

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane Mira de Bejaïa  
Faculté des Science de la Nature et de la Vie  
Département de Biologie Sciences Alimentaires



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

Réf :.....

# Mémoire de Master

Filière: Sciences Biologiques

Option : Industrie des corps gras

## Thème

**La détermination du taux de migration globale :  
cas d'emballages destinés au conditionnement  
d'huile produite par CEVITAL**

Réalisé par : M<sup>r</sup> TAFOUGHALT NASSIM

Soutenu le : 22 juin 2017

### Membres du jury :

Président : M<sup>r</sup> KATI DJ.

Examinatrice : M<sup>lle</sup> ISSAADI O.

Promotrice : M<sup>me</sup> GUERFI F.

Co-promoteur : M<sup>r</sup> TIDJET B.

Année universitaire : 2016-2017

# REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Dieu qui m'a donné le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout. Aussi à ne pas oublier de remercier ma famille, de leurs aides et soutien morale et leurs encouragements.

Du profond de mon cœur, je tiens à remercier Madame **GUERFI**, ma promotrice, de sa proposition de cet intéressant sujet. Je la remercié de sa présence chaque fois que j'avais besoin d'aide et de conseille.

J'exprime à monsieur **KATI** d'avoir accepté présidé ce jury. Je le remercie infiniment et sincèrement.

J'adresse également ma profonde gratitude à Madame **ISSAADI** ; qui m'a honoré d'examiner ce travail et de l'évaluer.

Je n'oublie pas à remercier tous qui ont m'aidé de proche ou de loin à réaliser ce modeste travail, en particulier le chef service de la direction recherche et de développement de CEVITAL monsieur **HADJAL**,

Ainsi monsieur **TIDJET** ingénieur développement au sein de la même unité  
Et tous mes amis.

# Dédicaces

*J'ai l'honneur de dédier ce travail*

*A*

*A la mémoire de ma mère que dieu lui accorde toute sa miséricorde ainsi qu'à mon père pour son sacrifice et soutien tout au long de ma vie et auxquels je ne rendrai jamais assez ;*

*Mes frères et ma sœur à qui je souhaite une vie pleine de bonheur, de santé et de réussite ;*

*Mes chers (es) amis (es) avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables que même une perte de mémoire ne peut effacer, vous êtes ma seconde famille ;*

*À tous mes proches ;*

*Toute la promotion CG, 2016/2017.*

# Sommaire

Introduction .....	1
--------------------	---

## **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **CHAPITRE I**

#### Les interactions contenantants / contenus

Introduction .....	3
I. 1. La perméation.....	3
I. 2. La sorption .....	3
I. 3. La migration.....	4
I. 3. 1. Définition d'un migrat.....	4
I. 3. 2. Type de migration .....	4
I. 4. Les facteurs d'influence sur la migration .....	4
I. 5. Les migrants potentiels .....	6
I. 5. 1 Les réactifs et produits de polymérisation.....	6
I. 5. 2. Les additifs des polymères .....	6
I. 5. 3. Les migrants potentiels à caractère non prévisibles.....	7

### **CHAPITRE II**

#### Polyéthylène téréphtalate(PET)

Historique.....	8
II. 1. Définition polyéthylène téréphtalate.....	8
II. 2. Structure du PET.....	8
II. 3. Synthèse du PET. ....	8
II. 4. Propriétés du PET .....	10
II. 5. Dégradation du PET.....	12
II. 5. 1. Décomposition thermique.....	12
II. 5. 2. Décomposition par hydrolyse et par oxydation .....	12
II. 6. Mise en œuvre des bouteilles en PET.....	13
II. 7. Principales propriétés d'une bouteille .....	14
II. 8. Migration potentiel à partir des bouteilles en PET .....	15

### **CHAPITRE III**

#### Cadre réglementaire sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires

III. 1. La réglementation sur les matières plastique en contact des denrées alimentaire.....	16
III. 2. Essai de la migration.....	16
III. 3. Milieux d'essai.....	17
III. 4. Conditions de tests .....	17
III. 5. Limites de migration .....	18

## **PARTIE PRATIQUE**

## CHAPITRE IV

### Matériels et méthodes d'analyses

IV.1. Test d'absorption d'eau .....	20
IV. 1.1. Principe .....	20
IV.1.2. Mode opératoire.....	20
IV.1.3. Expression des résultats.....	21
IV.1.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	22
IV.2. Test de migration .....	22
IV.2.1. Détermination iodométrique .....	22
IV.2.2. Expression des résultats.....	22
IV.2.2. Détermination chromatographie de l'huile absorbée par l'échantillon.....	24
IV.2.2.1. Principe de la chromatographie.....	24
IV.2.2.3. Mode opératoire .....	25
IV. 3. Détermination de taux de cendres.....	27
IV. 3. 1. Principe de la méthode .....	27
IV.3.2. Mode opératoire .....	27
IV. 3. 3 Expression des résultats .....	27

## CHAPITRE V :

### Résultats et discussions

V. 1. Teste d'absorption d'eau.....	29
V. 2. Analyse des éprouvettes par infrarouge .....	30
V. 3. Test iodometrique.....	32
V. 4. Résultats de la detrmination chromtographique de l'huile absorbé par PET .....	34
V. 5. Test de cendre.....	35

Conclusion .....	37
------------------	----

Référence Bibliographique.

Annexes.

# Liste des figures

<b>Figure 1 :</b> Schéma des différentes interactions possible entre l'emballage et son contenu ....	3
<b>Figure 2 :</b> Schéma représentatif des facteurs influents sur la migration.....	5
<b>Figure 3 :</b> Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate.....	8
<b>Figure 4 :</b> Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol.....	9
<b>Figure 5 :</b> Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.....	9
<b>Figure 6 :</b> Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne.....	12
<b>Figure 7 :</b> Dégradation du PET par hydrolyse.....	12
<b>Figure 8 :</b> Représentation schématique des phases d'extrusion- plastification et d'injection du PET .....	13
<b>Figure 9 :</b> Obtention d'une bouteille par soufflage d'une préforme.....	13
<b>Figure 10:</b> Appareillage chromatographie phase gazeuse.....	27
<b>Figure 11:</b> Le spectrophotomètre d'absorption atomique .....	29
<b>Figure 12:</b> Spectres infrarouges des différentes éprouvettes de PET .....	31

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I :</b> Catégories des migrants potentiels emballages-aliment classifiées selon leur poids moléculaire.....	5
<b>Tableau II:</b> Propriétés barrières du PET amorphe et semi-cristallin T = 25°C.....	10
<b>Tableau III :</b> Principales propriétés du PET amorphe et du PET semicristallin.....	14
<b>Tableau IV:</b> Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests demigration.....	17
<b>Tableau V:</b> Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de Matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaire (97/48/CEE) .....	18
<b>Tableau VI :</b> Condition d'appareillage chromatographique pour esters méthylique des Huile.....	26
<b>Tableau VII :</b> Résultats expérimentaux du poids des éprouvettes des échantillons à 23°C..	29
<b>Tableau VIII :</b> Résultats expérimentaux du poids des éprouvettes des échantillons à 70C° ..	29
<b>Tableau IX:</b> Pourcentage de variation de masse à 23C° .....	30
<b>Tableau X:</b> Pourcentage de variation de masse à 70C° .....	30
<b>Tableau XI:</b> Variation de poids des éprouvettes avant et après contacte avec l'huile.....	32
<b>Tableau XII :</b> Résultats de la détermination de la migration par teste de iodometrique .....	33
<b>Tableau XIII :</b> Prise poids avant et après le contact d'huile avec les éprouvettes PET .....	34
<b>Tableau XIV :</b> Pourcentage des acides gras obtenus par la technique chromatographie.....	34
<b>Tableau XV :</b> Poids des prises d'essai de PET.....	35

# Introduction



## Introduction générale :

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur, Parmi eux, les emballages en matière plastique qui sont en constante évolution, donnant lieu à une diversité d'applications. L'emballage plastique dit thermoplastique est un acteur présent dans plusieurs secteurs d'industrie et de la distribution agro-alimentaire. Il joue un rôle actif et positif dans la chaîne du produit jusqu'à l'utilisateur final [1].

Partout dans le monde, ces matières sont utilisées comme matériaux de conditionnement des produits agroalimentaires et remplacent de plus en plus le verre. Cet engouement pour ces matériaux s'explique par leur caractère transparent, leur solidité, leur malléabilité, leur étanchéité aux gaz, aux liquides et aux microorganismes, leur faculté de recyclage, et bien souvent leur moindre coût.

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, il permet de contribuer au maintien de la qualité et d'augmenté la durée de conservation des aliments frais et transformés, dont il faut également que le matériau utilisé soit plus ou moins inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle [2].

Il existe des problèmes de compatibilité entre ces emballages et les aliments. En effet, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant qui est inévitables, il se peut donc possible que leurs constituants chimiques migrent dans les denrées alimentaires emballées. Des quantités infimes de constituants chimiques peuvent être libères au contact de certain type d'aliments. Cette libération de substance chimique est techniquement appelée migration et peut être définie scientifiquement comme transfert de masse à partir d'une source externe dans les aliments Elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur le plan organoleptique que toxicologique [1].

Parmi les matériaux utilisés dans les emballages plastiques se gouvernent le polyéthylène téréphtalate, Dans notre étude, nous nous intéressons à ce matériau vue qu'il est largement utilisé comme emballage dans l'industrie alimentaire, plus spécialement pour le conditionnement des liquides, tel que les eaux, les sodas et également pour le conditionnement des huiles alimentaires. Ses propriétés physiques remarquables font de lui une très bonne alternative au verre, ce qui fait de lui un polymère intéressant [3].

C'est dans le cadre que la présente étude a été réaliser dont l'objectif est de rechercher les éventuelles interactions qui pourrait exister entre les emballages plastique cas des bouteilles a base de polyéthylène téréphtalate produite par la société CEVITAL et l'huile comme milieu simulateur et d'estimer le taux de migration lors du contact huile avec son emballage.

Le présent travail est constitué d'une partie bibliographique qui regroupe trois chapitres dont le premier est consacré aux interactions contenants / contenus, le deuxième est consacré à des généralités sur le polyéthylène téréphtalate suivi par les normes, réglementation et sécurité alimentaire liées aux emballages plastiques.

Dans la deuxième partie présente deux chapitres, le premier est consacré à la description des méthodes expérimentales ainsi Le deuxième présente les résultats de l'analyse obtenue.

Le mémoire se termine par une conclusion générale et les perspectives.

**Partie**

**Bibliographique**

# Chapitre I

## Introduction :

La mise en contact d'un contenu (denrée alimentaire) et d'un contenant (emballage), dans des conditions définies de temps, de température, de surface relative, peut aboutir à des transferts de matière, aussi faible soit-elle, des produits en présence, c'est-à-dire passage de substances d'un milieu à l'autre [3].

Les phénomènes d'échange entre le produit alimentaire et son emballage sont la résultante des interactions existant entre la matrice, l'emballage et son environnement [4].

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants [3] [5] [6] :

- La sorption des constituants de l'aliment par l'emballage (ex : arômes)
- La perméation de substances d'un côté à l'autre des parois de l'emballage (constituants d'encre, de colles, de fongicides, ...) On accorde une importance particulière à la perméation de gaz ( $O_2$  vers l'aliment,  $CO_2$  vers l'extérieur de l'emballage).
- La migration de substances présentes dans le matériau d'emballage.

