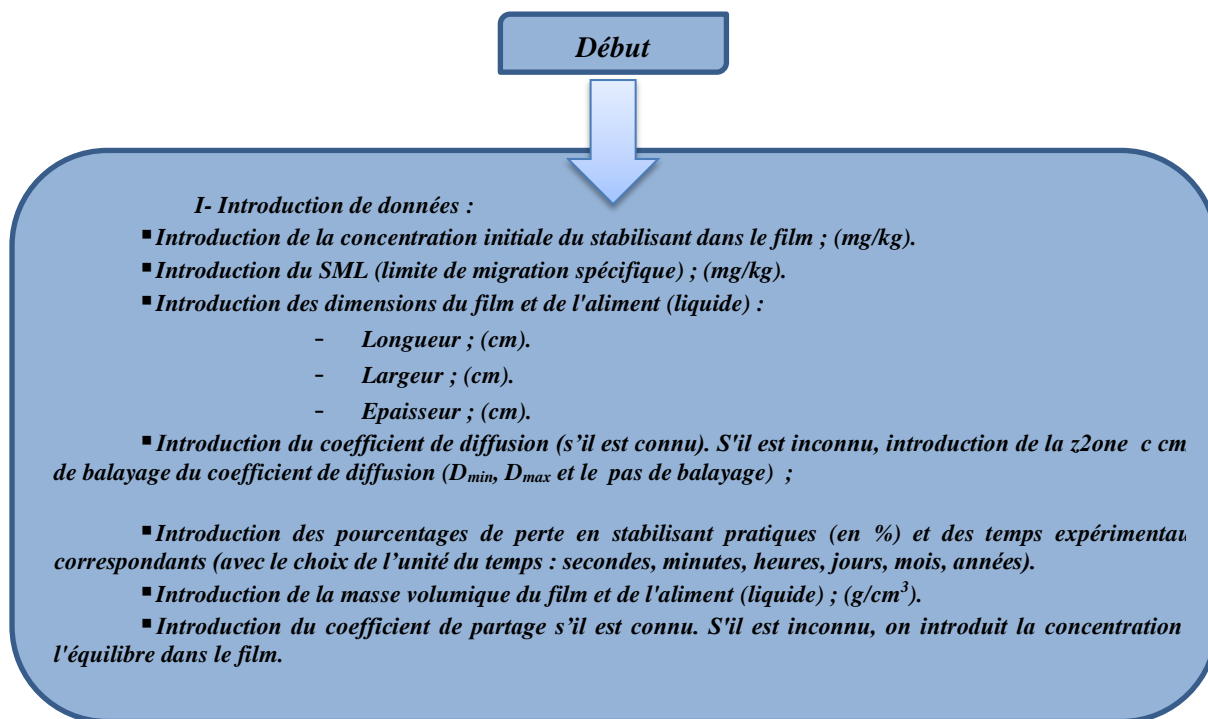
$$\%RMSE = \sqrt{\frac{x^2}{n}} \dots\dots\dots (III.2)$$

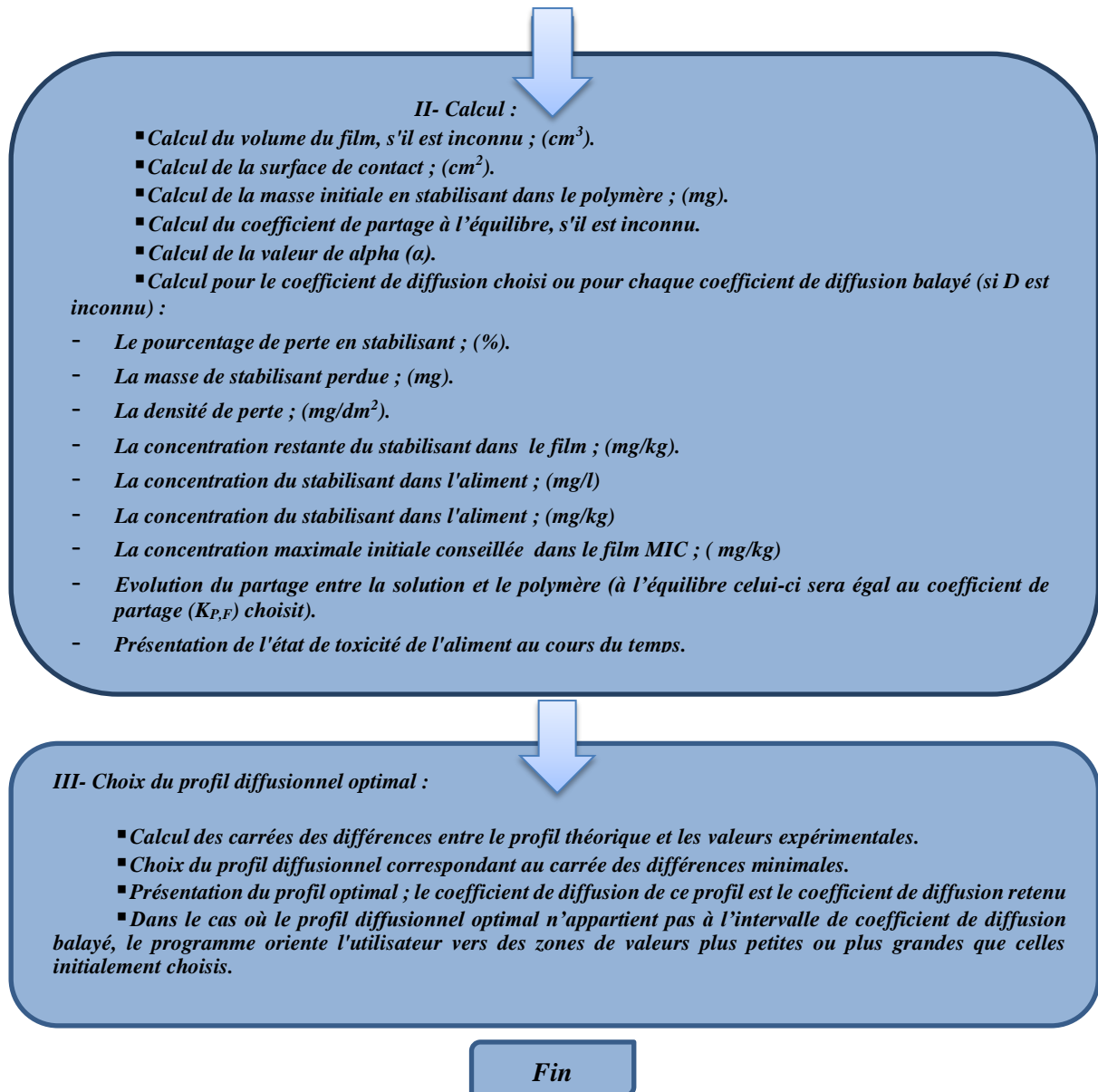
- $RMSE$  : racine carrée de la moyenne de la somme des carrés des erreurs.
- $n$  = Nombre d'expériences réalisées pour chacune des quatre formulations et chacune des quatre températures étudiées.

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

1. La masse de stabilisant perdue, en mg
2. La densité migrante, en  $\text{mg}/\text{dm}^2$
3. La concentration du stabilisant dans le simulant D, en  $\text{mg}/\text{l}$  et en  $\text{mg}/\text{kg}$
4. La concentration maximale initiale conseillée dans le film, en  $\text{mg}/\text{kg}$
5. La concentration restante du stabilisant dans le film, en  $\text{mg}/\text{kg}$
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.10 :** organigramme de déroulement du programme.

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

$$\ln D_p = \ln D_0 - E_a/RT \dots\dots\dots (III.3)$$

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

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

Loi	Equations	Paramètres
Limm	$D_p = D_0 \exp \left[ a' M^{\frac{1}{2}} - \frac{K M^{\frac{1}{3}}}{T} \right]$	M=358,354 g/mol $\alpha' = 0,555$ K= 1140,5
Piringer	$D_p = 10^4 \exp \left[ A'_p - 0,1351 M^{\frac{2}{3}} + 0,003 M - \frac{\tau + 10454}{T} \right]$	M=358,354 g/mol $A'_p = 11,5$ $\tau = 0$

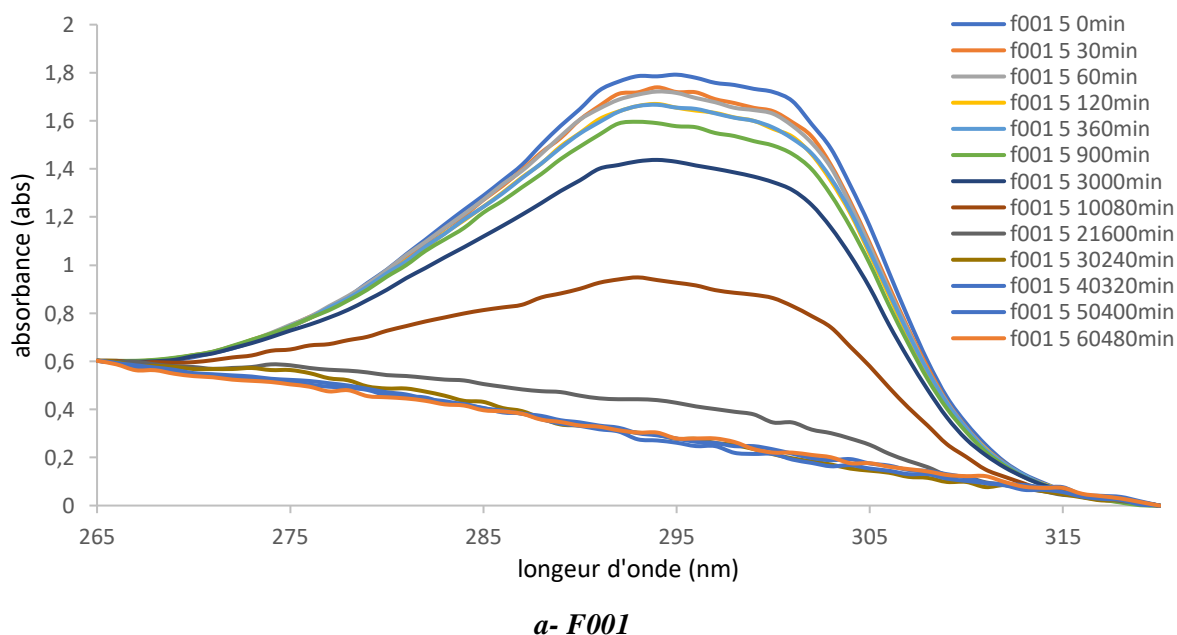
### III.7 Résultats et discussions :

#### III.7.1 Etude de la migration de l'Irganox 1081 à différentes températures et à différents teneurs en Cloisite 15A :

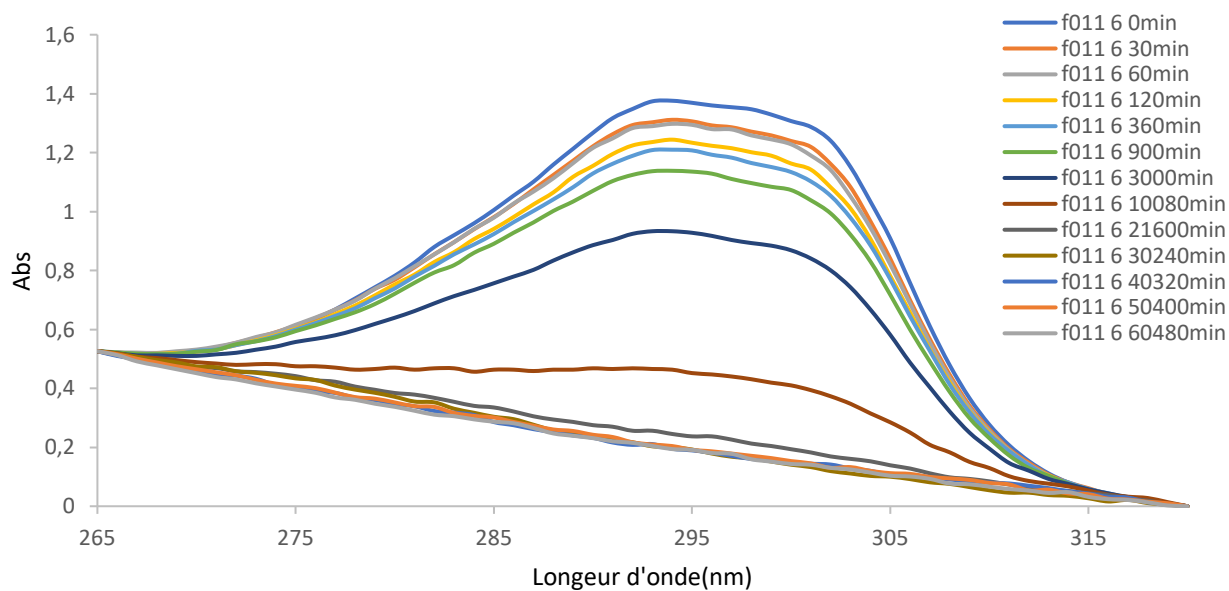
L'étude de migration dans le simulant D de l'Ir-81 à différentes températures (30°C, 45°C, 60°C et 75°C) pour les quatre formulations préparées (F001, F011, F031 et F051) sont exposées ci-après :

##### À T=30°C :

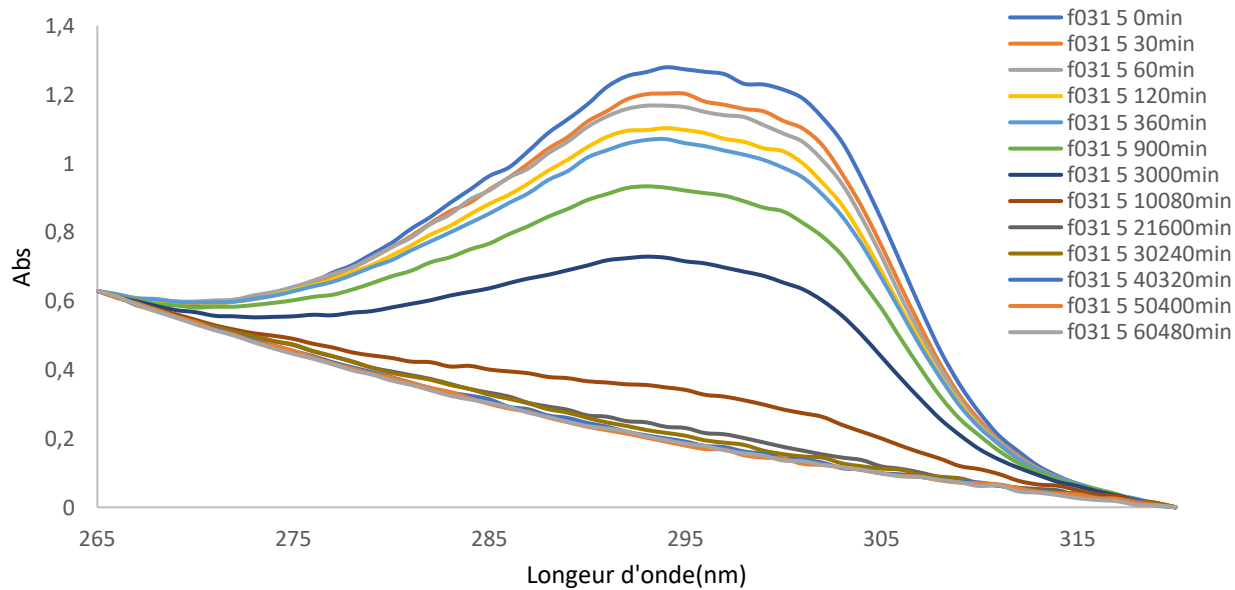
La figure III.11 montre l'évolution en fonction du temps de la bande spécifique de l'Ir-81, localisée dans l'intervalle [265 nm, 320 nm] en UV, présent initialement dans les films PEBDL à hauteur de 1% massique lors de sa migration dans le simulant D.