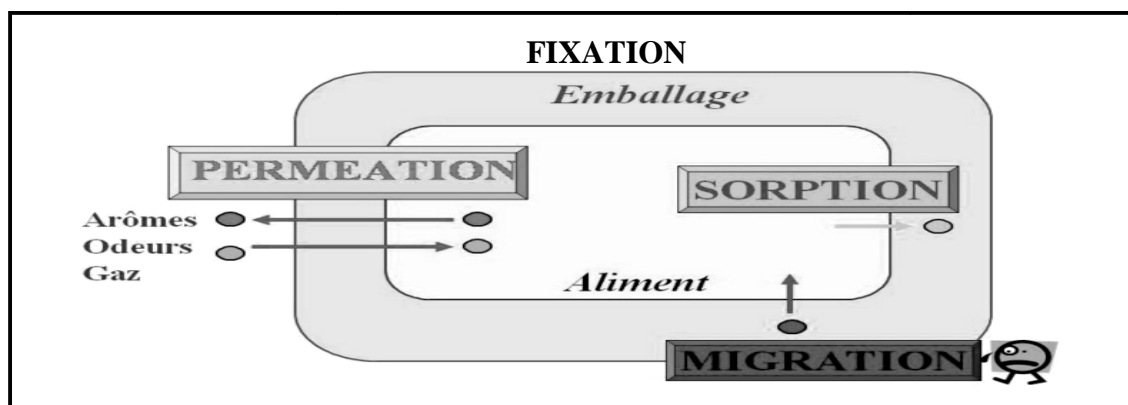


Figure 1 : Schéma des différentes interactions possible entre contenant et son contenu [7].

### I. 1 La perméation :

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l' $O_2$  vers l'aliment, le  $CO_2$  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) [5].

### I. 2 La sorption :

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [6].

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 [7].

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) [5]. 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 [8].

### **I. 3. La migration :**

La migration correspond au transfert des constituants de l'emballage vers l'aliment. Il peut s'agir d'adjuvants technologiques (catalyseurs, plastifiant, anti-oxydants), de monomères résiduels, d'oligomères, de pigments, des solvants des encres d'impression et des produits néoformés ou des produits de dégradation.

La migration des constituants de l'emballage vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire [7] [8].

La migration peut induire des problèmes de toxicité mais également des odeurs indésirables et c'est pourquoi elle est considérée comme un processus de contamination des aliments.

Dans la présente étude, nous allons nous intéresser à ce phénomène exclusivement pour les bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement de l'huile [9].

#### **I. 3.1. Définition d'un migrât :**

Un migrât est l'ensemble des substances cédées par un matériau à des denrées alimentaire en contact dans des conditions proche des conditions réelles d'utilisations. Ces substances composante générale un mélange de produit non identifiés ou partiellement identifiés, présents à des concentrations variable dans l'aliment ou le simulant [10] :

#### **I. 3.2 Type de migration :**

Il existe deux types de migration :

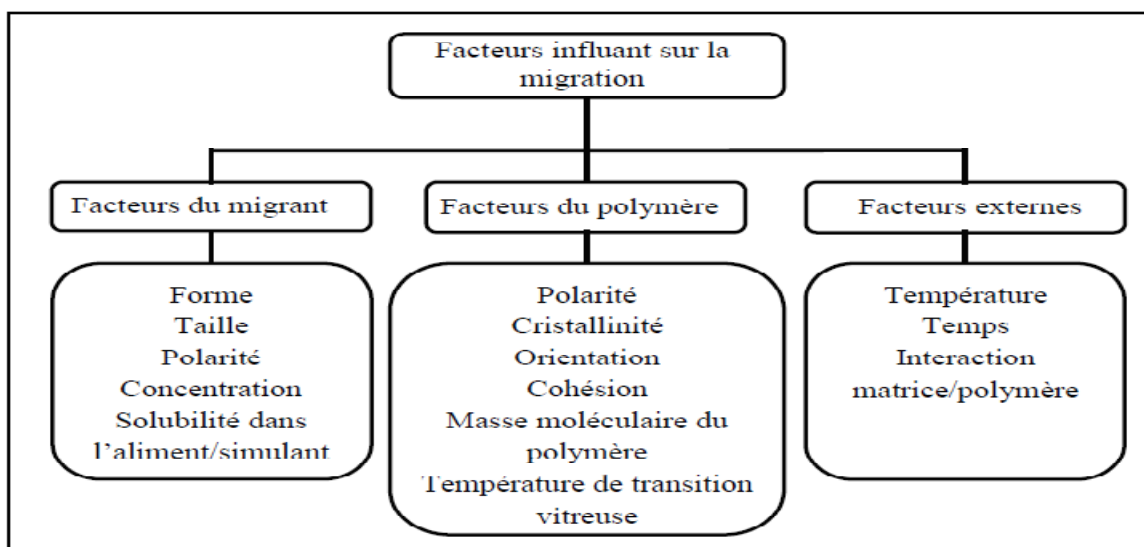
- **Migration spécifique** : quantité acceptable d'un constituant connu et bien identifié qui migre de l'emballage vers l'aliment, dans ce cas, on parle de migrant [10].
- **Migration globale** : donne des informations sur la masse de l'ensemble des substances qui migrent quelle que soit leur nature [10].

### **I. 4 Les facteurs d'influence sur la migration :**

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage [11].

Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés)

présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère.



**Figure 2:** Schéma représentatif des facteurs influant sur la migration [12].

### ➤ Facteurs du migrant :

La migration dépend de la structure chimique du migrant tel que la forme, la taille, la polarité, la concentration du migrant ainsi que sa solubilité dans l'aliment ou dans le simulant (Figure2).

Le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur la migration [11].

Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau 1 ont été listées :

**Tableau I :** Catégories des migrants potentiels emballages-aliment classifiées selon leur poids moléculaire [7].

Poids moléculaire(PM) du migrant g/mole	Type de migrant	Caractéristiques
$PM \leq 250 - 300$	Monomères les plus communs Quelques additifs	Migration spontanée due à la volatilité des composés
$200 \leq PM \leq 1200$	Peu de monomères Additifs communs Produit de dégradation	Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux gras)
$PM \geq 1200$	Autre additifs Oligomères Produits de dégradation des additifs de grande masse	Migration très basse

### ➤ **Facteurs du polymère :**

La migration dépend aussi des caractéristiques morphologiques et chimiques du polymère tel que la polarité, la cristallinité, l'orientation et la cohésion des chaînes moléculaires, la masse moléculaire du polymère, et de la température de transition vitreuse [12].

### ➤ **Facteurs externes :**

En outre, la migration dépend des facteurs externes tel que la température, le temps de stockage et des interactions contenant – contenu.

## **I. 5 Les migrants potentiels :**

Sont définie comme toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment. Les sources des migrants potentiels des emballages plastique sont :

- Les réactifs et produits de polymérisation.
- Les additifs des polymères.
- Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisibles, les SAI.

### **I. 5. 1. Les réactifs et produits de polymérisation :**

- **Les monomères :** sont utilisés dans la synthèse des polymères. Des traces de monomères et d'oligomères peuvent subsister à la fin de la synthèse, et être retenus dans la matrice où ils sont généralement très solubles. Ils ont un potentiel de migration important, leur masse moléculaire étant souvent faible. Dans certains cas, des monomères seront néoformés par dégradation lors de la mise en œuvre du polymère [13].
- **Des catalyseurs ou des amorceurs** sont également utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation. Ces substances à base de métaux et/ou de substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans l'emballage [13].
- **produit de polymérisation :** des petites molécules peuvent être obtenues comme sous-produits de réaction. Ces derniers sont bien entendu toxiques et les industriels cherchent à l'éliminer par différents procédés. De même, des traces d'oligomères sont décelables, le trimère cyclique étant celui que l'on trouve en quantité la plus importante. Tel que les produits de dégradation lors de la synthèse du polymère, trace d'oligomère [13].

### **I. 5. 2. Les additifs des polymères :**

Ces composés sont ajoutés aux polymères pour améliorer ou modifier leurs propriétés comme la stabilité, la souplesse, la teinte.....etc. [13].

Les additifs sont des matières ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques.

Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.



Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques.

- **Les antioxydants** : Les antioxydants sont ajoutés pour freiner les réactions d'oxydation, qui peuvent avoir lieu pendant l'extrusion, la mise en forme et lors de l'utilisation de la matière plastique [13].
- **Les stabilisants** : Ces additifs permettent de conserver au cours du temps les propriétés physico-chimiques des polymères en réagissant à leur place. La fonction principale de ces additifs est d'empêcher ou de retarder les dégradations par oxydation de la structure chimique du polymère. Les stabilisants permettent d'inhiber, de réduire et de modifier la formation des radicaux afin d'augmenter la durée de vie du polymère [16], [15].  
On distingue deux principaux types de stabilisants utilisé pour inhiber l'oxydation: des donneurs d'hydrogène, et des composés facilitant la décomposition de groupements hydroperoxydés. Les antioxydants phénoliques appartiennent au groupe des donneurs d'hydrogène et ils sont les plus utilisés pour la stabilisation des polymères. Les antioxydants les plus communs sont les bisphénol A, 2,6-Bis(tert-butylhydrox toluène) (BHT), Irganox, Isonox, Ultranox, et Irgafos [14], [15], [16].
- **Les antis lumières** : Ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur.

La structure de ces additifs est très ramifiée, ces molécules diffusent plus difficilement dans les matrices polymères que des molécules plus linéaires de masse équivalente comme les plastifiants.

### I. 5. 3 Les migrants potentiels à caractère non prévisibles :

Ces substances présentes dans l'emballage ne sont pas introduites de façon délibérée.

Ils peuvent provenir de plusieurs origines [7] :

- De la dégradation du polymère, de ses additifs, sous l'action de la lumière, de l'oxydation, d'une mise en œuvre à haute température prolongée, d'une hydrolyse
- les polymères polaires nécessitent un séchage avant mise en œuvre) ou de la réactivité entre eux. Ils sont non prévisibles dans la mesure où ces réactions sont mal connues.
- De la perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage...).
- D'une pollution accidentelle la mise en œuvre (produits domestiques, essence, diluants, solvants, pesticides...). La migration dépend d'un certain nombre de paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné.

# Chapitre II

## Historique :

La production de polyesters thermoplastique a commencé en 1943. Parmi eux la production de films de polyéthylène téréphtalate qui a commencé dans les années 50 avec Dupont de Nemours. Les polyesters sont à l'origine utilisés sous forme de fibre, dans les années soixante dix pour fabriquer de splendides habits. Mais depuis, on s'est efforcé de développer de nouvelles application pour polyester, comme les bouteilles en plastique (1967).

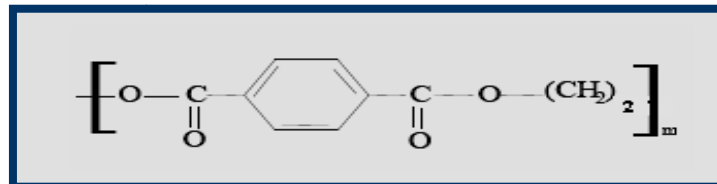
Depuis le PET prend une place de plus en plus importante sous toutes ses formes films fibres, contenant [19].

### II.1. Définition polyéthylène téréphtalate :

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère semi-cristallin appartenant à la famille des polyesters thermoplastiques, considéré comme un excellent matériau pour de nombreuses applications, le PET présente une excellente résistance aux chocs, une résistance chimique, une clarté, un poids très faible. Il est largement utilisé pour la fabrication des bouteilles [20].

### II. 2. Structure de PET :

Polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure suivante :



**Figure 3 :** Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate [20].

La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité [20].

Le PET est un polymère thermoplastique stéréo-régulier de structure amorphe ou partiellement cristalline. la cristallisation de ce matériau peut être obtenu par refroidissement à partir de l'état fondu jusqu'à son état vitreux (TG) [21]. Celle-ci suppose un réarrangement des chaînes macromoléculaires participant au développement des cristaux [21].

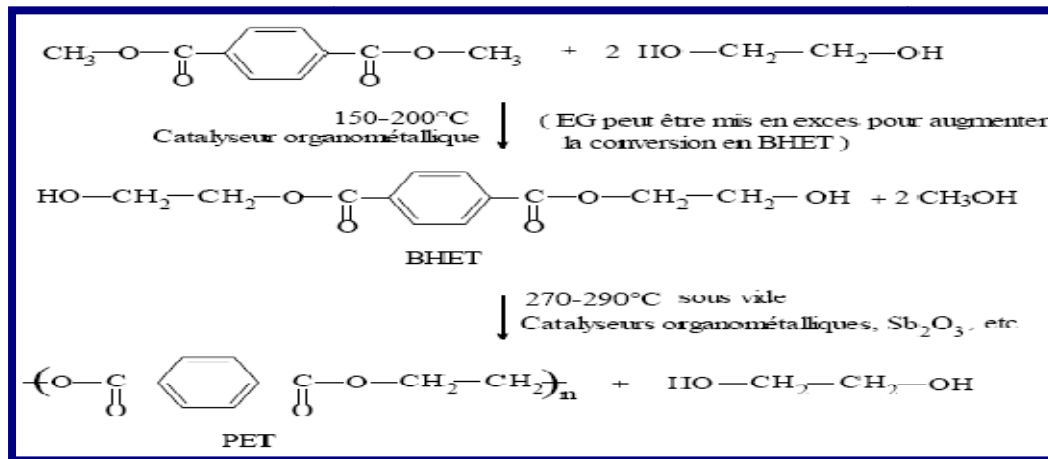
### II. 3. Synthèse de PET :

Le PET peut être produit par différentes voies de synthèse. Industriellement, les deux principales voies, les plus utilisées [20], [21]:

- Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.
- Synthèse à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol.

➤ **Synthèse à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol :**

Le mélange de diméthyle téréphtalate (DMT) et d'éthylène glycol (EG) est porté à une température variant entre 150°C et 200°C, sous vide. La réaction nécessite l'addition d'un catalyseur (sel métallique) (figure 4). Lorsque le rapport [EG] / [DMT] est compris entre 1,7 et 2, le catalyseur est désactivé pour éviter une augmentation de la vitesse de dégradation thermique du polymère. A la fin de la réaction, les excès en EG et en méthanol sont distillés [20], [21].

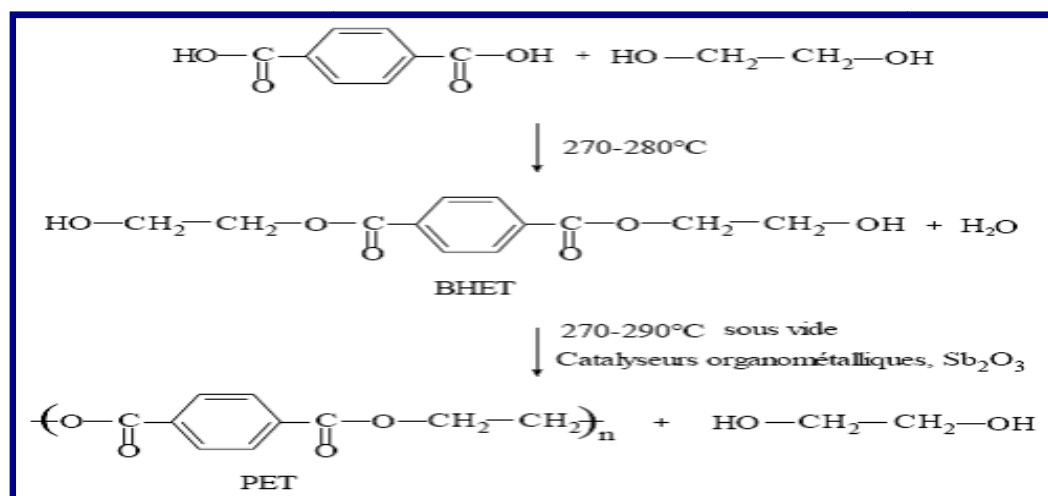


**Figure 4 :** Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol [22].

➤ **II. 3.2 Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol :**

La pré polycondensation de l'acide téréphtalique (AT) et de l'éthylène glycol (EG) ne nécessite pas la présence d'un catalyseur puisque les groupements acides carboxyliques de l'AT sont réactifs et catalytiques (figure 4).

La réaction se fait néanmoins à haute température (270 -280°C) et sous vide (0,3 - 0,5 MPa) jusqu'à ce que le rapport [EG] / [AT] soit compris entre 1,3 et 1,5. L'eau et l'EG en excès sont alors éliminés à la fin de cette réaction qui dure entre 3 et 4 h [20], [21], [22].



**Figure 5:** Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol [22].

## II. 4. Propriétés du PET :

Le PET est connu pour ses propriétés mécaniques et barrières intéressantes. Sa structure chimique lui confère des caractéristiques qui lui permettent d'être utilisé dans de nombreux domaines techniques [22].

On peut classer ces propriétés en quatre types :

### ➤ Propriétés barrières :

Le PET semi-cristallin est bien connu pour sa faible perméabilité aux gaz et à certains solvants. A titre d'exemple une qualité importante dans le cadre de la fabrication de bouteilles contenant des sodas ou des boissons gazeuses, dont il est indispensable de préserver le plus longtemps possible la nature gazeuse. Le tableau (2) recense les propriétés barrières du PET en fonction de sa cristallinité [22].

**Tableau II:** Propriétés barrières du PET amorphe et semi-cristallin T = 25°C. [19].

	Coefficient de perméabilité (cm <sup>3</sup> x 10 <sup>13</sup> )	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> x 10 <sup>6</sup> )	Solubilité (cm <sup>3</sup> x 10 <sup>6</sup> )
<b>PET amorphe</b>			
Azote N <sub>2</sub>	0,011	0,0019	0,55
Oxygène O <sub>2</sub>	0,044	0,0045	0,98
Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	0,227	0,0008	28
<b>PET semi-cristallin (40%)</b>			
Azote N <sub>2</sub>	0,005	0,0013	0,45
Oxygène O <sub>2</sub>	0,026	0,0035	0,72
Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	0,118	0,0006	20

D'après le tableau ci-dessus, le PET est un matériau faiblement perméable aux gaz. Ces valeurs dépendent des conditions de mesure et notamment de la température. Plus le matériau est cristallin et/ou orienté, plus sa perméabilité sera faible puisque l'organisation des macromolécules ne laisse que peu d'espace aux molécules de gaz pour pénétrer ou traverser le matériau, même lorsque l'épaisseur du film est faible morphologie de la structure est détaillé à l'annexe A1.

Généralement, l'obtention des propriétés souhaitées passe par la maîtrise du procédé de mise en œuvre [15].

### ➤ Propriétés thermiques :

L'analyse thermique du PET par DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou Analyse Thermique Différentielle est décrit à l'annexe **A2**, montre trois transitions principales [3] : La première, vers  $T=75^{\circ}\text{C}$ , est la transition vitreuse et correspond à une variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe.

La seconde transition apparaît vers  $145^{\circ}\text{C}$  et correspond à une recristallisation du PET amorphe. Cette transition exothermique apparaît pour des matrices dont le taux de cristallinité initial est relativement faible, et disparaît progressivement lorsque le taux de cristallinité augmente.

Enfin, la troisième transition est endothermique et se situe vers  $260\text{-}270^{\circ}\text{C}$ . Elle correspond à la fusion du polymère. La rigidité des chaînes, liée à la présence de cycles aromatiques, explique le haut point de fusion du PET et donne une bonne stabilité thermique en l'absence de contraintes [3], [22].

### ➤ Propriétés thermomécaniques :

Le PET, principalement utilisé à température ambiante, se présente dans un état vitreux et apparaît donc comme un matériau rigide. L'extrusion et l'injection de ce polymère se font généralement à une température supérieure à la température de fusion où les chaînes de ce polymère sont suffisamment mobiles.

### ➤ Propriétés rhéologiques :

La mise en œuvre du PET se fait alors généralement à l'état fondu, entre  $270$  et  $290^{\circ}\text{C}$ . A ces températures, la dégradation thermique du PET peut affecter de façon très importante et irréversible ses propriétés rhéologiques. Pour limiter alors cette dégradation, il est utile, durant la mise en œuvre, de sécher le polymère afin de réduire son temps de séjour afin d'éviter toute oxydation [22].

A des températures élevées, au voisinage de la température de fusion, le PET devient liquide. Quand le polymère est refroidi, une cristallisation intervient si lentement que le polymère deviendra caoutchouteux. En diminuant davantage la température, le matériau devient vitreux et fragile ayant des propriétés similaires à un solide cristallin. La température à laquelle ceci se produit est appelée : température vitreuse ( $T_g$ ). Elle est de  $342^{\circ}\text{K}$  pour le PET [21].

### ➤ Propriétés chimiques :

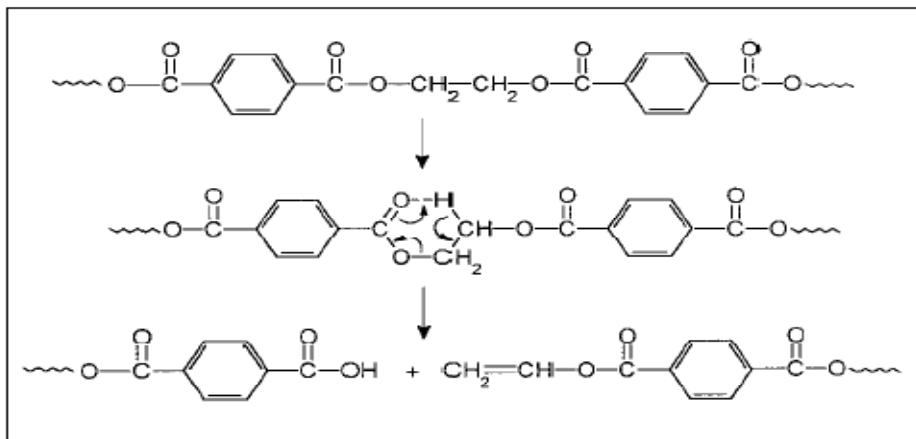
Le polyéthylène téréphtalate est insoluble dans l'eau et dans les solvants organique et relativement résistant à des solutions diluées d'acide ( $70\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $5\% \text{HCL}$ ,  $30\% \text{CH}_3\text{COOH}$ ), aux solutions froides alcalines et aux agents de blanchiment (le sodium hypochlorites ou peroxyde hydrogène). Par ailleurs, il s'hydrolyse sous l'action de la

solution alcaline à des températures supérieures à 100C° et à 200C°, même sous l'action de l'eau [23].