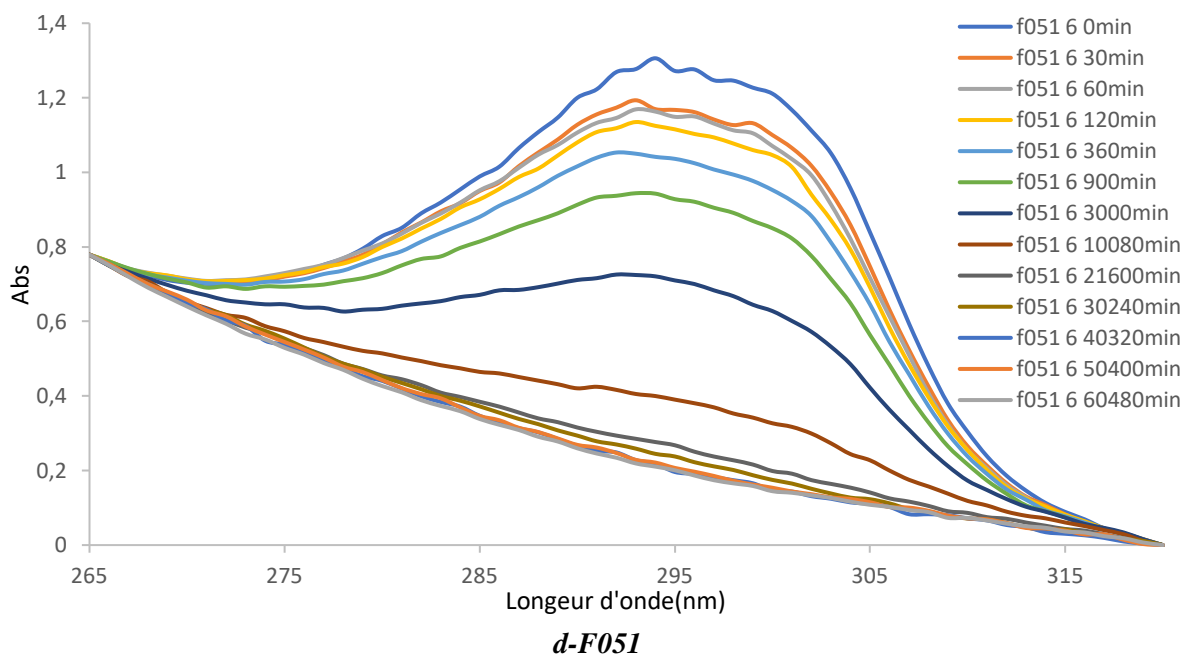




**b- F011**



**c- F031**



**Figure. III.11 :** Évolution en fonction du temps de la migration de l'Ir-81 dans le simulant D à  $T=30^{\circ}\text{C}$ , suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051

- ❖ Du fait de la faiblesse de la lampe UV utilisée, comme nous l'avons déjà mentionnée plus haut et pour pouvoir obtenir des résultats de haute précision, nous avons effectué pour chacun des essais réalisés sa propre courbe d'étalonnage.

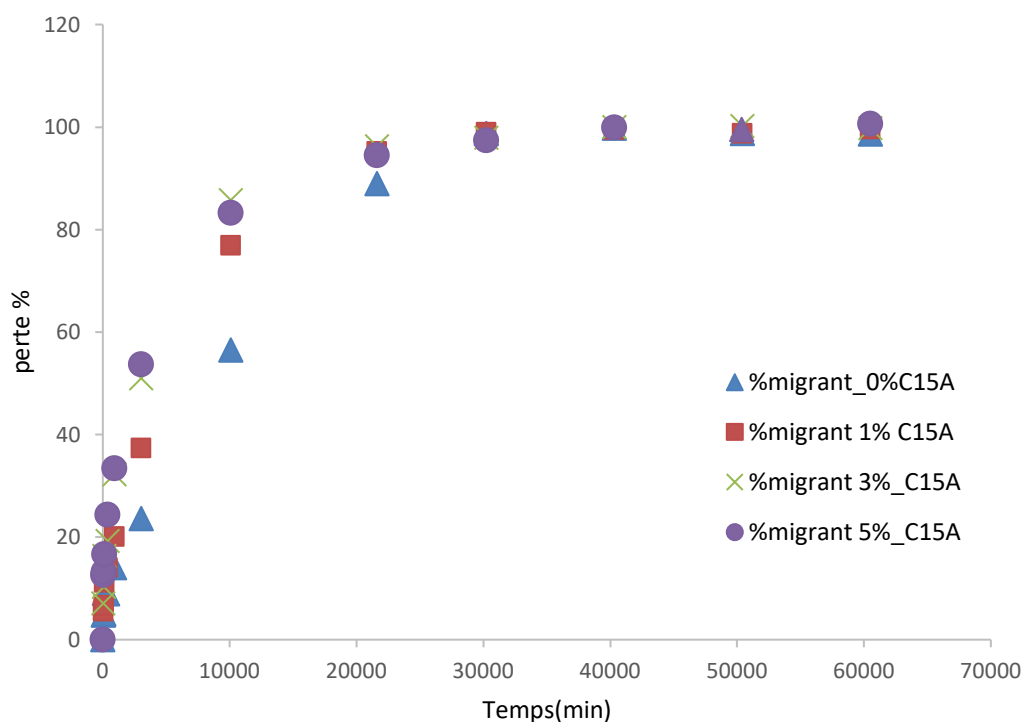
La quantification du pourcentage de migration dans les quatre formulations sont illustrés dans **la Figure III.12** Cette dernière nous permet de constater principalement que :

- La migration de l'Ir-81 dans le simulant D à cette température est lente. Celle-ci ne s'obtient qu'au bout de six semaines.
- La migration de l'antioxydant dans le solvant est quasi-totale dans les quatre formulations étudiées. Elle varie de 99,79% dans la formulation F001 à 100,52% dans la formulation F051.
- La migration dans les quatre matériaux semble suivre un modèle type diffusionnel. En effet, elle est rapide pendant la première semaine puis ralenti progressivement au cours des cinq autres semaines.
- La migration dans les quatre formulations est de même ordre de grandeur. Cependant, elle est légèrement plus importante dans la formulation F051 et F001, puis dans F031, enfin dans la formulation F011.

Les pourcentages maximaux atteints au bout de 6 semaines de migration sont exposés dans le **tableau III.4**

**Tableau III.4 :** Migrations maximales obtenues après 6 semaines dans le simulant D.

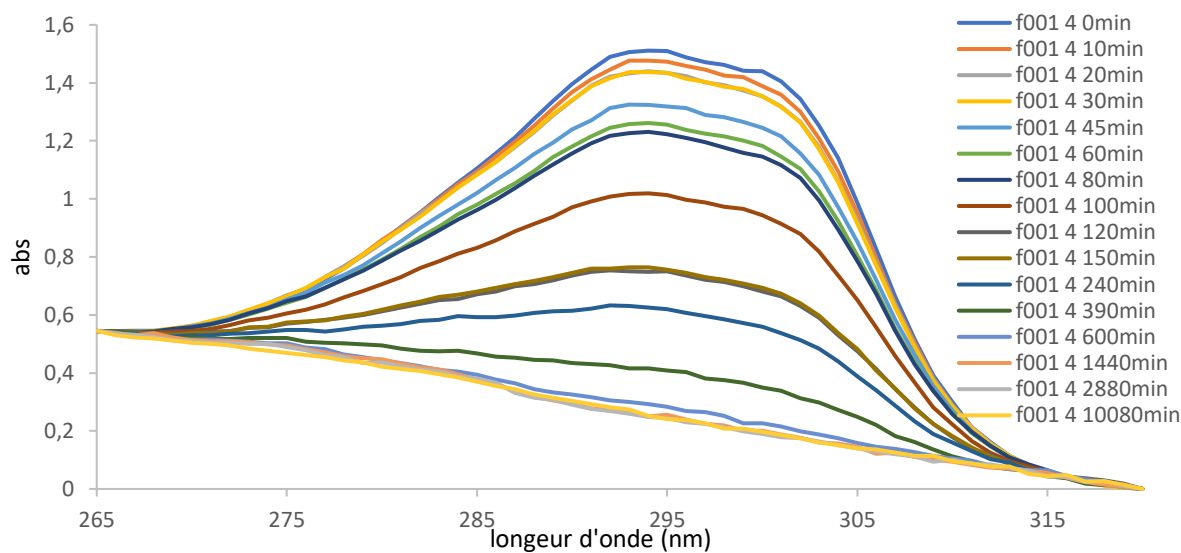
<i>Formulations</i>	<i>F001</i>	<i>F011</i>	<i>F031</i>	<i>F051</i>
<i>% Migration max</i>	99,79	99,52	100,19	100,52



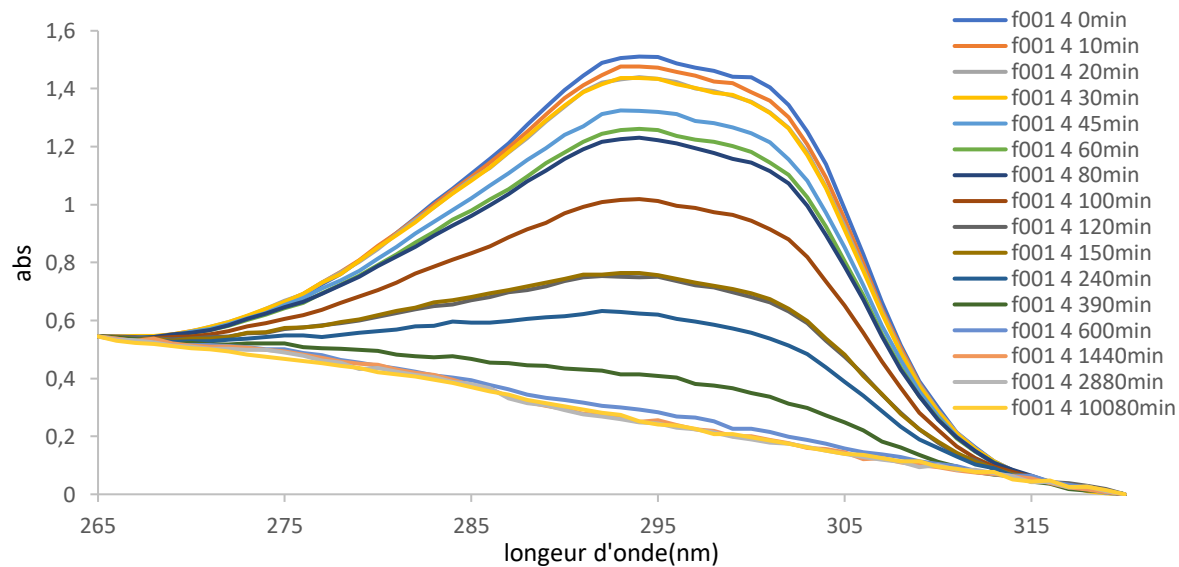
**Figure III.12 :** Évolution de la migration de l'Ir-81 dans le simulant D à 30°C à partir des formulations F001, F011, F031 et F051.

### À T= 45°C :

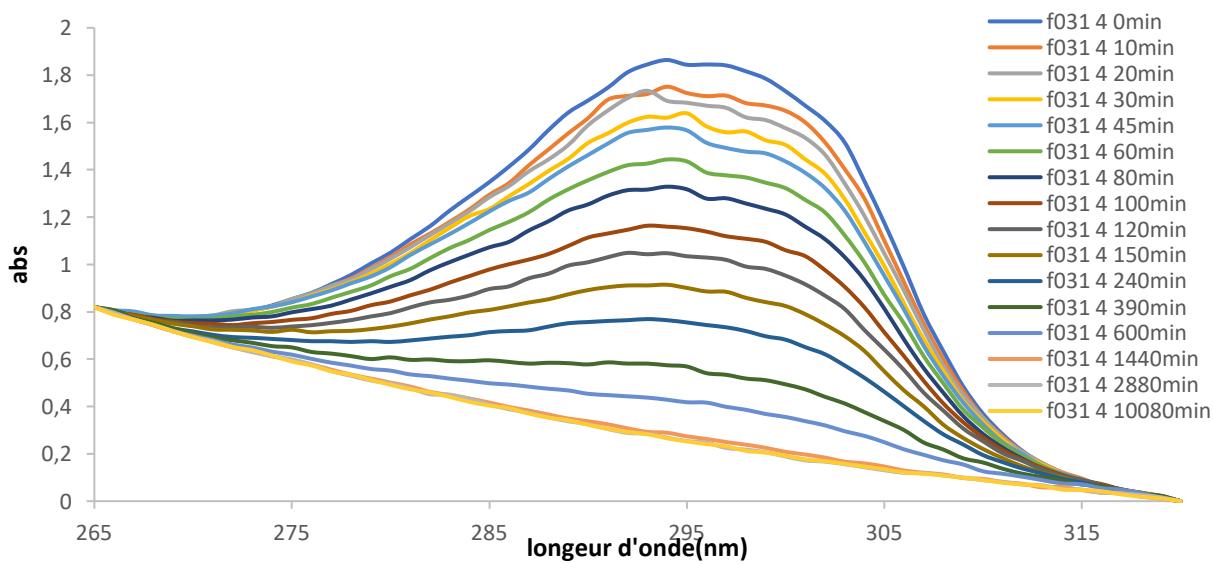
La figure III.13 révèle la transformation au cours du temps de la bande spécifique de l'Ir-81, en UV, dans les quatre formulations étudiées lors de sa migration dans le simulant D.