## II. 5. Dégradation du PET :

### II. 5. 1. Décomposition thermique :

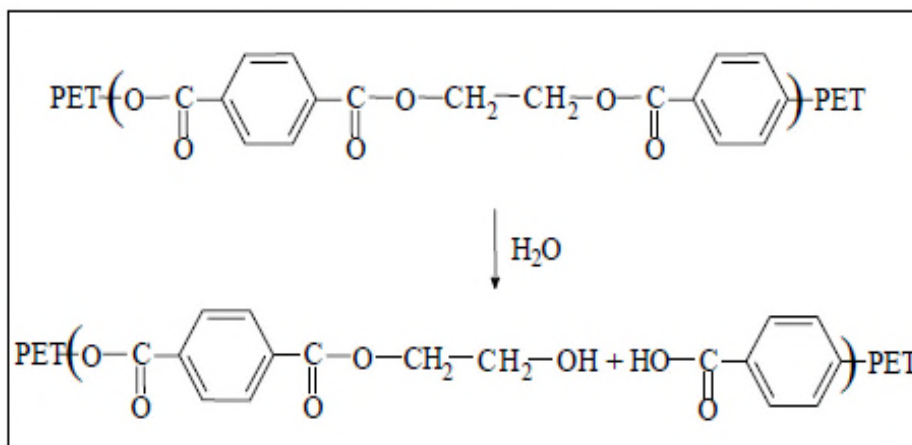
Au cours de cette dégradation, il y a donc formation de fin de chaînes vinyliques qui peuvent réagir avec une fin de chaîne alcoolique pour former de l'acétaldéhyde et une fonction ester entre les deux chaînes de PET. Il y a également formation de fins de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorise les réactions d'hydrolyse [29].



**Figure 6 :** Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne [29].

### II. 5. 2. Décomposition par hydrolyse et par oxydation :

Les réactions de dégradation par oxydation commencent par la formation d'hydroperoxydes au niveau des groupements méthylènes et conduisent, après scission homolytique, à la formation de radicaux libres, de fins de chaînes ester-vinyliques et principalement carboxyliques qui favorisent l'hydrolyse [30], [3].



**Figure 7:** Dégradation du PET par hydrolyse [30].

## II. 6. Mise en œuvre des bouteilles en PET :

Dans l'industrie, deux procédés de fabrication des corps creux en matériau polymère sont en compétition : l'extrusion-soufflage et l'injection-soufflage. Les propriétés mécaniques du PET, notamment sa faible viscosité à l'état fondu, ont favorisé la deuxième technique qui est divisée en trois étapes [24] [25] :

- L'extrusion-plastification de la résine de base.
- L'injection de la matière fondue.
- Le soufflage de la préforme et son refroidissement simultané.

### ➤ Extrusion-plastification :

C'est principalement au cours de cette étape d'extrusion-plastification, où la température du Polymère est supérieure à 280°C, que la dégradation thermique du PET intervient. De plus, un cisaillement mécanique important favorise les scissions de chaînes et de mettre sous pression le polymère fondu [26].

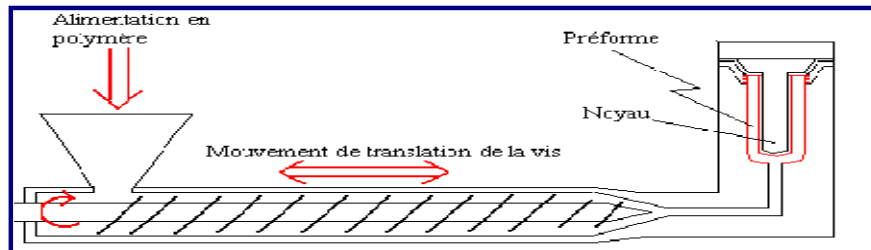


Figure 8 : Représentation des phases d'extrusion- plastification et d'injection du PET [23].

### ➤ Injection de la préforme :

Afin de figer le PET dans un état amorphe. Le PET peut être injecté dans le moule froid en une seule fois pour former la préforme [26].

### ➤ Soufflage :

Cette étape permet de mettre en forme la bouteille. La préforme est chauffée par rayonnement infrarouge à une température supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) vers 95 à 100°C, puis placée dans le moule de soufflage. La préforme est bi-orienté par étirement axial et radial, par soufflage à chaud et sous pression ( $30 < P < 40$  bars) afin d'obtenir la bouteille définitive (figure 9) [13].

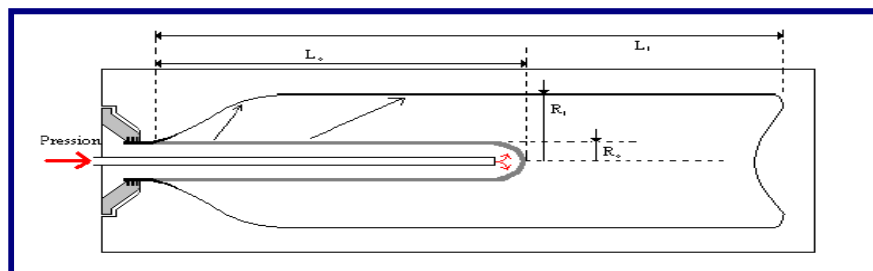


Figure 9: Obtention d'une bouteille par soufflage d'une préforme [13].



## II. 7. Principales propriétés d'une bouteille :

De manière générale, un polymère semi-cristallin présente une fragilité supérieure par rapport au même polymère amorphe à cause des caractéristiques physiques et organisationnelles de la phase cristalline [27].

Les principales propriétés d'un PET amorphe et d'un PET semi-cristallin sont listées dans le tableau 3.

**Tableau III:** Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin [21].

Propriétés	PET amorphe	PET semi – cristallin
<b>PHYSIQUES</b>		
Masse volumique (g.cm-3)	1,30 – 1,34	1,47
Absorption d'eau (24H, en %)	0,16	0,1
<b>MÉCANIQUES</b>		
Contrainte seuil (MPa)	56	75
Allongement au seuil (%)	5	2,5
Module d'Young (MPa)	2000 – 2200	2600 – 2800
Allongement à la rupture (%)	200 – 300	70 – 100
<b>THERMIQUES</b>		
Température de fusion (C°)	-	255
Transition vitreuse (C°)	67	81

Les propriétés majeures utilisées pour mesurer la qualité d'une bouteille sont les suivantes :

- Ses propriétés mécaniques : par exemple sa résistance au choc et à l'écrasement.
- Ses propriétés optiques : notamment sa transparence vis à vis du rayonnement visible.
- Ses propriétés barrières : par exemple sa perméabilité au gaz. Cette propriété est cruciale pour le conditionnement des boissons carbonatées.

## II. 8. Migration potentiel à partir es bouteilles en PET :

Plusieurs composés organiques et inorganiques entrent dans composition des bouteilles en PET à différentes phases de sa production et de son traitement. ces composés sont susceptibles de migrer ver la denrée alimentaire. Il s agit essentiellement [28] :

- Des monomères et co-monomères, principaux réactifs pour la polymérisation du PET et qui peuvent se trouver en quantités significatives dans la matrice PET après polymérisation.
- Des catalyseurs à base d antimoine SB, présent à l'état de trace dans la matrice PET.
- Des sous produits issus des réactions secondaires lors de la fabrication des bouteilles.

- Des additifs incorporés dans le polymère pour ajuster ses caractéristiques. Ces derniers ont un potentiel migratoire très grand, car non liés chimiquement à la chaîne polymérique, ils génèrent des composés néoformés qui seront libérés dans l'aliment.
- Des produits indésirables issus de la dégradation du PET peuvent avoir lieu dans diverses conditions (forte exposition aux rayonnements UV, traitement thermique prolongé de stockage....etc.)
- Des impuretés présentes dans les additifs, tel que (encre indélébiles, étiquettes, bouchon...etc.).
- Des pollutions avant la mise en forme des bouteilles suite à un usage non adéquat de celui-ci (produits domestiques, essence, diluants, pesticides ....etc.).

# Chapitre III

## Introduction :

La prédiction de la contamination des aliments par les substances de l'emballage est une préoccupation récente. Bien que les modèles disponibles aujourd'hui soient encore imparfaits, l'utilisation d'approches prédictives est très fortement encouragée par les autorités réglementaires européennes et nord-américaines. Elle obéit à deux priorités :

- Faciliter la libre circulation des aliments emballés, des emballages et leurs constituants (polymères, additifs) sur larges marchés intérieur respectifs.
- Protéger le consommateur de contaminations chimiques potentielles issues de l'emballage.

Dans cette logique, l'article 14 de la directive européenne (plastique) 2002/72/CE introduit la possibilité de démontrer la conformité des matériaux à l'aide d'approches prédictives.

### III. 1. La réglementation sur les matières plastique en contact des denrées alimentaires :

L'aptitude des matériaux au contact avec les aliments est régie par le règlement européenne CE n°1935/2004 sont concernés en particulier les emballages et conditionnements, et les denrées alimentaires destinées à l'alimentation [26].

Plusieurs directive ont été adoptées par la CEE puis complétées ces dix dernières années. Les directives actuelles 2002/72/CE, établissant en fonction du matériau dans l'intérêt d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis le contact avec des aliments et c'est à la charge de l'industrie de démontrer la conformité en utilisant [28] :

- des listes des substances autorisées dites listes positives pour la fabrication, il s'agit des monomères et additifs autorisés au contact alimentaire.
- Des limites de migration (spécifique/globale)
- Des approches concernant les simulants alimentaires et le contrôle de la migration.
- Des conditions particulières d'emplois du matériau fini.

Parmi les phénomènes de transferts entre l'aliment et l'emballage qui ont été décrits, la migration est sélectionnée comme le phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine. Ainsi la réglementation des emballages s'intéresse en priorité à ce phénomène en imposant que l'emballage ne cède pas aux aliments des constituants, en quantité susceptible de présenter un danger à la santé humaine, et d'entraîner une modification inacceptable à la composition ou aux caractères organoleptiques de ces denrées [28].

### III. 2. Essai de la migration :

La Directive 82/711/CE (modifiée par les directives 93/8/CEE puis 97/48/CE), établit les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être réalisés (temps de contact et température).

Dans les cas de l'huile conditionnée en PET, pour laquelle le temps de contact réel est supérieur à 24h, le test de migration doit être réalisé pendant 10 jours à 40°C.

### III.3. Milieux d'essai : (Directive 97/48/CE modifié par la directive 82/711/CE)

Cette directive définit comment réaliser des essais de substitution et alternatifs, quand l'essai de migration n'est pas réalisable pour des raisons techniques liées à la méthode d'analyse. Elle indique comment faire le choix des simulants appropriés pour réaliser les essais de migration, en tenant en compte de la composition chimique des denrées alimentaires et aussi de leur état physique. Doit être utilisé pour la réalisation des tests de migration.