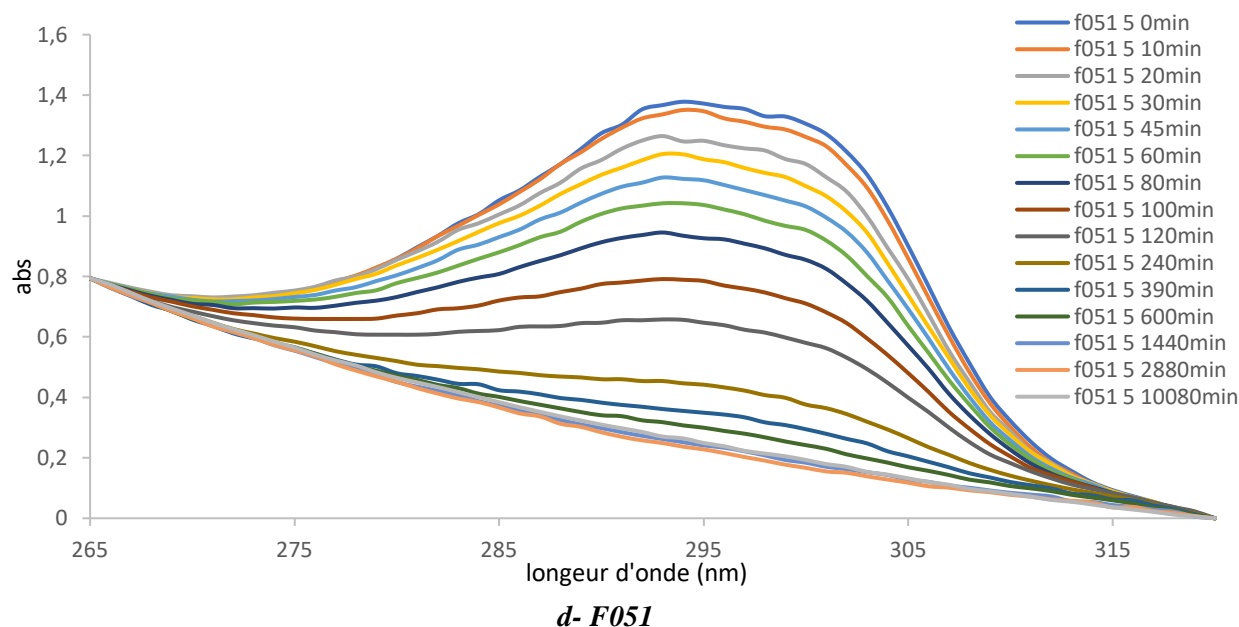
**a-F001**



**b-F011**



**c-F031**



**Figure. III.13 :** Évolution en fonction du temps de la migration de l'Ir-81 dans la simulant D à  $T=45^{\circ}\text{C}$ , suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051

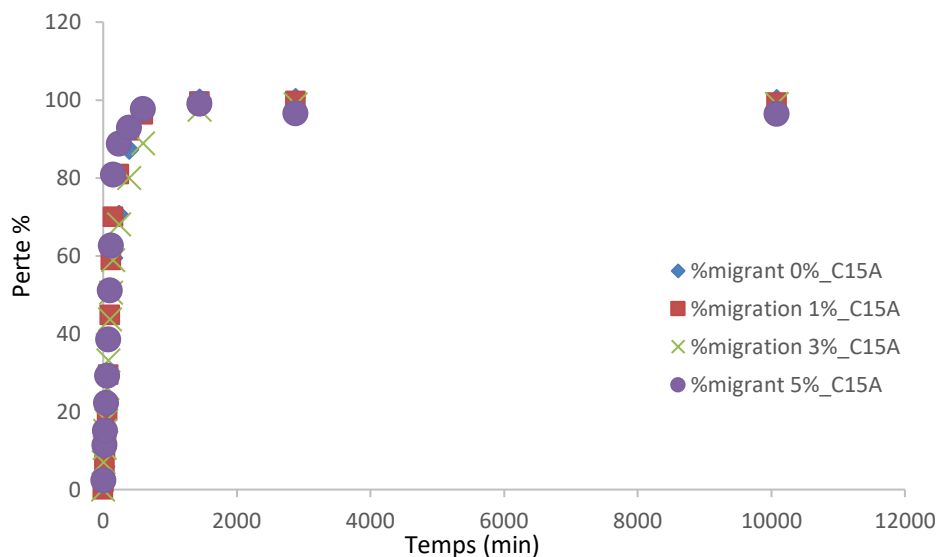
La **Figure III.14** : Synthétise les pourcentages de migration à  $45^{\circ}\text{C}$  dans les quatre formulations étudiées. Cela révèle essentiellement :

- La migration de l'Ir-81 dans le simulant D à cette température est plus rapide qu'à  $30^{\circ}\text{C}$ . Celle-ci est obtenue après une semaine.
- La migration de l'Ir 81 dans le simulant D est presque totale à cette température dans les quatre formulations étudiées comme la montre le **Tableau III 5**.
- La migration dans les quatre matériaux semble aussi à cette température suivre une cinétique type diffusionnel. Elle est rapide pendant les quatre premières heures puis ralentit progressivement durant les 44 heures suivantes.
- Comme à  $30^{\circ}\text{C}$ , la migration dans les quatre formulations est de même ampleur. Elle varie de 100,54% dans F001 à 98,95% dans F051.

Les pourcentages maximaux atteints au bout d'une semaine de migration sont exposés dans le **tableau III.5**

**Tableau III.5 :** Migrations maximales obtenues après 6 semaines dans le simulant D.

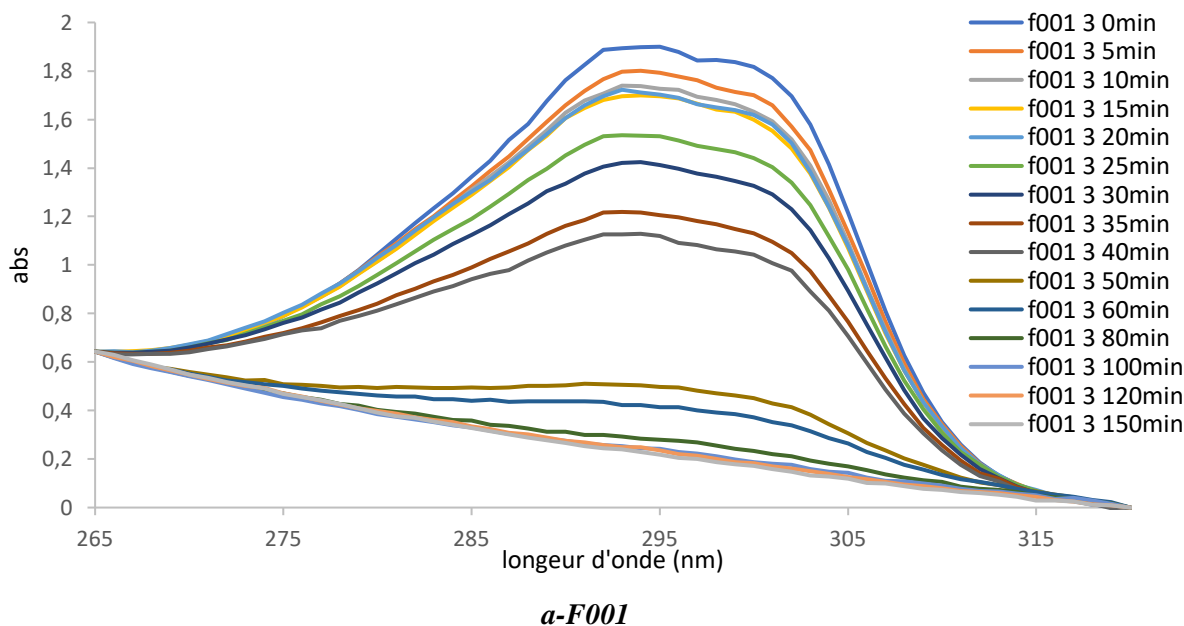
<b>Formulations</b>	<b>F001</b>	<b>F011</b>	<b>F031</b>	<b>F051</b>
<b>% Migration max</b>	100,54	99,65	98,99	98,95

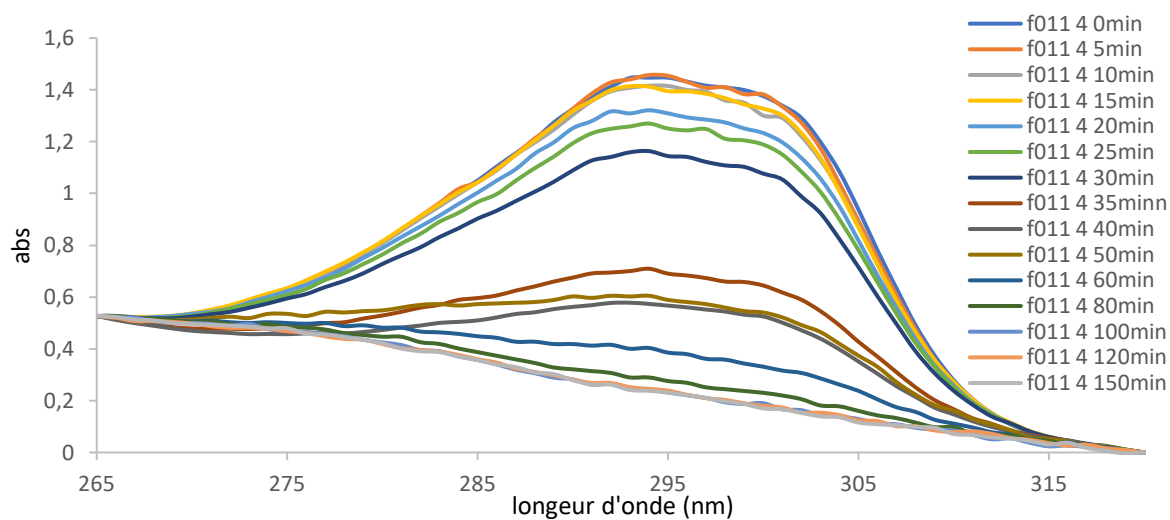


**Figure III.13 :** Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 45°C à partir des films (0%, 1%, 3%, 5%) du stabilisant.

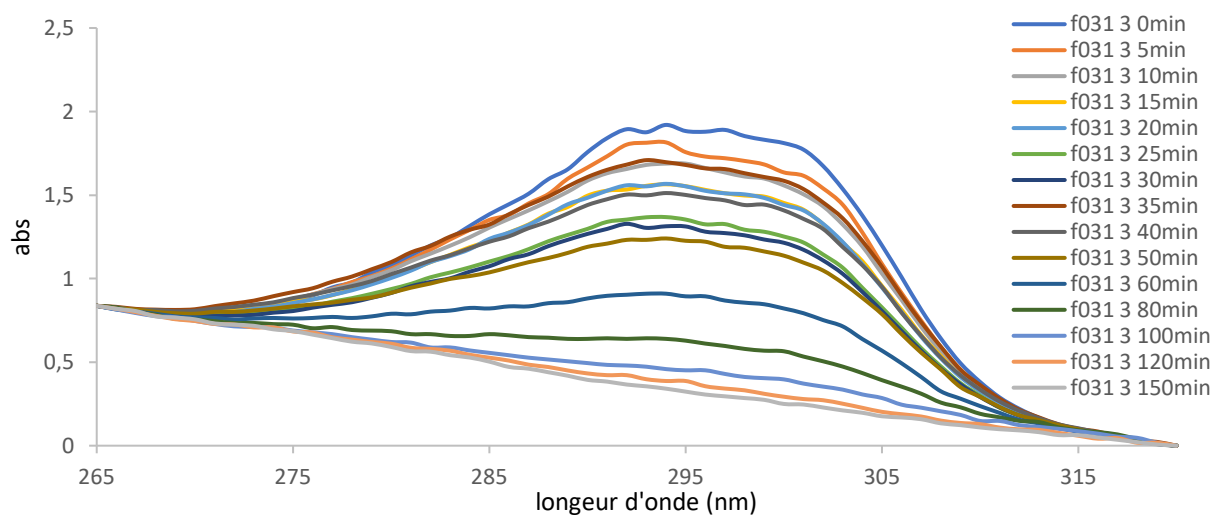
### À T= 60°C :

La **figure III.16** montre la progression de la bande spécifique de l'Ir-81 en fonction du temps, en UV, présent initialement dans les films PEBDL à hauteur de 1% massique lors de sa migration dans le simulant D.

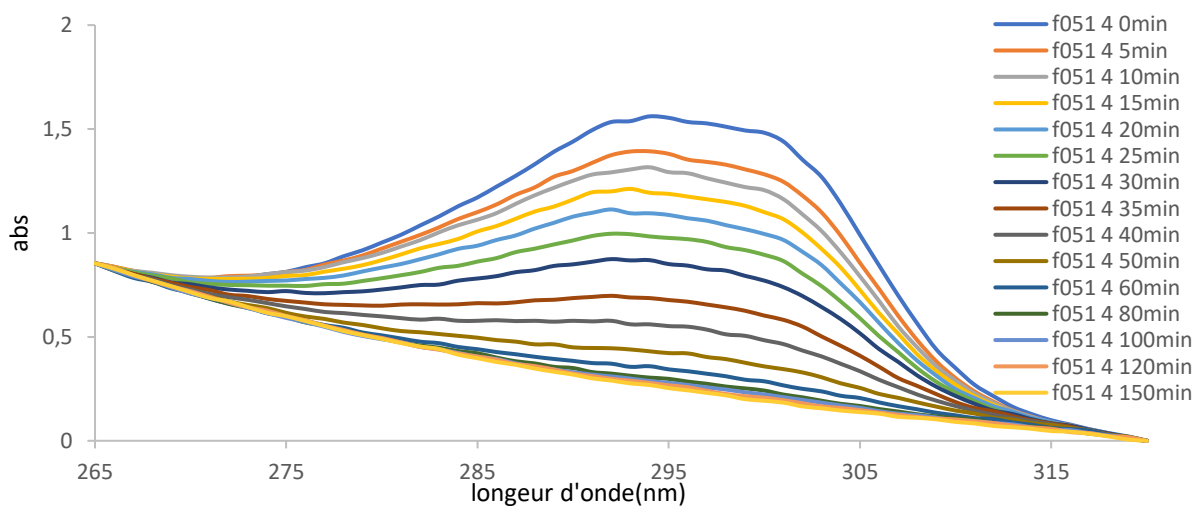




**b-F011**



**c-F031**



**d-F051**

**Figure. III.14** : Évolution en fonction du temps de la migration de l'Ir-81 dans la simulant D à  $T= 60^{\circ}\text{C}$ , suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

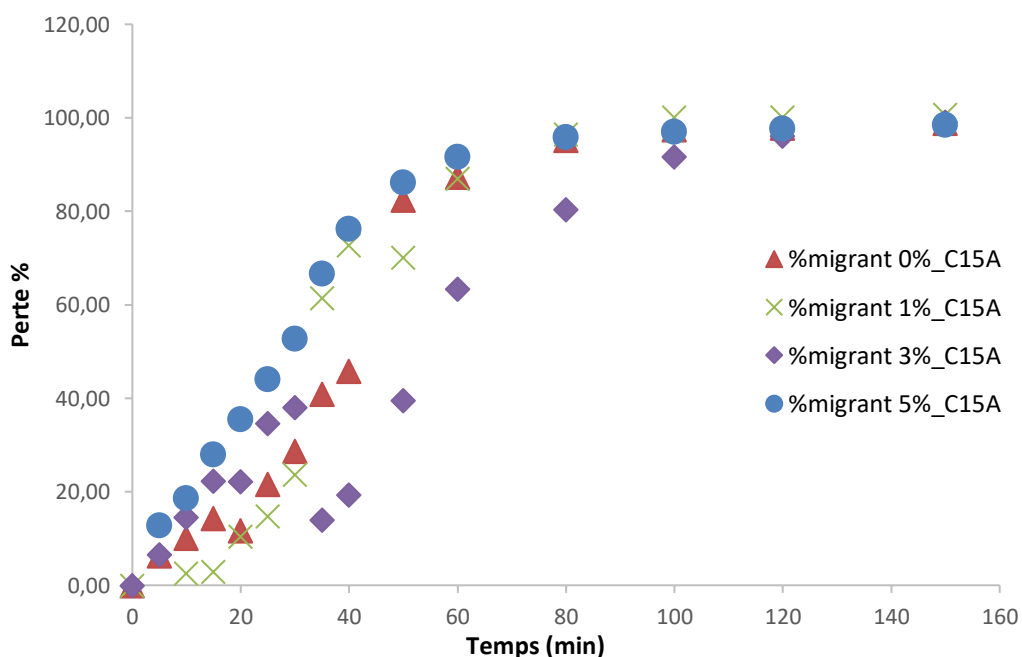
Les pourcentages de migration à 60°C dans les quatre formulations étudiées sont présentés dans la **Figure III.15**. Les principales constatations sont :

- La migration de l'Ir-81 dans le simulant D à cette température est rapide. Elle s'effectue au bout de 150 minutes.
- La migration de l'Ir 81 dans le simulant D est presque totale à cette température dans les quatre formulations.
- La migration dans les quatre matériaux semble aussi à cette température suivre une cinétique type diffusionnel particulièrement dans la seconde phase de la migration.
- Le pourcentage de migration dans les quatre formulations variées de 98,90% dans F001 à 98,56% dans F051.
- La première partie de la migration semble présenter un temps d'induction, celui-ci sera vérifié lors de la modélisation.

Les pourcentages de migration maximaux obtenus après 150 minutes qui sont exposés dans **le tableau III.6**

**Tableau III.6** Migrations maximales obtenues après 150 minutes dans le simulant D.

Formulation	F001	F011	F031	F051
% Migration max	98,90	100,73	99,05	98,56

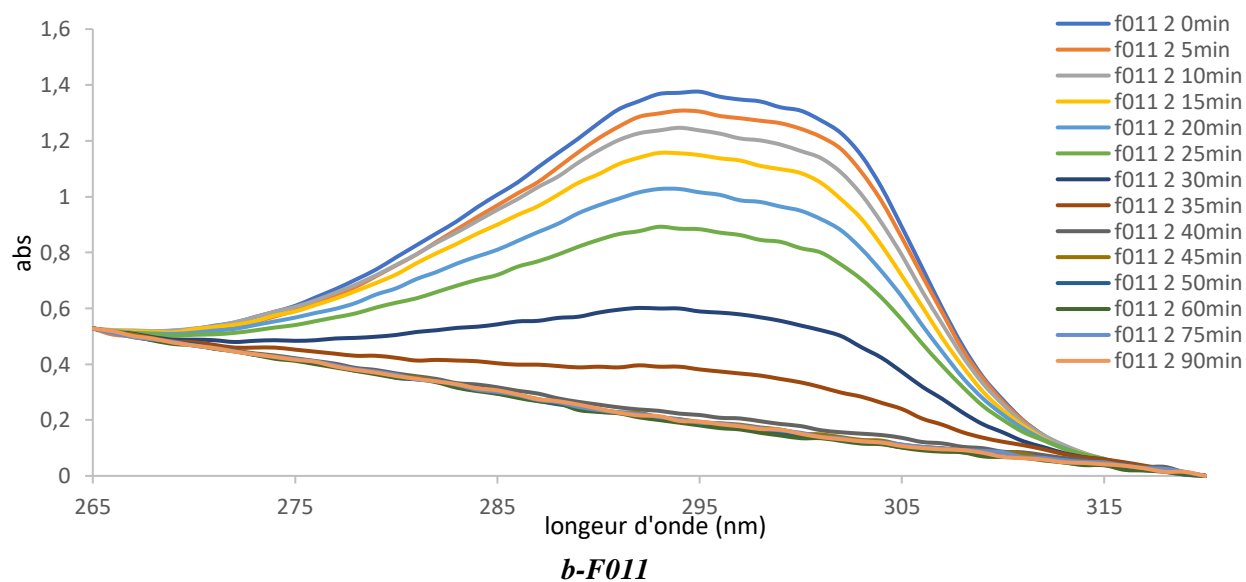
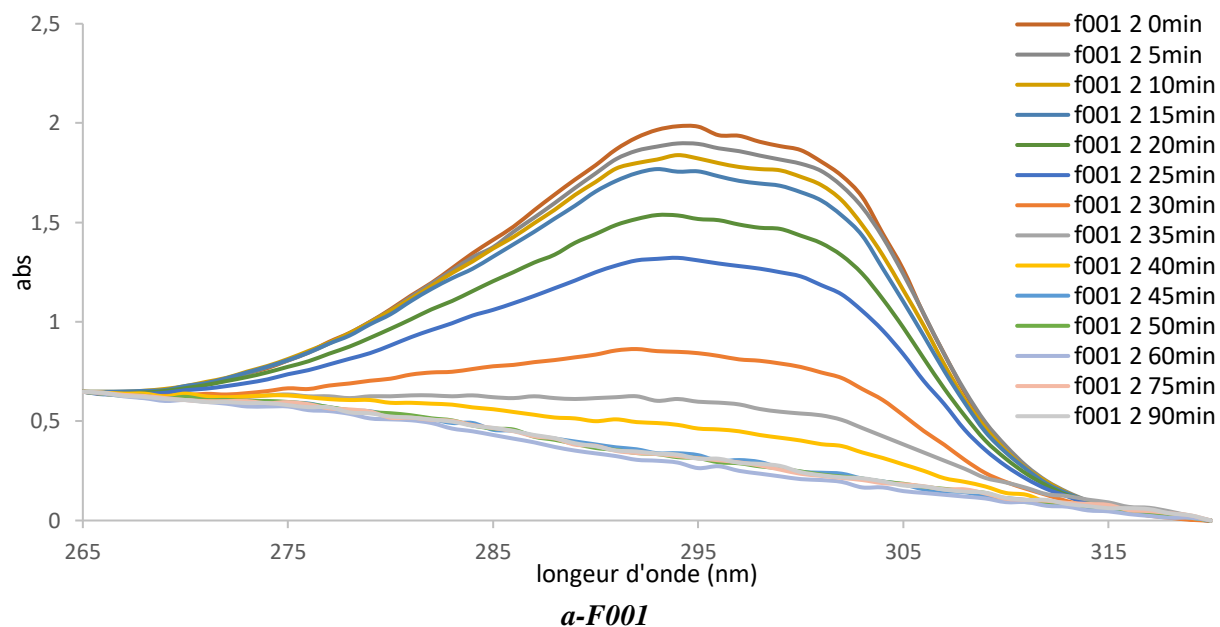


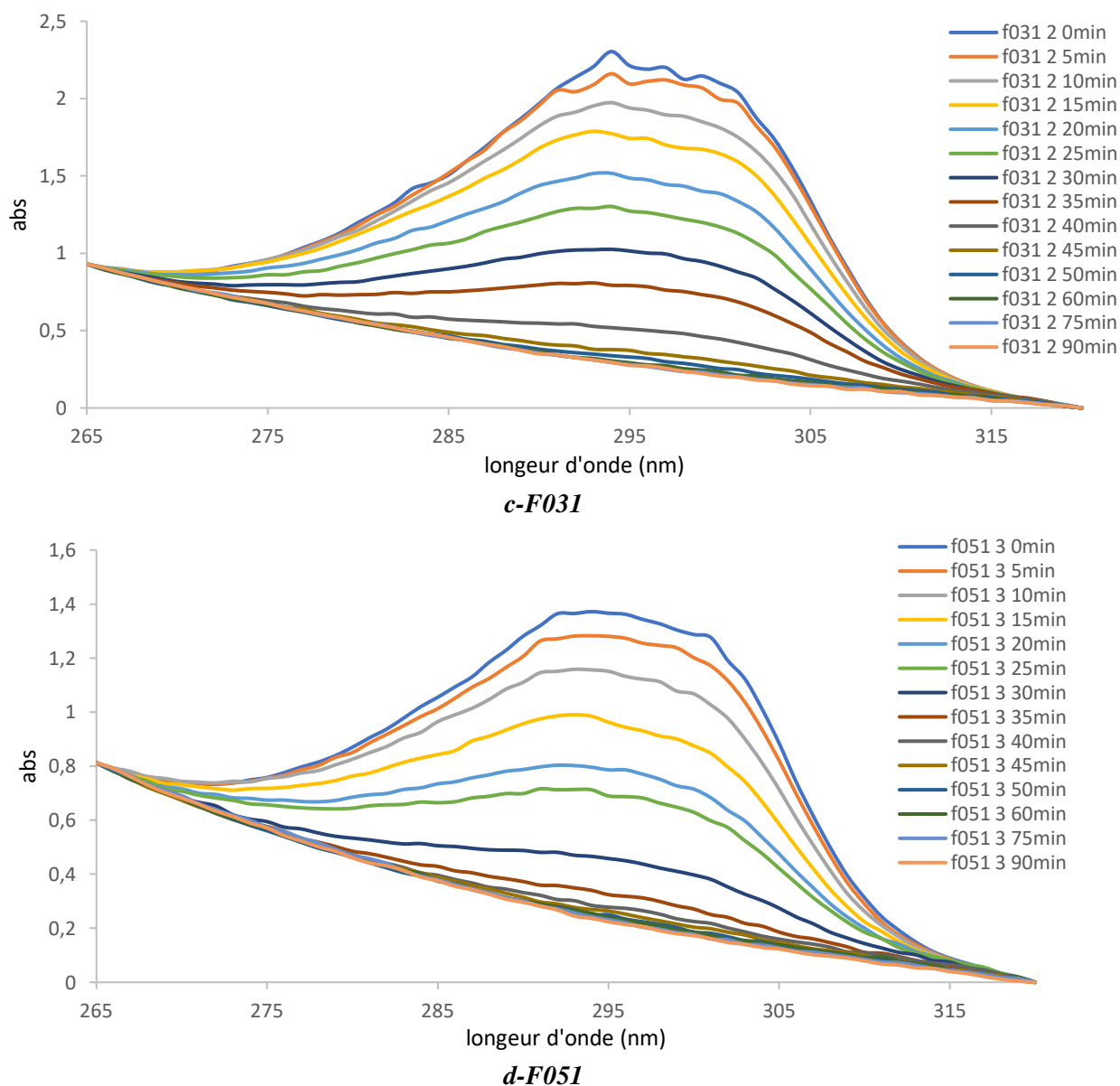
**Figure III.15** : Évolution de la migration de l'Irganox 1081 dans le simulant D à 60°C à partir des films (0%, 1%, 3%, 5%) du stabilisant.



**À T=75°C :**

La **figure III.16** illustre l'évolution de la bande spécifique de l'Ir-81 en fonction du temps, en UV, présent initialement dans les films PEBDL à hauteur de 1% massique lors de sa migration dans le simulant D.