Les liquides simulateurs d'aliments, définis par la réglementation Européenne sont répertoriés dans le tableau suivant :

**Tableau IV** : Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE).

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Nom du simulateur
Aliments aqueux de $\text{PH} \geq 4,5$	Eau distillée ou de qualité équivalente	A
Aliments acide de $\text{PH} \leq 4,5$	Acide acétique à 3%(p/v) dans l'eau	B
Aliment alcoolisés	Ethanol à 10%(v/v) ou au titre réel si supérieur à 10%	C
Aliments gras	Huile d'olive si la méthode analytique le permet. Sino elle peut être remplacée par un mélange de triglycéride synthétique (HB307, Myglyol) ou de l'huile de tournesol ou de maïs	D
Aliments secs	Poly(phénylène oxide)	Néant

### III.4. Conditions de tests: (temps / température)

D'autre part, la directive européenne CEE du 29/07/97 n°97/48, portant deuxième amendement de la directive 82/711/CE, établit les règles de base nécessaires à la vérification de la migration globale et spécifique des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires en termes de temps et de température. Ainsi, en fonction des conditions d'emplois prévisibles, une dichotomie des plages de temps et de température est réalisée pour définir les conditions de tests "accélérés" [31], [20].

**Tableau V:** Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) [29].

conditions de contact dans les pires conditions d'emploi prévisibles	Conditions d'essais
< 5	5 min
5 min < temps ≤ 0,5	0,5 heures
0,5 < temps ≤	1 heures
1 heure < temps ≤ 2 heures	2 heures
2 heures < temps ≤ 4 heures	4 heures
4 heures < temps ≤ 24 heures	24 heures
24 heures	10 jours
< 5°C	5°C
5°C < température ≤ 20°C	20°C
20°C < température ≤ 40°C	40°C
40°C < température ≤	70°C
70°C < température ≤ 100°C	100°C ou température de reflux
100°C < température ≤ 121°C	121°C
121°C < température ≤ 130°C	130°C
130°C < température ≤ 150°C	150°C
Température > 150°C	175°C

### III.1. Limites de migration :

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens :

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

La migration globale est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire. Elle est définie comme la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment à son contact. La LMG est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm<sup>2</sup> de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants [28].

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

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

$$\text{LMS (mg/kg aliment)} = 60 \times \text{DJT (mg/kg poids corporel/jour)}$$

Ou

$$\text{LMS (mg/kg)} = 6 \times \text{LMS (mg/dm}^2\text{)} \text{ ou } \text{LMS (mg/dm}^2\text{)} = 10 \text{ DJT [28].}$$

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

C'est la quantité maximale autorisée de substance (dose maximale d'emploi) dans le matériau pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques [28].

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

Cette restriction est la quantité maximale par unité d'aire d'emballage, employée lorsque la migration est inférieure à 0,05 mg/kg. C'est le cas des substances employées en très faibles quantités, dont la migration est faible et lorsque la migration totale reste acceptable [28].

# Partie Pratique



# Chapitre IV

Nous avons choisi une huile raffinée produite par CEVITAL destinée à la friture et à l'assaisonnement, fortement commercialisée et très consommée en Algérie pour étudier l'interaction de l'emballage sur l'huile par la détermination de taux de migration globale.

Les différentes analyses effectuées sont :

- Détermination d'absorbance d'eau par l'emballage.
- Analyse iodométrique et chromatographique.
- Détermination de taux de cendres

#### **IV. 1 Test d'absorption d'eau: (NA 150/1990)**

La mesure de cette caractéristique permet d'évaluer l'éventuel comportement de la matière plastique utilisée en contact d'eau ou exposé à l'humidité [32].

##### **IV. 1.1 Principe :**

- Immersion complète des éprouvettes en plastiques dans l'eau à des températures déterminées ( $23^{\circ}\text{C}$ ) et ( $70^{\circ}\text{C}$ )
- Détermination des variations massiques des éprouvettes en plastique avant, après immersion et éventuellement après séchage.

##### **➤ Préparation des éprouvettes :**

Les éprouvettes carrées de  $50 \pm 1$  mm de cotés sont découpées dans une même bouteille et sur les trois compartiments supérieurs, partie inférieure et intermédiaire pour avoir trois échantillons pour une bouteille.

##### **IV.1. 2 Mode opératoire :**

Les essais sont réalisés premièrement à la température ambiante environ  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  et deuxièmement à une température de  $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$  [32].

- **Détermination de la masse initiale :**

Détermination de la masse  $M_1$  de chaque échantillon à 0,0001 g près.

- **Immersion des éprouvettes :**

Placer chaque enjeu d'éprouvette dans un bécher et l'immerger complètement dans l'eau distillée en utilisant un poids si nécessaire.

- **Quantité de liquide d'essai :**

La quantité du liquide d'essai doit être au moins 8ml par  $\text{cm}^2$  de surface totale de l'éprouvette afin d'éviter une concentration du liquide en produit d'extraction au cou de l'essai le liquide doit recouvrir les éprouvettes complètement [32].

- **Essai à  $23^{\circ}\text{C}$  :**

Les bécher sont mis dans les conditions du laboratoire à température ambiante pendant 24heures.

- **Essai à 70°C:**

Les bécher sont mis dans une enceinte thermostat (bain marie) pour une durée de 24 heures.

- **Rinçage et essuyage des éprouvettes :**

A la fin de la période d'immersion ramener si nécessaire la température des éprouvettes a la température ambiante en les transférant rapidement dans une nouvelle quantité d'eau distillée ou a la température du laboratoire en les y laissant pendant une durée de 15 à 30 minutes.

Essuyer les éprouvettes avec un papier filtre.

- **Mesurage immédiatement après immersion :**

Placer chaque éprouvette rincer et essuyer dans un vase à peser et taré et déterminer la masse  $M_{2a}$  0,0001g près.

- **Mesurage après immersion et séchage :**

Faire sortir les éprouvettes des vases à peser et les sécher à l'étuve à la température spécifique (en générale deux heure à  $40C^{\circ}\pm 2$ ) jusqu'à obtention d'une masse constante  $M_3$ .

#### IV. 1. 3. Expression des résultats :

- **Quantité d'eau à utilisée :**

Pour chaque centimètre carré de surface (S1) utiliser au moins un volume  $V_1$  d'eau = ( $V_1=8ml$ ) [32].

Dans ce cas utiliser un volume total  $V_2$  pour une surface  $S_2$  de  $25\text{ cm}^2$

- **Expression de masse des éprouvettes :**

- a)  $M_1$  masse des éprouvettes avant immersion
- b)  $M_2$  masse des éprouvettes après immersion
- c)  $M_3$  masse des éprouvettes après séchage

- **Pourcentage de variation de masse :**

Calcul de pourcentage de variation de masse selon la formule suivante [32] :

$$P_1 = 100 (M_2 - M_1) / M_1$$

$$P_2 = 100 (M_3 - M_1) / M_1$$

**P1 (%)**: Pourcentage de variation de masse après immersion.

**P2 (%)**: Pourcentage de variation de masse après séchage.

## IV. 1. 4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier : (IRTF)

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau ; il s'agit d'un outil indispensable de suivi des modifications chimiques induites. Ainsi, un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque Shimadzu 204S. Le dépouillement du spectre est effectué dans la zone 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  de nombre d'onde (60 scans, résolution  $1\text{cm}^{-1}$ ) [33].

## IV. 2. Test de migration :

### IV.2. 1 Détermination iodométrique :

#### ➤ Principe:

Après extraction par le solvant, la quantité d'huile retenue sur les éprouvettes est calculée à partir de la consommation d'iode obtenue en utilisant la méthode de Wijs pour la détermination de l'indice d'iode des corps gras [31], [38]

#### Prise d'essai (éprouvette) :

- Réaliser 4 coupes bouteille de dimension  $2,5 \times 10$  cm.
- Rincer à l'eau distillée et essuies au papier filtre.
- Peser les morceaux ensemble et noter le poids.
- Réaliser un blanc pour l'huile non mit au contact des éprouvettes.
- Réaliser un blanc des éprouvettes non mit en contact avec de l'huile.

#### Pré-conditionnement :

- Éliminer de l'humidité par séchage à l'étuve pendant 10min à  $40\text{C}^{\circ} \pm 5\text{C}^{\circ}$  et refroidir au dessiccateur pendant 15min.
- Peser les éprouvettes après le refroidissement et ayant un poids constant.

#### Contact éprouvette et huile :

- Surface/Volume égale 2, exemple ( $200\text{cm}^3 / 100\text{ml}$ ).
- Introduire les éprouvettes dans 400ml d'huile.
- Laisser le contact pendant 10 jours à  $40\text{C}^{\circ}$ .
- Après contact les éprouvettes sont laissés décantées.
- Essuies à l'aide de papier filtre Wattman.
- Peser les éprouvettes ensembles.

**Extraction d'huile absorbée :**

- Les éprouvettes sont misent dans une fiole.
- Ajouter 100ml de solvant trichlore-trifluoroéthane.
- Mise à l'agitation automatique pendant 48 heures.

➤ **Détermination iodométrique d'huile absorbé par les éprouvettes :**

- Décantier la totalité de solvant de la fiole dans erlenmeyer.
- Prélever **20ml** de réactifs de Wijs ( $C_2H_4O_2$ ) 0,2N et l'introduire dans l'erlenmeyer.
- Boucher convenablement et placer a labri de la lumière pendant 2heures.
- Ajouter **20ml** d'iodure de potassium KI.
- Ajouter **150ml** d'eau distillée.
- Quelques gouttes d'empois d'amidon d'indicateur colorant.
- Agitation pendant 1min.
- Titré l'iode avec sulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0,1N).
- Noter le volume de titrage.

**IV. 2. 1.1. Expression des résultats :**

La migration dans le simulant à partir d'un échantillon d'un matériau est exprimées par la différence de masse de cet échantillon avant et après contact avec le milieu simulateur dans des conditions conventionnellement définies de duré et de température [31].

Si on désigne par :

- A : la masse en mg de l'échantillon avant contact avec le simulant.
- B : la masse en mg de l'échantillon après contact avec le simulant.
- P : la masse en mg de simulant retenue par l'échantillon,
- M : la migration réelle en mg dans le simulant, on obtient la relation:

$$B = A + (P - M) \text{ d'où } M = (A - B) + P$$

Si on désigne par:

S : la surface totale en  $cm^2$  mise en contact avec l'huile, on écrit :

$$M = \frac{(A + P) - B}{S} \times 1000$$

D'où M est alors exprimé en  $mg/cm^2$ .

Calcul de la quantité d'huile retenue par les éprouvettes. La quantité d'huile retenue P est donnée par la relation : [31]

$$P = \frac{(F - E) \times 100}{Ih}$$

- **Calcul de l'indice d'iode :**

La quantité d'iode fixée par l'huile,  $I_h$  exprimée en g d'iode/100 g d'huile, est donnée par:

$$I_h = (d - a) n (100 / P) 0,1269 = [12,69 n (d - a)] / P$$

- La quantité d'iode fixée par l'extrait au  $C_2Cl_3F_3$  effectuée sur les éprouvettes qui ont subi le contact avec l'huile,  $F$ , exprimée en g d'iode sur la totalité. [31]

$$F = 0,1269 n (d - b)$$

- La quantité d'iode fixée par l'extrait au  $C_1ClF_3$  effectué sur les éprouvettes témoins  $E$ , exprimée en g d'iode sur la totalité des 100 ml, est donnée par: [31]

$$E = 0,1269 n (d - c).$$

- $N$ , la normalité exacte de la solution de  $Na_2S_2O_3$
- $P$ , la masse d'huile de tournesol mise en œuvre pour déterminer son indice d'iode.
- $a$ , ml, le volume de  $Na_2S_2O_3$  utilisé lors du titrage de  $p$  g d'huile de tournesol.
- $b$ , ml, le volume de  $Na_2S_2O_3$  utilisé lors du titrage des 100 ml de  $C_2Cl_3F_3$  ayant servi au lavage des éprouvettes qui ont subi le contact avec l'huile.
- $c$ , ml, le volume de  $Na_2S_2O_3$  utilisé lors du titrage des 100 ml de  $C_2Cl_3F_3$  ayant servi au lavage des éprouvettes témoins.
- $d$ , ml, le volume de  $Na_2S_2O_3$  utilisé pour le titrage de la liqueur de Wijs.