**Figure. III.16** : Évolution en fonction du temps de la migration de l'Ir-81 dans la simulant D à  $T=75^{\circ}\text{C}$ , suivi par UV, à partir des formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

La **Figure III.17** résume les pourcentages de migration à  $75^{\circ}\text{C}$  dans les quatre formulations étudiées qui nous aide à constatés les interprétations importantes suivant :

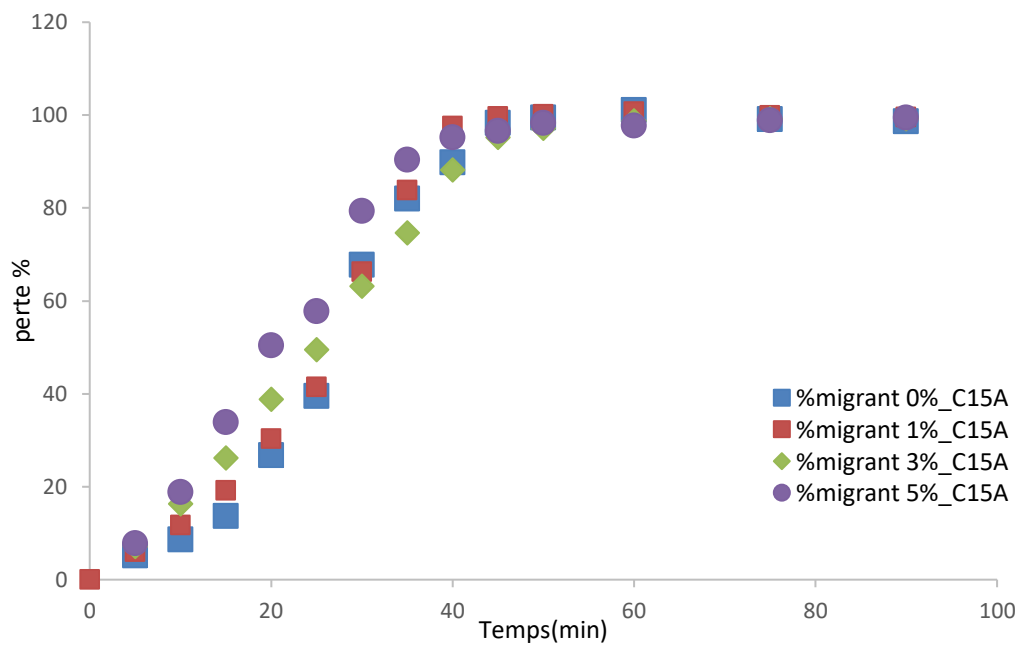
- La migration de l'Ir-81 dans le simulant D à cette température ( $75^{\circ}\text{C}$ ) est très rapide. Elle est obtenue en seulement après 90 minutes.
- Cette migration est quasiment totale à cette température dans les quatre formulations.
- La migration dans les quatre formulations semble suivre une cinétique type diffusionnel lors de la seconde partie.

- Le pourcentage de migration dans les quatre formulations est varié de 101,09% dans F001 à 99,44% dans F051.
- La première partie de la migration semble aussi, comme à 60°C, présenter un temps d'induction, celui-ci sera mis en lumière vérifié lors de la modélisation.

Les pourcentages de migration optimaux après 90 minutes de migration sont présentés dans *le tableau III.7*

**Tableau III.7 Migrations maximales obtenues après 90 minutes dans le simulant D.**

Formulation	F001	F011	F031	F051
% Migration max	101,09	100,71	99,24	99,44



**Figure III.17 :** Évolution de la migration de l'Ir-81 dans le simulant D à 75°C à partir des films (0%, 1%, 3%, 5%) du stabilisant.

### III.7.2 Modélisation de migration de l'Irganox 1081 à différentes températures et à différents teneurs en Cloisite 15A :

Les résultats expérimentaux seront dans cette partie confrontés au modèle diffusionnel conformément à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \dots \dots \dots (III.4)$$

Et cela en se servant des équations développées par J.Crank (*équation II.2*)

- Dans une seconde étape, l'effet de la température sera pour sa part modélisée suivant le modèle de Naylor ou type-Arrhénius (*équation II.6*).
- Dans une dernière étape, les résultats de la modélisation seront comparés aux deux modèles semi-empirique les plus reconnus : Modèle wosrt-case de Piringer (*équation III.8*) et modèle Déterministe de Limm et Hollifend équation (*équation II.9*)

### III.7.2.1 Modélisation de la migration conformément à la seconde loi de Fick :

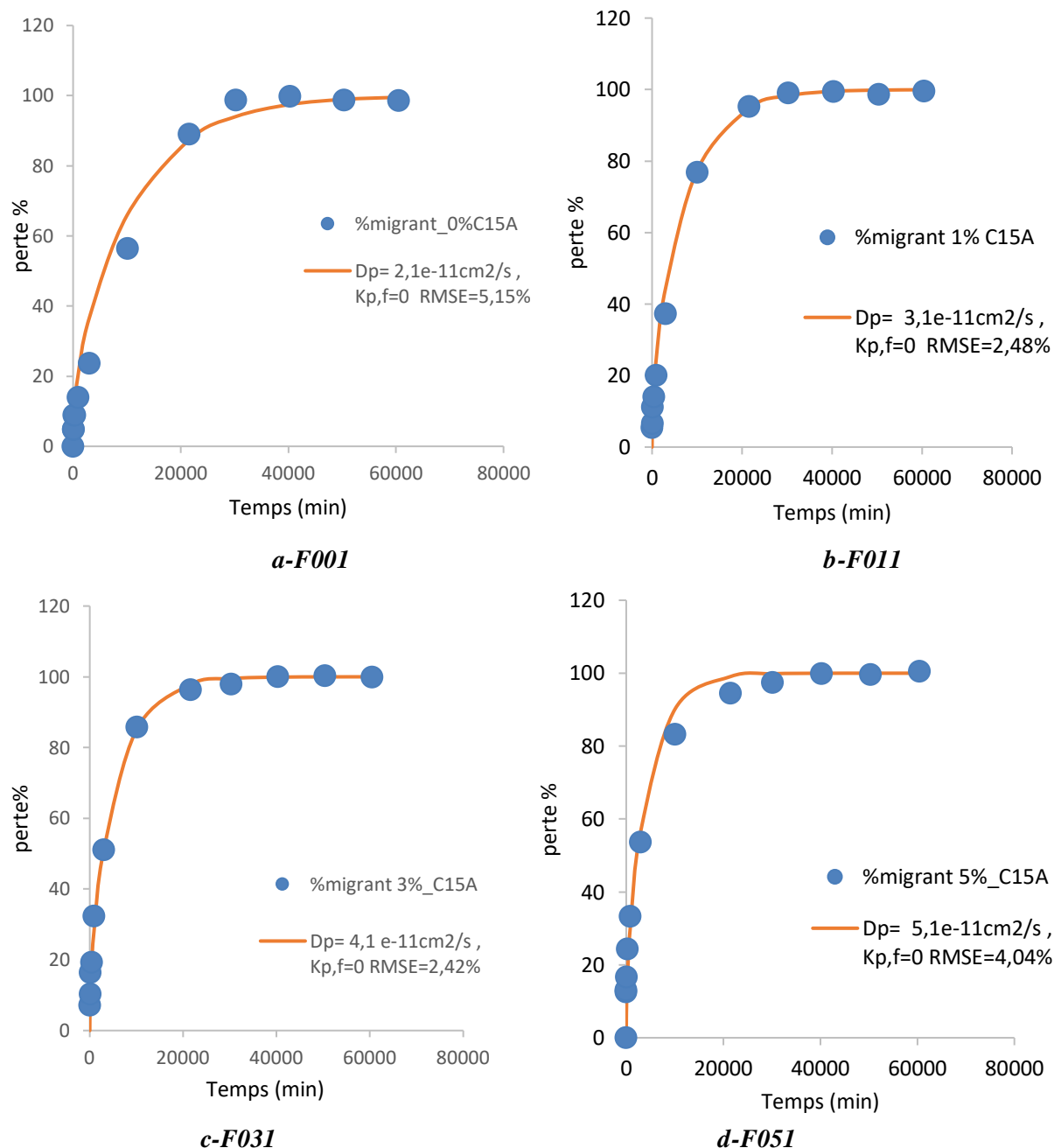
Un processus de migration est dit diffusionnel si le % RMSE (*équation III.2*) c'est-à-dire la racine carrée de la moyenne des carrés des erreurs est inférieure ou égale à 8%.

Dans ce qui suit, la migration obtenue sera confrontée au modèle diffusionnel en se servant du programme de Mr KERKOUR (voir l'organigramme ci-dessus). Les résultats exposés comportent :

- a- Le profil diffusionnel ;
- b- Le coefficient de diffusion ;  $D_p$
- c- Le coefficient de partage ;  $K_{P,F}$
- d- Le % RMSE.

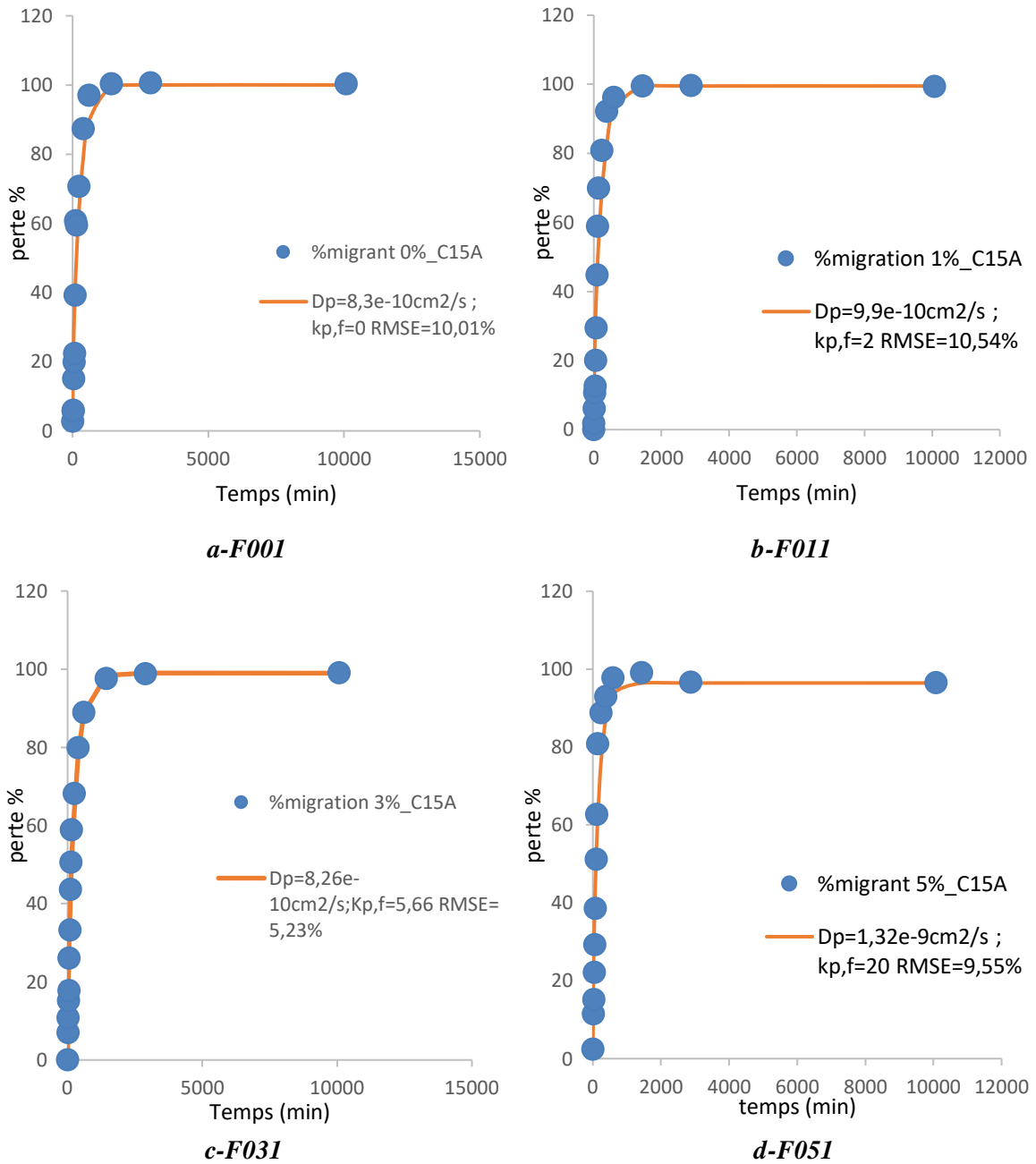
Les résultats de la modélisation sont illustrés dans les *Figures III.19, III.20, III.21, III.22* et sont synthétisés dans le *tableau III.8*.

**À T= 30°C :**



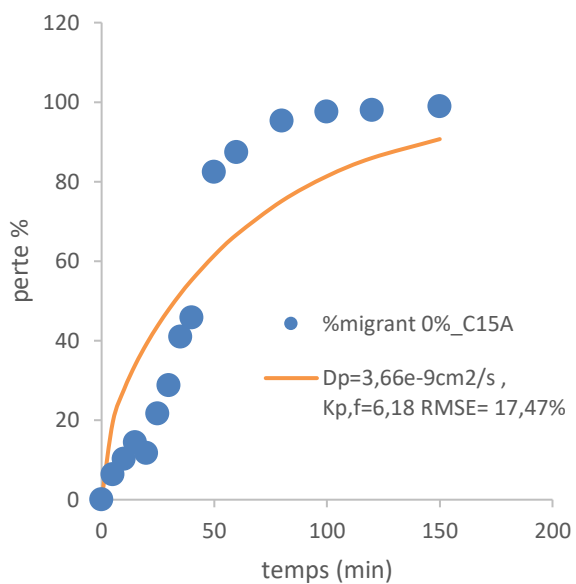
**La figure III.19** : Modélisation suivant le modèle diffusif de la migration d'Ir-81 à partir des films de PEBDL à 30°C à différentes teneurs en C15A en fonction du temps.

**À T= 45°C :**

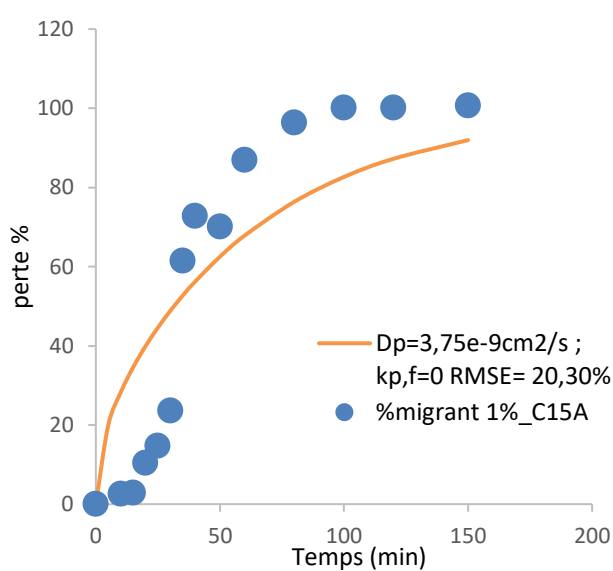


**Figure III.20 :** Modélisation suivant le modèle diffusionnel de la migration d'Ir-81 à partir des films de PEBDL à 45°C à différentes teneurs en C15A en fonction du temps.

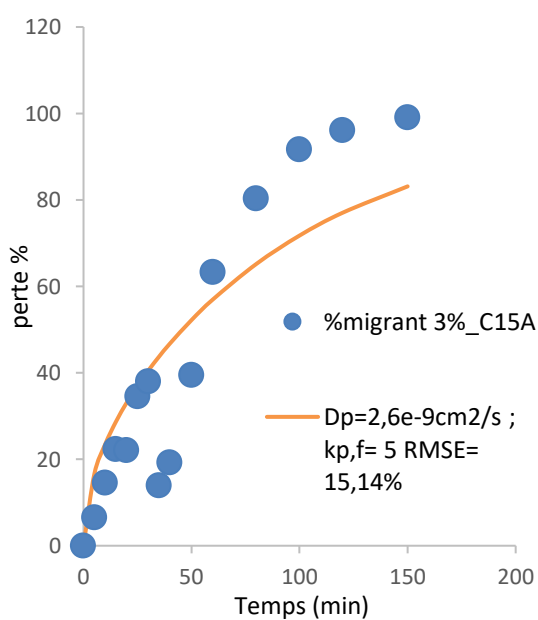
**À T= 60°C :**



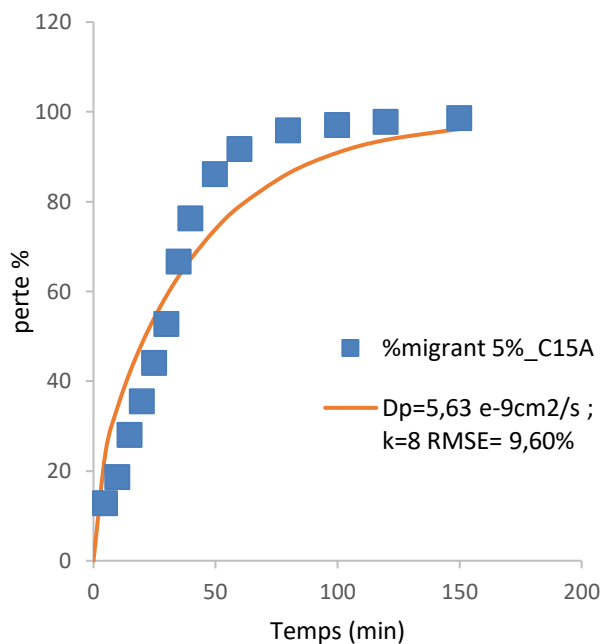
**a-F001**



**b-F011**



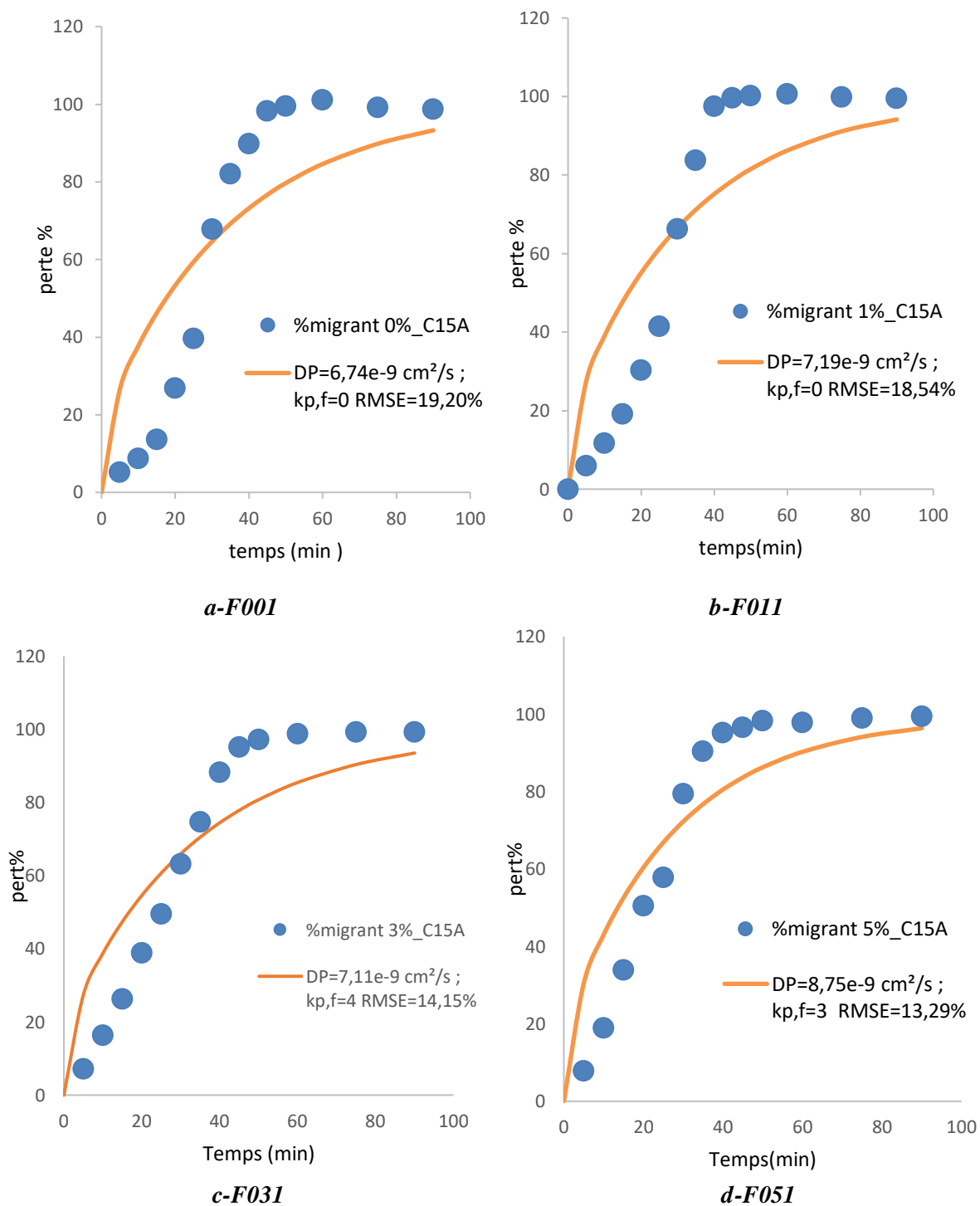
**c-F031**



**d-F051**

**Figure III.21 :** Modélisation suivant le modèle diffusif de la migration d'Ir-81 à partir des films de PEBDL à 60°C à différentes teneurs en C15A en fonction du temps.

**À T= 75°C :**



**Figure III.22 :** Modélisation suivant le modèle diffusif de la migration d'Ir-81 à partir des films de PEBDL à 75°C à différentes teneurs en C15A en fonction du temps.



**Tableau III.8** : Évolution des paramètres diffusionnels (coefficient de diffusion, coefficient de partage) en fonction de la température et de la charge.

**30°C :**

%C15A	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$K_{p,f}$	RMSE%
0%	$2,10 \cdot 10^{-11}$	0	5,15
1%	$3,10 \cdot 10^{-11}$	0	2,48
3%	$4,10 \cdot 10^{-11}$	0	2,42
5%	$5,10 \cdot 10^{-11}$	0	4,04

**45°C :**

%C15A	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$K_{p,f}$	RMSE%
0%	$8,30 \cdot 10^{-10}$	0	10,01
1%	$9,90 \cdot 10^{-10}$	2	10,54
3%	$8,26 \cdot 10^{-10}$	5,66	5,23
5%	$1,32 \cdot 10^{-09}$	20	9,55

**60°C :**

%C15A	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$K_{p,f}$	RMSE%
0%	$3,66 \cdot 10^{-09}$	6.18	17,47
1%	$3,75 \cdot 10^{-09}$	0	20,3
3%	$2,60 \cdot 10^{-09}$	5	15,14
5%	$5,63 \cdot 10^{-09}$	8	9,6

**75°C :**

%C15A	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$K_{p,f}$	RMSE%
0%	$6,74 \cdot 10^{-09}$	0	19,2
1%	$7,19 \cdot 10^{-09}$	0	18,54
3%	$7,11 \cdot 10^{-09}$	4	14,15
5%	$8,75 \cdot 10^{-09}$	3	13,29

Ceux montrent que :

1. La migration de l'Ir-81 à partir des quatre matériaux étudiés dans le simulant D est de nature diffusionnel. Ceci est perceptible à partir des *Figures III.19, III.20, III.21, III.22*. En effet, le profil diffusionnel coïncide avec les valeurs expérimentales particulièrement à 30°C et 45°C. Ceci est d'ailleurs perception par la très basse valeur du RMSE (*Figures III.19, III.20, III.21, III.22 et Tableau III.8*) qui n'excède pas 8% dans la plupart des cas.
2. Le coefficient de diffusion augmente avec l'augmentation de la température. En effet comme le montre le *Tableau III.8* celui est en moyenne de l'ordre de  $3,6 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s à 30°C contre  $7,4 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s à 75°C.
3. La migration, qui est de nature diffusionnel, est quasiment totale et s'effectue presque sans partage. Ceci est perceptible dans le *Tableau III.8* par la valeur très basse du coefficient de partage  $K_{P,F}$ , qui se situe particulièrement à basse température, au voisinage de zéro.
4. La teneur de la charge incorporée influence la migration (*Figures III.19, III.20, III.21, III.22 et Tableau III.8*). En effet, les formulations à 0% et 3% en C15A sont celles qui présentent les valeurs du coefficient de diffusion les plus bas alors que la formulation à

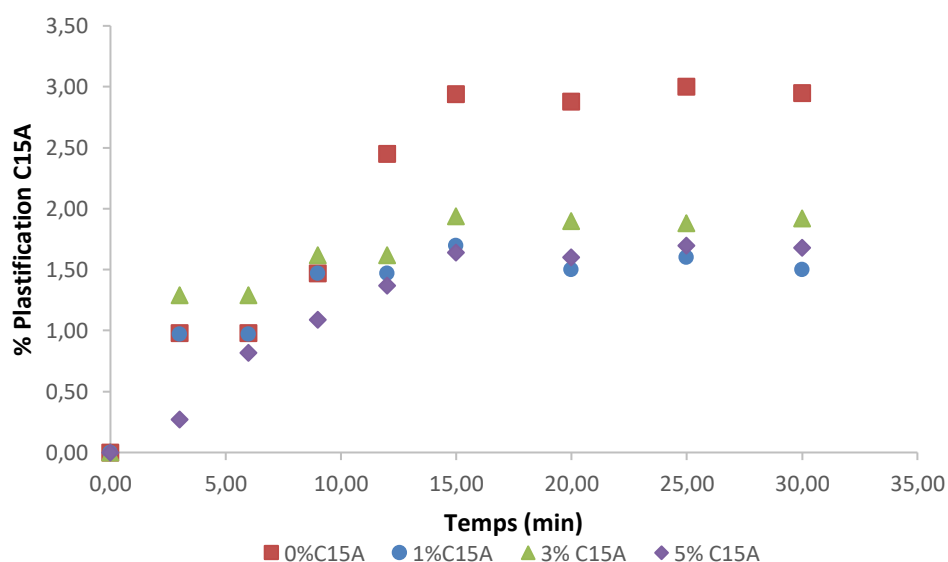
5% en charge est celle qui enregistre les valeurs les plus élevées. A titre comparatif, la vitesse de diffusion à 60°C est de  $D_p = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  pour 3% en C15A contre  $5,63 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  pour 5% en C15A.

Cependant, La migration à haute température (60°C et 75°C) présente comme la montre la **Figure III.21** et la **Figure III.22** eux phases : une première phase, durant les 20 premières minutes, dans laquelle la vitesse de diffusion semble être relativement faible, puis une seconde phase dans laquelle cette dernière augmente sensiblement. Ceci est en effet, perceptible par la valeur relativement élevée du RMSE qui atteint dans pire des cas 20% (1% en C15A à 60°C).

Afin de comprendre la raison de ce phénomène, nous avons suivi l'évolution de la pénétration du simulant D (plastification) dans les différentes matrices PEBDL/C15A à différentes températures. Celle à 60°C est plus significative. Elle est illustrée dans la **Figure III.23**.

La **Figure III.23** montre que durant les 15 premières minutes, le simulant D pénètre progressivement dans la matrice du PEBDL suivant une cinétique diffusionnel. Puis ce stabilise à une teneur maximale n'excédant pas dans le pire des cas 3% (formulation à 0% C15A).

La plastification ainsi observée peut expliquer les deux phases de la migration observée à haute température. Dans la première phase, la migration se situe à la surface du film (interface film/solvant) au bout de 15 minutes et une fois le solvant pénètre à l'intérieur du film, ce dernier solubilise l'Ir-81 se trouvant sur son chemin occasionnant l'accélération de la migration.