## IV. 2. 2 Détermination chromatographique de l'huile absorbée par l'échantillon :

### IV.2.2.1 Principe de la chromatographie :

Cette méthode d'analyse permet la séparation d'une ou plusieurs molécules d'un mélange. L'échantillon est volatilisé par chauffage sans décomposition et mélangé au gaz vecteur, ou «*phase mobile*». Puis les constituants du mélange sont introduits dans une colonne analytique recouverte d'un film chimique, la *phase stationnaire*. Les molécules sont séparées dans le temps, car elles migrent dans la colonne avec des vitesses différentes en

fonction de leur volatilité et de leurs interactions avec la phase stationnaire. A la sortie de la colonne, les molécules sortent les unes après les autres et sont détectées. Chaque composé se caractérise pour un temps de rétention qui correspond au temps écoulé entre l'injection de l'analyte et son arrivée au détecteur. Cette technique s'applique pour l'analyse des composés organiques de natures très diverses (pesticides, résidus de médicaments, alkylphénols, phtalates, etc.), mais les composés doivent être de préférence relativement volatils, thermiquement stables et de faible polarité [39].

- **Préparation de prise d'essai :**

- Réalisation de 4 coupes bouteille de dimension  $2,5 \times 10 \dots \text{cm}$ .
- Rincer à l'eau distillée et essuies au papier filtre.
- Peser les morceaux ensemble et noter le poids.
- **Surface/Volume égale 2 ( $200\text{cm}^3 / 100\text{ml}$ )**
- Introduire les éprouvettes dans 400ml d'huile
- Laisser le contact pendant **10 jours à 40 C°**
- Après contact les éprouvette sont laisser décanter
- Essuie à l'aide de papier filtre Wattman
- Les éprouvettes sont misent dans une fiole
- Ajouter 100ml de solvant trichlore-trifluoroéthane
- Mise à l'agitation automatique pendant 48 heures

➤ **Préparation des ester méthylique d'acide gras :**

Cette méthode rapide est applicable aux huiles d'olive et aux huiles végétales ayant une teneur en acides gras libres inférieure à 3,3%. Les acides gras libres ne sont pas estérifiés par l'hydroxyde de potassium. Les esters éthyliques d'acides gras se transestérifient plus lentement que les esters glycéridiques et il est possible qu'ils ne se méthyles que partiellement.

- **Principe :**

Les esters méthyliques se forment par transestérification dans une solution éther de pétrole comme phase intermédiaire avant la saponification [34].

#### **IV. 2. 2. 2. Mode opératoire :**

- Toute la verrerie doit être lavée soigneusement à l'éther de pétrole
- L'extrait doit être évaporé dans un évaporateur rotatif sous vide d'eau à 40C°
- Le résidu a été repris par 10 ml de solution 4% (p/p) d'acide sulfurique en méthanol.
- Bouillir à reflux pendant 3heurs
- refroidir au dessiccateur a gel de silice
- Transférée la solution de la fiole a l'entonnoir

- Ajouter 100ml d'eau distillé
- Extraction est effectuée deux fois à l'aide d'éther de pétrole (30 à 50C°) avec 25ml de solvant et agitation à main pendant 3min
- Les solutions d'éther réuni sont lavées avec 4aliquotes successifs de 20ml d'eau distillée
- Les dernières traces d'eau sont éliminées avec 3 à 4 g de sulfate de sodium anhydride
- La solution transférée dans une fiole a évaporation en ajoutant 10ml d'éther au but de laver l'entonnoir
- Le résidu a été repris avec un volume d'éther de pétrole (30 à 50 C°) telle que la concentration de l'huile de 1 g/ml

➤ **Dosage chromatographique :**

**Tableau VI:** Les conditions d'appareillage chromatographique pour esters méthylique des huiles

Condition chromatographique	
Chromatographe	Chrompack CP 9002
Détecteur	FID 250C°
Injecteur	SPLIT 1/100 250C°
Gaz vecteur	Azote
Colon capillaire	Cp Sil 88 CB (5%Phenyl + 95% diméthylpolysiloxane)
Longueur	30 m
Diamètreintérieur	0,32 mm * 0,25UM
Épaisseur	0,25 µM
Injecteur	250C°
Détecteur	280C°
Four	190C°
Quantité injecté	1µl
Vitesse du papier	0,5 cm/mn





**Figure 10** : photo d'appareillage chromatographie phase gazeuse.

### **IV. 3. Détermination de la teneur en cendres**

- **Cendres totales :**

Les cendres totales sont le résidu de composés minéraux qui reste après l'incinération d'un échantillon contenant des substances organiques d'origine naturelle ou synthétique. Les cendres représentent environ 1 à 5% de la masse d'un aliment sur une base humide. [41]

#### **IV. 3. 1. Principe de la méthode :**

On pèse l'échantillon. On le sèche puis on le pèse de nouveau si la teneur en cendres doit être déclarée sur une base sèche. On incinère l'échantillon à haute température, puis on pèse le résidu, c'est-à-dire les minéraux. [35]

#### **IV. 3. 2 Mode opératoire :**

- Réalisation des coupes en fines particules sur la bouteille en plastique.
- Peser à 0,001 g près, 5 g environ de l'échantillon PET dans un creuset à incinération préalablement taré.
- Peser à 1 mg près, 10 g environ d'huile de différentes dates dans des creusets à incinération préalablement taré et numéroté.
- Laisser l'échantillon PET dans une étuve pendant 24 heures à  $100\text{C}^{\circ} \mp 5\text{C}^{\circ}$
- Bruler l'huile sur une plaque chauffante jusqu'à obtention
- Placer le creuset dans un dessiccateur pour refroidir pendant 30 minutes

- Prendre le poids du creuset avec l'échantillon
- Introduire le creuset dans le four ventilé réglé à  $600^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Maintenir à cette température pendant 2 heures jusqu'à obtention de cendres blanches ou gris clair, apparemment dépourvues de particules charbonneuses.
- Placer le creuset dans un dessiccateur, laisser refroidir et peser immédiatement.
- Déterminer de taux de cendre.

#### IV. 3. 4. Expression des résultats :

Le pourcentage de cendres totales est calculé sur une base humide, mais le plus souvent sur une base sèche pour plus de reproductibilité dans les résultats. [33]

$$\text{Cendres insolubles} = \frac{[ P.1 - P.2 ) ] \times 100}{PE}$$

Où :

P1 = Poids du creuset et des cendres après la calcination exprimé en mg.

P2 = poids du creuset avant calcination exprimé en mg.

PE = prise d'essai exprimé en mg.

# Chapitre V

### V.1 Test d'absorption d'eau :

L'étude de l'effet du contact de l'eau avec des éprouvettes en polyéthylène téréphtalate ont été réalisées à des dates et à des températures (23°C et de 70°C), nous avons analysé le critère massique du polymère en utilisant les variations de masse d'éprouvette.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux (VII) et (VIII) :

- Mesure de la quantité de liquide d'essai pour chaque enjeu d'éprouvette : (annexe 3)
- Mesure des variations de masse des éprouvettes

**Tableau VII:** Résultats du poids des éprouvettes des échantillons à 23C°.

	Bouteille PET Témoïn	Bouteille PET 5 mois	Bouteille PET 18 mois
Masse des éprouvettes avant immersion: $M_1$ (mg) $\pm 0,2$	2693,7	2842 ,4	2902,2
Masse des éprouvettes après immersion: $M_2$ (mg) $\pm 0,2$	2701,1	2847,6	2903 ,7
Masse des éprouvettes après séchage : $M_3$ (mg) $\pm 0,1$	2694,3	2844,6	2891,8

**Tableau VIII :** Résultats du poids des éprouvettes des échantillons à 70C°.

	Bouteille PET Témoïn	Bouteille PET 5 mois	Bouteille PET 18 mois
Masse des éprouvettes avant immersion : $M_1$ (mg) $\pm 0,2$	2926	2952,7	2753,5
Masse des éprouvettes après immersion : $M_2$ (mg) $\pm 0,2$	2960,2	3059,3	2762 ,1
Masse des éprouvettes après séchage : $M_3$ (mg)	2930,8	2960,2	2765,9

L'équation utilisée pour calculer le pourcentage de variation massique des éprouvettes des différentes bouteilles après contact avec l'eau distillé en fonction du temps de séjour de l'échantillon à la température considérées (23 C° et 79 C°) est donné selon la norme (NA 150/1999) ,Les résultats obtenus sont représenté dans les tableaux (IX) et (X) :

**Tableau IX :** Pourcentage de variation de masse à 23C°.

	Bouteille PET Témoïn	Bouteille PET 5 mois	Bouteille PET 18 mois
<b>M2-M1 (mg)</b>	7,5	5,2	1,5
<b>M3-M1 (mg)</b>	0,6	2,2	10,5
<b>P1 (%)</b>	0,27	0,18	0,05
<b>P2 (%)</b>	0,02	0,18	0,36

**Tableau X:** Pourcentage de variation de masse à 70C°.

	Bouteille PET Témoïn	Bouteille PET 5 mois	Bouteille PET 18 mois
<b>M2-M1 (mg)</b>	34,2	106,6	8,6
<b>M3-M1 (mg)</b>	8,8	7,5	12,4
<b>P1 (%)</b>	1,16	3,6	0,31
<b>P2 (%)</b>	0,16	0,25	0,45

D'après les valeurs de variation de taux de masse obtenues dans des conditions de mesure, notamment en fonction d'âge des éprouvettes (vieillesse de la bouteille) et de la température soumise, présentent une augmentation de celui-ci, nous pouvons parler alors d'un gain de masse ce qui signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans chaque enjeu d'éprouvettes du PET.

On a constaté que le taux de variation de masse est plus important à la température 70C° qu'à la température 23C° ainsi qu'aux bouteilles plus anciennes par rapport aux plus récentes ce qui met en évidence l'influence des paramètres température et de temps sur le transfert d'une masse de milieu simulateur aux échantillons.

La mise du PET à une température supérieure a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation, ces phénomènes impliquent une perte importante des propriétés structurales du PET qui consiste en la scission des liaisons esters des chaînes du polymère. Ce type de vieillissement entraîne une modification dans l'arrangement spatial des phases constituante les chaînes macromoléculaires (annexe A5).

La pénétration des molécules d'eau dans le PET dépend fortement du taux de cristallinité du polymère, l'état structurel relatif du PET engendre une sensibilité aux molécules d'eau,

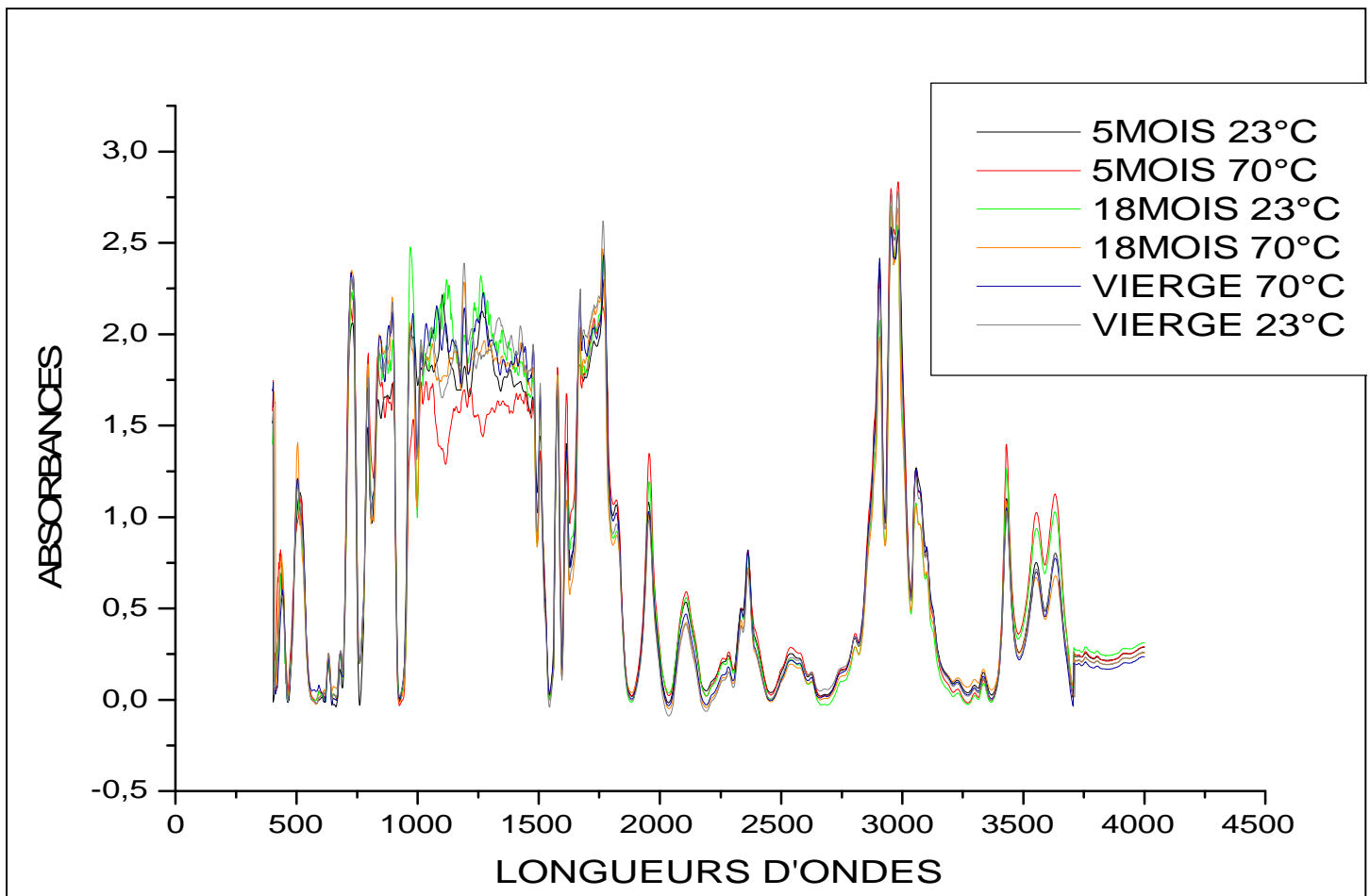
gouvernant ainsi le phénomène d'absorptions. En outre la présence d'eau en contact avec le matériau, entraîne une dégradation hydrolytique [28].

Bien notamment à une haute température (proche de  $T_g$ ) tel que la dégradation thermique d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la perméabilité [13].

L'absorption des molécules d'eau est basée sur l'existence d'une reptation entre les microcavités ou les vides des phases des polymères semi-cristallins créée par le paramètre de la température par le réarrangement de la structure de cette dernière suite. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces [10], [28].

## V. 2. Analyse des éprouvettes par infrarouge :

Les résultats d'analyses par spectromètre infrarouge à transformation Fourier des éprouvettes en PET qui ont été immergées à 23°C 70°C sont présentés à la figure ci-dessous :



**Figure 12 :** Spectres infrarouges des différentes éprouvettes de PET ayant contacté avec l'eau à des températures 23°C et 70°C.

L'analyse par l'infrarouge nous a permis de mettre en évidence par comparaison de la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes ayant été en contact avec le milieu aqueux dans les conditions thermiques de 70°C et 23°C pendant 24 heures avec l'échantillon témoin à température ambiante (PET vierge à 23°C).

Nous constatons que pratiquement dans le cas de toutes les courbes l'absorption des rayonnements infrarouges par les différents échantillons sont localisée par la différence par rapport au témoin aux domaines de longueurs d'ondes 1000 à 1500 et 3500 à 4000 cm<sup>-1</sup>, cette différence se justifie par le réarrangement moléculaire des unités constitutives du polymère mis en contact d'eau à une température supérieure.

Par ailleurs, cette analyse montre clairement que les valeurs des rapports d'absorbances du rayonnement infrarouge lors des essais avec prétrempage dans l'eau sont toutes inférieures à celles mesurées lors des essais témoin, ce qui confirme l'effet des molécules d'eau sur le phénomène d'interaction entre les éprouvettes en PET et les milieux simulateurs.

### V. 3. Détermination de taux de la migration globale :

- **La variation de la masse des éprouvettes :**

L'identification de la nature du phénomène qui se produit lors du contact des éprouvettes de PET avec l'huile se base sur l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact. Pour mieux décrire ce phénomène, nous avons effectué une étude de variation de masse des échantillons.

Le suivi des résultats de cette variation de masse sont reportés dans le tableau (XI) :

**Tableau XI :** Variation de poids des éprouvettes avant et après contact avec l'huile

	Echantillon n°1	Echantillon n°2	Echantillon n°3	Echantillon H. olive
Masse des éprouvettes avant contact m (mg)	<b>3273,1</b>	<b>3358,6</b>	<b>3299,1</b>	<b>3323,2</b>
Masse des éprouvettes après contact m (mg)	<b>3275,3</b>	<b>3360,2</b>	<b>3301,6</b>	<b>3326,5</b>
Variation de la masse (m <sub>t</sub> -m <sub>0</sub> )	<b>6,2</b>	<b>2,6</b>	<b>5,5</b>	<b>3,3</b>
Taux de variation de masse (%)	<b>0,18</b>	<b>0,07</b>	<b>0,16</b>	<b>0,09</b>

D'après les résultats obtenus, l'augmentation de taux de variation de masse après contact des éprouvettes avec l'huile montre d'un gain de masse ce qui confirme la pénétration du liquide d'essai (huile) dans les éprouvettes de PET.

- **Calcul de la quantité d'huile retenue par les éprouvettes :**

Les quantités d'huile retenue ainsi que les résultats de la mesure de migration sont reportés dans le tableau (XII) :

**Tableau XII:** Résultats de la détermination de la migration par teste de iodometrique :

	Echantillon n°1	Echantillon n°2	Echantillon n°3	Echantillon H. olive
Quantité d'iode fixé par échantillon F	0,0114	0,0105	0,0114	0,0126
Quantité d'huile retenue par échantillon P (mg)	0,04	0,06	0,04	0,02
Migration estimée par échantillon M (mg/dm <sup>2</sup> ) ±0,0058	<b>0,027</b>	<b>0,0192</b>	<b>0,0307</b>	<b>0,041</b>

Afin de déterminer la teneur en huile dans les extraits des éprouvettes incubés dans le milieu simulateur, nous avons procédé a la détermination de leur indice d'iode qui mesure le degré d'instauration des acides gras présents dans l'extrait [38].

La détermination de la quantité d'iode fixé par l'extrait absorbé par les éprouvettes des échantillons mis en contact d'huile a pu confirmer la présence d'une quantité remarquable d'acide gras insaturé dans les éprouvettes en PET, ce qui indique la pénétration d'huile a travers de ces dernières.

Le détermination de l'indice d'iode ainsi que le taux de variation de masse des éprouvettes ont permis de mettre en évidence la présence d'interactions entre les éprouvettes et les milieux simulateurs.

Les indices d'iode les plus importants ont été trouvés aux les échantillons de PET mis en contact avec de l'huile d'olive, ce qui nous donne une preuve indirecte sur le phénomène de migration.

La comparaison entre la migration estimée dans l'huile d'olive avec la moyenne estimée d'huile raffinée montre une différence significatif de taux, cette différence est due a la composition et la richesse du milieu(huile) en acides gras insaturés.



#### V. 4. Résultat de la détermination chromatographique d'huile absorbée par le PET:

La variation de la masse des éprouvettes après le contact avec l'huile à 40°C pendant 10 jours et les résultats chromatographiques de l'injection des esters méthyliques sont donnés dans les tableaux (XIII) et (XIV) :

**Tableau XIII:** Prise poids avant et après le contact d'huile avec les éprouvettes PET :

	Echantillon n°1	Echantillon n°2	Echantillon n°3	H. olive
Masse des éprouvettes avant contacte (mg) ±0,1	3071,6	2977,2	2827,1	3323,2
Masse des éprouvettes après contacte (mg) ±0,1	3073,4	2980,7	2829,1	3326,5
Variation de la masse (mg) ±0,03	0,05	0,11	0,07	0,09

**Tableau XIV:** Pourcentage des acides gras obtenus par la technique chromatographie.

Acide gras	Dénomination	Echantillon n°1	Echantillon n°2	Echantillon n°3	Echantillon H. olive
C16:0	Acide palmitique	11,2565	11 ,4351	10,8789	16,095
C16:1ω7	Acide palmitoléique	/	/	/	2,2321
C18:0	Acide stéarique	4,4016	3 ,8314	3,8034	4,2961
C18:1ω9	Acide oléique	28,1431	30,9289	33,8234	62,6116
C18: 2	Acide Linoléique	52,40311	50,8149	48,29	14,7646
C20:0	Acide arachide	3,7891	2,9897	3,2043	/

L'ensemble des résultats obtenus de tableau (13), montre un changement de poids des éprouvettes après la mise en contact avec huile pendant 10 jours à 40 C°. L'augmentation de poids s'explique par un gain d'une masse à partir du milieu simulateur.

La méthode chromatographique a pour but de compléter l'analyse iodométrique et de quantifier la teneur en acide gras de l'extrait d'huile absorbé par les éprouvettes.

Le dosage chromatographique a permis de détecter et de séparer les acides gras saturés et insaturés selon les quantités d'huile même inférieures à 1µl, ce qui n'est pas possible avec la méthode iodométrique.

L'analyse des chromatogrammes obtenus, est relativement complexe compte tenu de la quantité à l'état de trace d'acides gras présents dans les échantillons, lors de l'extraction. En effet, chaque échantillon analysé comporte en moyenne cinq acides gras identifiés avec différentes proportions définies selon la composition initiale d'huile (Annexe 4).

On a remarqué que le taux de pourcentage de rétention des acides gras insaturés est plus élevé que le pourcentage des acides gras saturés, ce qui met en évidence l'impact de la structure de migration.

Ainsi, pour quantifier avec certitude chacun des acides gras présents, nous avons comparé les temps de rétention des composés de chaque échantillon avec celui d'huile d'olive, le résultat obtenu nous permet de confirmer et de valider les valeurs.