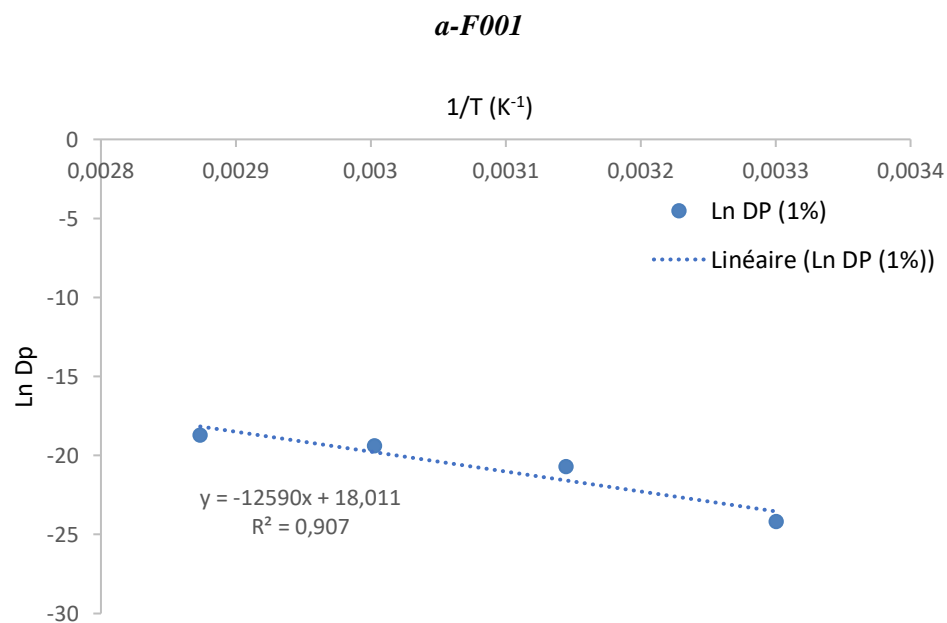
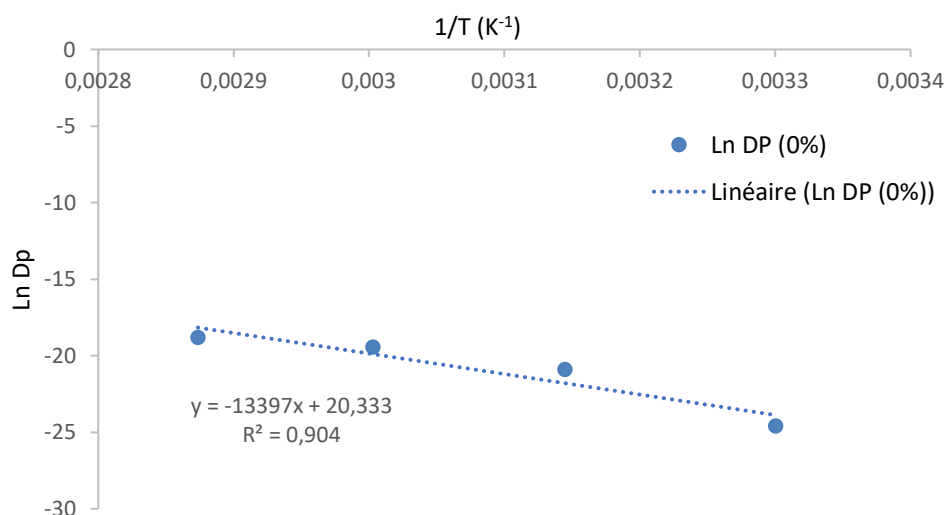


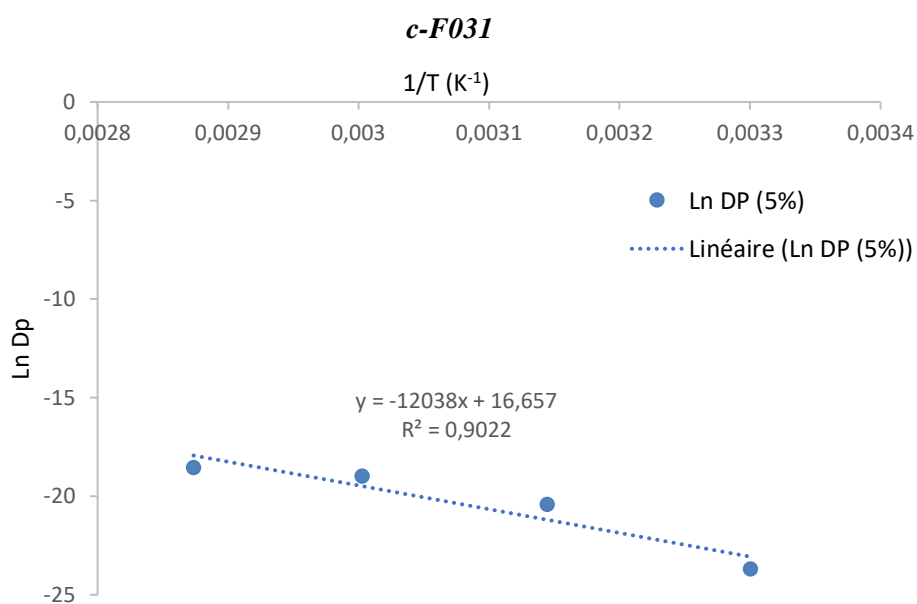
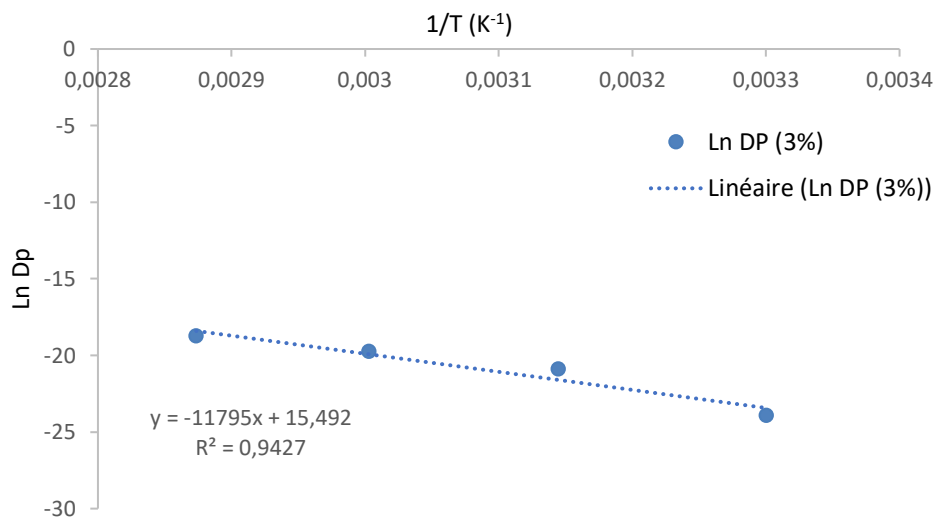
**Figure III.23** : l'évolution de la pénétration du simulant D (plastification) dans les différentes matrices PEBDL/C15A à différentes températures.

### III.7.2.2 Modélisation de l'effet de la température conformément modèle de Naylor (modèle type-Arrhenius) :

L'utilisation de la loi type Arrhenius (*équation III.3*) permettant de suivre l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température aux valeurs expérimentales trouvées permet de déterminer les paramètres cinétiques de la migration, qui sont l'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur pré exponentiel  $D_0$ .

Les résultats ainsi trouvées sont exposés dans la *Figure III.24* et résumé dans le *Tableau III.9* :





**Figure III.24:** Le modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution de la migration de l'Ir-81 dans le matériau PEBDL dans les différentes formulations : a-F001, b-F011, c-F031 et d-F051.

L'exploitation des résultats de la **Figure III.24** permet de déterminer les paramètres suivants (**Tableau III.10**) :

**Tableau III.10** : Modèle type-Arrhenius liés à la migration en fonction de la teneur en charge de C15A.

Les formulations	Loi d'Arrhenius	L'énergie d'activation $E_a$	La constante $D_0$
<b>F001</b>	$\ln DP = -13397*(1/T) + 20,333$	111,38 KJ/mol	$6,77.10^8 \text{ cm}^2/\text{s}$
<b>F011</b>	$\ln DP = -12590*(1/T) + 18,011$	104,67 KJ/mol	$6,64.10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$
<b>F031</b>	$\ln DP = -11795*(1/T) + 15,492$	98,06 KJ/mol	$5,35.10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$
<b>F051</b>	$\ln DP = -12038*(1/T) + 16,657$	100,08 KJ/mol	$1,71.10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$

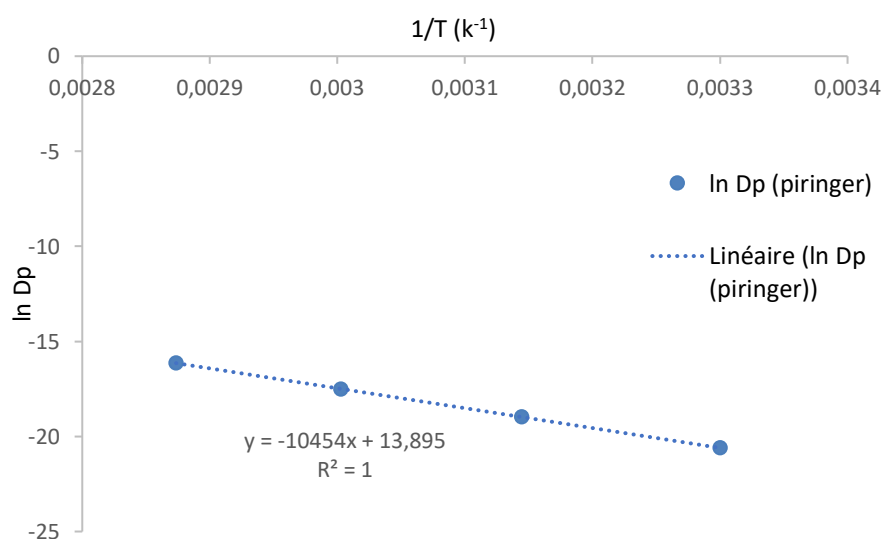
### III.7.2.3 Confrontation de modélisation aux modèles de Piringer et de Limm :

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

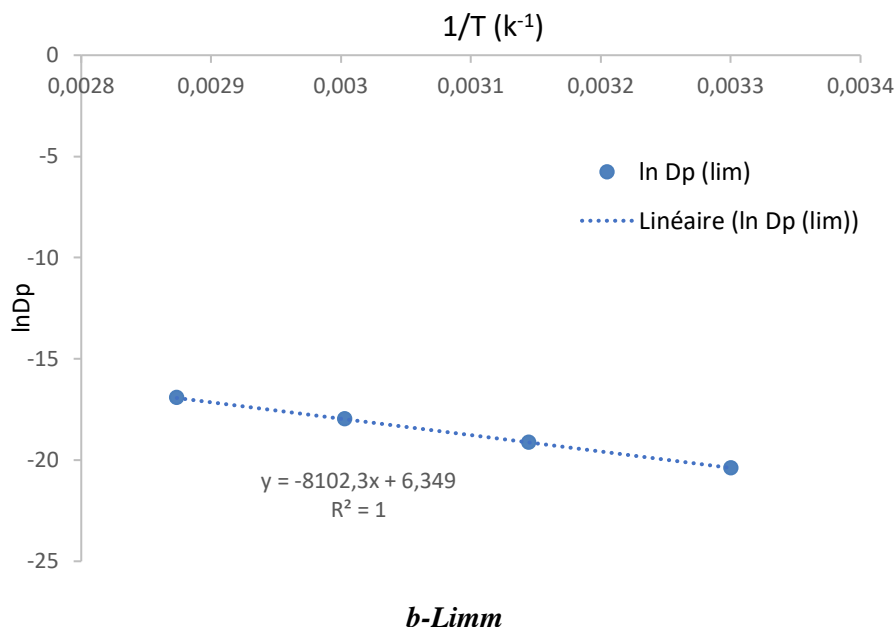
Un modèle semi-empirique est accepté lorsque les deux conditions ci-dessous sont satisfaites :

1. Le modèle semi-empirique surestime la migration,
2. Les résultats expérimentaux obtenus sont très proches du modèle.

Les modèles worst-case de Piringer et le modèle déterministe de Limm & Hollifield sont présentés dans la **Figure III.25**



*a-Piringer*



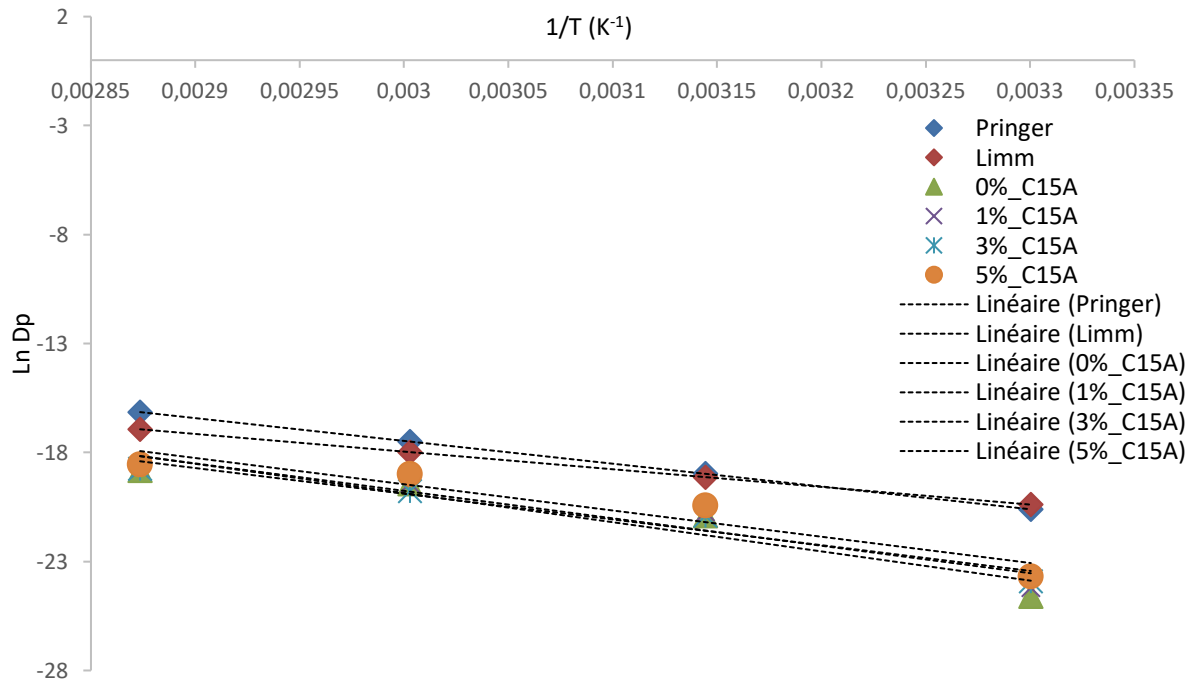
**Figure III.25 : Modèles type Piringer et Limm**

Les paramètres cinétiques des modèles de Piringer et de Limm pour les différentes températures expérimentales utilisées sont exposés dans le **Tableau III.11**.

**Tableau III.11 : Évolution des paramètres des modèles de Piringer et de Limm en fonction de la température expérimentale utilisée.**

	$D_p$ à 30°C ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$D_p$ à 45°C ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$D_p$ à 60°C ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$D_p$ à 75°C ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$E_a$ (KJ/mol)	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
<b>Modèle de Piringer</b>	$1,12 \cdot 10^{-09}$	$5,72 \cdot 10^{-09}$	$2,51 \cdot 10^{-08}$	$9,73 \cdot 10^{-08}$	86,87	$1,08 \cdot 10^{06}$
<b>Modèle de Limm</b>	$1,39 \cdot 10^{-09}$	$4,92 \cdot 10^{-09}$	$1,55 \cdot 10^{-08}$	$4,42 \cdot 10^{-08}$	67,33	$5,71 \cdot 10^{02}$

La comparaison des résultats expérimentaux de la migration de l'Ir-81 dans le matériau PEBDL/C15A avec les deux modèles Piringer et Limm sont synthétisés dans la **Figure III.26**



**Figures III.26:** comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution de la migration de l'Ir-81 dans le matériau PEBDL.

La figure III.26 révèle que les deux modèles choisis sont validés car les deux conditions de leur utilisation sont vérifiées ; à savoir :

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

---

## *Conclusion*

---



## Conclusion

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

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

Le présent travail a eu pour objectif l'étude et la modélisation de la migration de l'antioxydant Irganox 1081 dans un simulant des aliments gras à partir d'un nanocomposite (PEBDL/Cloisite 15A) à différents taux de charge en C15A : 0%, 1%, 3% et 5%.

Les résultats expérimentaux obtenus nous a permis d'affirmer :

- La cinétique de migration est de nature diffusionnel. Elle suit une cinétique conforme à la seconde loi de Fick.
- La migration dans le simulant D est rapide et croit avec l'augmentation de la température. Celle-ci s'effectue à des vitesses allant aux moyennes de  $3,6 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$  à  $30^\circ\text{C}$  pour atteindre  $7,4 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  à  $75^\circ\text{C}$ .
- La migration s'effectue quasiment sans partage. Le coefficient de partage  $K_{P,F}$  tend dans la plupart cas temps vers zéro.
- La migration s'effectue en présence d'une plastification du simulant D dans la matrice PEBDL/C15A. Celle-ci est plafonnée à 3%.
- La température agit sur la migration suivant un modèle de types Arrhénius. L'énergie d'activation varie de 98.06 KJ/mol à 111.38 KJ/mol dans les quatre matériaux étudiés.
- Les modèles semi-empiriques de Piringer (worst-case) et Limm (déterministe) surestiment la migration et leurs valeurs avoisinent les résultats expérimentaux. Ils peuvent donc être adoptés à notre cas.
- Hormis la formulation à 0% en C15A, celle à 3% en C15A semble être la meilleure. La migration est en effet la plus faible.

En perspective, nous recommandons la poursuite de ce travail en utilisant l'isooctane comme simulant D à la place de l'éthanol 95% volumique et aussi d'étendre l'étude aux autres simulants particulièrement au simulant B (acide acétique 3% massique).

---

## *Références bibliographiques*

---

## **Références bibliographiques**

- [1] H. Ben Romdhane, « Journées sur les polymères et leurs applications », Université badji Mokhtar, Annaba, 11-13 Juin 2002.
- [2] O. Vitrac, C. Joly, « Bases Physicochimiques pour l’Evaluation de la Conformité des Matériaux au Contact des Aliments », Ed. INRA, France, 2007.
- [3] D. Belhadj, « Synthèse et Caractérisation de composites polyéthylènedioxyde thiophène / Maghnite-Fe », mémoire magister, Université Oran, 2010.
- [4] F. Morel, "Compréhension des phénomènes interraciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité. Influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre", thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 2006.
- [5] M. Ambid. "Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques", thèse de doctorat, Université de Toulouse III, Toulouse, 2007.
- [6] M.Benchakri « Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polymères biosourcés pour l’isolation électrique », thèse, Université champagne-ardenne, Reims, 2021.
- [7] S. Walf, M.J. Wang, E.H. Tan, “Surface Energy of fillers and its effect on Rubber reinforcement”, Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol.47, 1994, pp780-798.
- [8] F. Moulahcene « Elaboration et caractérisation des nanocomposites cellulose/ Montmorillonite », mémoire magister, Université M’hamed Bougara, Boumerdes, 2008.
- [9] B.K.G. Thengh « Claypolymer interactions summary and perspectives”, Polymer, Vol.30, 1982, pp 1-10.
- [11] Y. Shchipunov, «Bionanocomposites : Green Sustainable materials for the near Future», Iupac. Shanghai, China, Vol.84, 2012, pp 2579-2607.
- [12] A. Ben Mabrouk, “Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ”, Thèse de doctorat, université de Sfax, 2011.
- [13] A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.
- [14] D. Belhadj, »Synthèse et caratérisation de composites polyéthylène dioxyde thiophène/Maghnite-Fe », mémoire magister, Université Oran, Décembre, 2010.
- [15] R.E.Grim, “ Clay mineralogy, interface and its rheological implications. the clay minerals” Ed. McGraw-Hill, New York, 1968.
- [16] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature » Tome2, Ed. Masson, Paris, 1982
- [17] Z. Moussaoui, « Intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique », mémoire de master. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2012.

- [18] A. Benchabane, « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères », thèse doctorat, université de Louis Pasteur, Strasbourg, 2006.
- [19] G. Besson, A. Decarreau, A. Manceau, J. Sanz, H. Suquet, « Organisation interne du feuillet », Ed. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris, 1990.
- [20] A. Meunier, « Argiles, édition scientifique GB », 2002.
- [21] L. Freund, « Etude du vieillissement hygrothermique des composites renforcés de fibre naturelles, Approche expérimentale et modélisation », thèse doctorat, Université Lorraine, 2018.
- [22] « Le polyéthylène », Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/polyéthylène>.
- [23] « Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société Elf atchem octobre 1995.
- [24] M. Carrega, « Matériaux polymères », Ed. Dunod, Paris, 2007.
- [25] N.H. Stoffers, « Certified Reference Materials for Food Packaging Specific Migration Tests: Development, Validation and Modeling », Doctorate Thesis, Wageningen University, the Netherlands, 2005.
- [26] « Le polyéthylène », Société Française de Chimie. Disponible sur le site : [Disponible sur le site://www.sfc.fr/donnees/mater/pe/cadpe.htm](http://www.sfc.fr/donnees/mater/pe/cadpe.htm).
- [27] J.P. Pothet, « De l'emballage au packaging », Techniques de l'ingénieur, Ed. Afnor Technique, AG6260, 2004
- [28] H. L. Safa, F. Bourelle, "Sorption-Desorption of aromas on multi-use PET bottles. A test procedure". Packaging Technology and Science, Vol.12, 1999, pp 37-44
- [29] R. Auras, B. Harte, S. Selke, "Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers". Journal of the Science of Food and Agriculture", Vol. 86, 2006, pp 648– 656
- [30] M. REYNE « Les plastiques dans l'emballage: polymère, transformations et applications » ed. Hermes.paris, 1991.
- [31] 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.
- [32] Bertoldo M, Ciardelli F. Ferrara G. Scoconi 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.
- [33] AIT cherif, Traitement et valorisation des déchets de polyéthylène, thèse doctorant, Bejaïa, 2021.
- [34] J. Verdu, « Vieillissement Physique des Plastiques. », Techniques de l'Ingénieur, Ed. Afnor technique, traité Plastiques et Composites, A 3 150, 1990.
- [35] PIRINGER OG Évaluation des emballages alimentaires en plastique pour Food Addit Contam. 11-2-221-230, 1994.
- [36] Moss, S. & Zweifel, H. Degradation and stabilization of high-density polyethylene during multiple extrusions, Polym. Degrad. Stab. 25, 217–245, 1989.

- [37] Feigenbaum, A., Riquet, A.-M., Ducruet, V. et Scholler, D., 1993. Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. *Journal of Chemical Education* 70(11), 883-888.
- [38] Konkol, L., 2004. Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia).
- [39] Zaki, O., 2008. Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène, Université de Paris-Est, Paris (France).
- [40] Severin, I., Riquet, A.M. et Chagnon, M.C., Évaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 46(2), 59- 66, 2011.
- [41] Severin, I., Riquet, A.M. et Chagnon, M.C., Évaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 2011, pp59- 66.
- [42] Sax, L, Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors. *Environmental Health Perspectives*, 2010, pp445-448.
- [43] T. Nielsen, I. Jagerstad, M. Flavour scalping by food packaging. *Food Science and Technology*, 1994, Vol. 5, 353-356
- [44] L. D. Lickly, K. M. Lehr, G. C. Welsh, Migration of styrene from polystyrene Foam Food-contact Articles. *Food and Chemical Toxicology*, 1995, Vol. 33, pp 475- 481
- [45] J. Garde, R. Catala, R. Gavara, R. J Hernandez, Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants. *Food Additives and Contaminants*, 2001, Vol. 18, pp 750-762
- [46] O. Lau, S. Wong, Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, 2000, Vol. 882, pp 255-270
- [47] M. Reyne, « Technologie des plastiques », Paris, hermes , 1998.
- [48] O. Lau, S. Wong, « Contamination in food from packaging material », *Journal of Chromatography A*, Vol. 882, 255-270, 2000.
- [49] Bach, C. Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly (éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2011).
- [50] L.Djoudi, Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC) et les phenomenes de degradation. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra (2007).
- [51] H. Zweifel, « Handbook of Plastic Additives - 5 ed.Carl Hanser Verlag », Munich – Allemagne, 2001.
- [52] G. H. Wypych, « PVC degradation and stabilization », 2nd Edition, Ed. ChemTech Publishing,Toronto, 2008.
- [53] S.I. Yachigo, « In Handbook of Polymer Degradation», Edition DEKKER, chap 9, New York, 1992.

- [54] C. C. Swasey, «In Plastics additives and Modifiers Handbook», V. N Reinhold, New York, 1992.
- [55] J. Verdu, « In Vieillissement des plastiques », Edition Afnor, Paris (1984).
- [56] J. Verdu, Technique de l'Ingénieur A3232, Paris, 1985.
- [57] O. Piringer, Mathematical modelling of chemical migration from food contact materials. Chem. Migr. food contact Mater. 180–202 , 2007.
- [58] 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.
- [59] J. Crank, The Mathematics of Diffusion. Ed. Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [60] (EFSA), E. F. S. A. Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to 2-Isopropyl thioxanthone (ITX) and 2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate (EHDAB) in food contact materials. EFSA J. 3, 293 (2005).
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] P. Amarelis, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat, Université Paris 6, France, 2005.
- [64] M. N. Andres Perez, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones », thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 2008.
- [65] A. Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite », thèse, Université LAVAL, Québec, Canada, 2006.
- [66] M.W. Lertwimolnun, « Réalisation des nanocomposites polypropylène/ Argile par extrusion bivis», Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (France), 2006.
- [67] S.Boucard, « Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé demise en oeuvre dans le fondu », thèse doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2004.
- [68] R. E. White, « Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource », The Journal of Applied Ecology, Vol 36, 1999.
- [69] M. J. Minet, « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », thèse, Université Paris XI, Orsay, France, 2003.
- [70] S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides, « A review on polymer-layered silicate nanocomposites », Progress in Polymer Science, Vol 33, 2008.

- [71] A.Illaik, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL) », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II,2008
- [72] B. Azaizi « l'huile essentielle de plante médicinale lythrum salicaria », Université 8 mai 1945, Guelma, 2021.
- [73] SABIC<sup>®</sup> LLPDE R50035 Series.
- [74] Information, T. & Additives, P. Irganox<sup>®</sup> 1081. 1–2 (2010).
- [75] A. KERKOUR, Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'une faim en Polyéthylène base Densité, thèse, Université de Jijel, 2010.
- [76] PRESS, W.H. FLANNERY, B.P, TEUKOLSKY, S.A, in numerical Recipes in Pascal, Ed. Cambridge, University Press, Cambridge, 1989.
- [77] BEVINGTON, P.R.ROBINSON, D.K, in Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Ed. Mc Grow-Hill, New- York, 1992

## **Résumé**

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

Le présent projet a pour finalité de suivre puis de modéliser la migration l'un antioxydant phénolique, l'Ir 1081, présent dans un film en PEBDL/Cloisite 15A vers un simulant des aliments gras appelé simulant D.

Au terme de cette étude, les coefficients de diffusion et de partage seront déterminés en fonction de la température et en fonction du taux de charge en cloisite 15A. De plus, la durée maximale de conservation des aliments gras sera modélisée.

## **Summary**

Additives present in food packaging in contact with fatty foods tend to migrate rapidly to the food. This is due in part, to the affinity that a number of these additives, such as primary antioxidants, have with this type of food. This phenomenon, called “migration”, is physical in character. it is susceptible to alter the quality of the food packaged in the long term. Moreover, it may even present a health risk to the consumer if the quantity exceeds a certain threshold.

The aim of the study is to investigate and model the migration of phenolic antioxidant, irganox 1081, from a LLDPE/15A film a fatty foods simulant called simulant D.

At the end of this study, the diffusion and partition coefficients will be determined as a function of temperature and as a function the cloisite 15A filler rate. In addition, the maximum shelf life of fatty foods will be modelled.