### V. 5. Taux de cendre :

Les résultats obtenus suite à la pesée et à l'incinération du PET à 600°C sont présentés dans le tableau (XV) :

**Tableau XV:** Poids des prises d'essai de PET.

	Échantillon n°1	Échantillon n°2	Échantillon n°3
Poids de creuset vide (mg)	27436,5	28078,1	29571,9
Poids du creuset + PET (mg)	32436,5	33078,5	34572,1
Poids de creuset + PET après séchage	32413,5	33067	34357
Poids de PET sèche (mg)	4978	4928,6	4785,1
Poids de creuset + PET après incinération (mg)	27436,5	28078	29571,7
Poids de cendre (mg)	0,1	0,1	0,2
Taux de cendre (mg) ±0,0011	0,00199	0,00199	0,00399

L'incinération du polymère polyéthylène téréphtalate à une température supérieure à 600°C a été réalisée dans le but d'élimination de la totalité de matière volatile composante le polymère et il se trouve aussi bien que c'est un moyen le plus simple de doser les matières minérales qui peuvent exister dans les polymères sous forme de cendre inorganique.

L'ensemble des résultats de tableau montre une diminution de la teneur de la cendre des échantillons entre des éprouvettes vierges et des éprouvettes déjà mises en contact d'huile à une durée déterminée de conservation.

Cette différence de poids indique qu'une migration de certains additifs tels que les métaux ont lieu des éprouvettes en PET vers les milieux simulateurs.

Conclusion

Le présent travail a montré que les méthodologies iodométrique et chromatographique peuvent être utilisées avec succès pour l'optimisation des procédés de traitement visant à déterminer les interactions entre les éprouvettes de PET et le milieu simulateur (huile).

Le polyéthylène téréphtalate est un mélange (polymère + adjuvants) qui font partie intégrante de la macromolécule composante du matériau. Le vieillissement de ce dernier est gouverné par des conditions physique tel que la température qui engendre une dégradation thermique de la matière plastique et parvenir à la libération d'une quantité de substances à faibles poids moléculaires qui sont généralement très réactives et pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact de contenu ou s'y solubiliser.

L'étude du phénomène de migration du polymère PET à l'huile alimentaire a compris :

- Une étude préliminaire basée sur le suivie du taux de variation de masse des éprouvettes pour analyse de comportement des échantillons de PET vis-à-vis le simulateur (huile).
- Une étude analytique basée sur les résultats des différentes techniques utilisées à savoir : l'absorption, la spectroscopie FTIR et la chromatographie phase gazeuse.

Les principales conclusions tirées de ce travail sont :

- Les résultats obtenus à partir des essais de variation de masse ont montré la présence de deux phénomènes d'interaction qui sont la migration et l'absorption.
- Les résultats ont bien montré que la température favorise l'interaction entre l'éprouvettes polymère et le simulant.
- Le taux de migration globale dans l'huile analysé est conforme à la norme internationale.

Afin d'enrichir ce travail, quelques recommandations sont proposées :

- Identification de la nature des substances chimiques cédées du polymère en plastique à l'huile, l'utilisation de la technique d'analyse spectrométrie d'absorption atomique semble apte à la détermination de ces substances.
- L'état de cristallinité du polymère par l'analyse à la diffraction à rayons X des films de PET.

Le présent travail a montré que les méthodologies iodométrique et chromatographique peuvent être utilisées avec succès pour l'optimisation des procédés de traitement visant à déterminer les interactions entre les éprouvettes de PET et le milieu simulateur (huile).

Le polyéthylène téréphtalate est un mélange (polymère + adjuvants) qui font partie intégrante de la macromolécule composante du matériau. Le vieillissement de ce dernier est gouverné par des conditions physique tel que la température qui engendre une dégradation thermique de la matière plastique et parvenir à la libération d'une quantité de substances à faibles poids moléculaires qui sont généralement très réactives et pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact de contenu ou s'y solubiliser.

L'étude du phénomène de migration du polymère PET à l'huile alimentaire a compris :

- Une étude préliminaire basée sur le suivie du taux de variation de masse des éprouvettes pour analyse de comportement des échantillons de PET vis-à-vis le simulateur (huile).
- Une étude analytique basée sur les résultats des différentes techniques utilisées à savoir : l'absorption, la spectroscopie FTIR et la chromatographie phase gazeuse.

Les principales conclusions tirées de ce travail sont :

- Les résultats obtenus à partir des essais de variation de masse ont montré la présence de deux phénomènes d'interaction qui sont la migration et l'absorption.
- Les résultats ont bien montré que la température favorise l'interaction entre l'éprouvettes polymère et le simulant.
- Le taux de migration globale dans l'huile analysé est conforme à la norme internationale.

Afin d'enrichir ce travail, quelques recommandations sont proposées :

- Identification de la nature des substances chimiques cédées du polymère en plastique à l'huile, l'utilisation de la technique d'analyse spectrométrie d'absorption atomique semble apte à la détermination de ces substances.
- L'état de cristallinité du polymère par l'analyse à la diffraction à rayons X des films de PET.

# Références Bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] : **BOUSSOUM.M.O, 2012**, « étude de méthodes de traitement pour diminuer la migration à partir des emballages en pvc », Thèse, Alger, pp 1.
- [2] : **DURAND, C, 1996**, «Généralités sur la perméabilité aux arômes », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 211- 215
- [3] : **PIERRE-YVES PENNARUN 2001**, « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles »,292p. Thèse : Chimie : Reims (France)
- [4] : **NIELSEN, T.J., JÄGERSTAD, I.M., 1994**,« Flavourscalping by food packaging, Food », p. 353-356, Science and Technology.
- [5] : **REYENE M. 2002**, « Plastiques : polymers transformation et aplication», EdsHérmes, ParisPP 1-3
- [6] : **KONKOL L, 2004**,«Contaminants levels in recycled » PET plastic, These: Environment and Biotechnology:. Victoria Australia pp319.
- [7] : **FEIGENBAUM, A., BARTHELEMY, E.2006**, «Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tantque matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson » Agence française desécurité sanitaire des aliments,p.61.
- [8] : **SAX, L, 2010**,« Polyéthylène téréphtalate, May yield endocrine disruptors. Environmental Health Perspectives », pp 445-448.
- [9] :**HOELLINGER H, 1999**, « connaissances sur une approche globale de l appréciation de l innocuité appliqué des migrants issu de matériaux au contacte des denrées alimentaires » édition afssa PP43
- [10] : **BACHA C, CAMPA, 2011**, «Evolution de la migration dans les constituants de l'emballage en poly éthylène téréphtalate ver l'eau des fauteurs influençant et du potentiel toxique des migrats », thèse de doctorat, institut national polytechniques de loraine
- [11] : **AFSSA 2008**, évolution sanitaire des matériaux en polyéthylène
- [12] : **BEGLEY, T.H. ET HOLLIFIELD, H.C., 1989**, « Liquid chromatography determination of residualreactants and reaction by-products in polyethyleneterephtalate ». Journal of the Association of Official AnalyticalChemists 72(3), pp 468-470
- [13] : **VILLAIN, F., COUDANE, J., VERT, M., 1994** « Thermal degradation of poly(ethyleneterephtalate) and the estimation of volatile degradationproducts », *PolymerDegradation and Stability*, , 43, 3, p. 431-440



- [14] : **CARETTE, L., STABILISANTS, 1992**, « Techniques de l'ingénieur », A3232, p.1-22
- [15] : **GIROIS, S. 2004**, Stabilisation des plastiques Principes généraux, *Techniques de l'ingénieur*, AM3232, p. 1-14.
- [16] : **VITRAC O., JOLY, C. 2008**, Contact alimentaire : évaluation de conformité. Partie 1, *Techniques de l'ingénieur*, AF 6930, p. 1-22.
- [17] : **ZAKI, O, 2008**,« Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », 192p. Thèse: Génie des procédés : Paris-EST :
- [18] : **LAU, O.W., WONG, S.K, 2000**, « Contamination in food from packaging material » p. 255-270, *Journal of Chromatography A*, 882.
- [19] : **PETIT-BOILEAU, S, 2003**, « préparation de petite surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excitée et plasma hors équilibre », thèse de doctorat, université Paris 6
- [20] : **AL RAYES, L 2013**, « Etude des interactions PET - eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires », Liban
- [21]: **NAÏT-ALI KAKO, L, 2008**, « le pet recycle en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation », pp220, Thèse: Chimie des Matériaux: Montpellier :
- [22] : **VERDU, J, 1990**, « Traité des matières plastiques: Vieillissement chimique ». *Techniques de l'ingénieur* A3150
- [23] : **ARLIE, J,**« thermoplastique de grand tonnage :caracteristiques techniques et économique paris franceeds technip1 17p
- [24] : **DENIS, G, 1996** « Extrusion-soufflage et injection-soufflage avec ou sans bi étirage », p. 1-26, *Techniques de l'ingénieur*, A3700,
- [25] : **PLANTAMURA, B, 2012**, « Soufflage de corps creux bi-orientés », p. 1-24, *Techniques de l'ingénieur*, AM 3700.
- [26] **A-G Melouet, 2004**, « feuille, normalisation des plastiques », technique de l'ingénieur AM3505, PP 2-12
- [27] : **DUVAL, C, 2004**, « polypropylène pp » techniques de l'ingénieur AM3320, PP 1-16
- [28] : **SEVERIN, I, RIQUET, A.M. ET CHAGNON, M.C, 2011**, « Évaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire », pp59-66. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 46.

- [29] : **DZIECIOL, M. ET TRZESZCZYNSKI, J., 1998**, « Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly(ethyleneterephthalate) », PP 377-381, Journal of Applied Polymer Science 69(12).
- [30] : **CAMPANELLI, J.R., KAMAL, M.R., COOPER, D.G. 1993**, « Kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethyleneterephthalate at high temperatures », *Journal of Applied Polymer Science*,. 48, 3, p. 443-451
- [31] : **PALLIERE, M. 1972**, « Contribution à l'étude de la détermination de la migration globale des matériaux destinés à l'emballage des denrées alimentaires ayant un contact gras » pp 368-390, Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, France
- [32] : **BOUKHATAN, N. MESSAOUDI, Z., 2008 /2009**, « contrôle de qualité des emballages plastique en polyéthylène téréphtalate », mémoire de fin de cycle université A.MIRA Bejaia pp 29-30
- [33] : **VANDEGANS, J, MERSABIEC, A, MOENIN, G, 1997**, « Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier » technique de l'ingénieur PE 28825 pp1-42
- [34] : **TRANCHANT, J, 1995**, « Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse ». 4ème édition. Masson éditeurs, Paris (France).
- [35] : **CHIFFOLEAU J-F ET TRUQUET, I, 1994**, « nouvelle méthode de dosage de quelques métaux - traces dans les sédiments et les matières en suspension » pp 14 IFREMER - Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la mer .A
- [36] : **CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, 2003**, « Détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon après minéralisation acide, Édition : 2003-12-11
- [37] : **LABORATOIRES DE LIEGE, 2014**, « dosage des cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique dans les aliments pour animaux » Agence fédérale pour la Sécurité de la Chaîne alimentaire, met-lfsal-012 PP-5
- [38] : **NORME INTERNATIONALE ISO 3961-1979**, « Détermination de l'indice d'iode des corps gras ».

# Annexes

## ANNEXES

### A1 : Structure semi-cristalline :

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (Figure A). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [95]-[96].

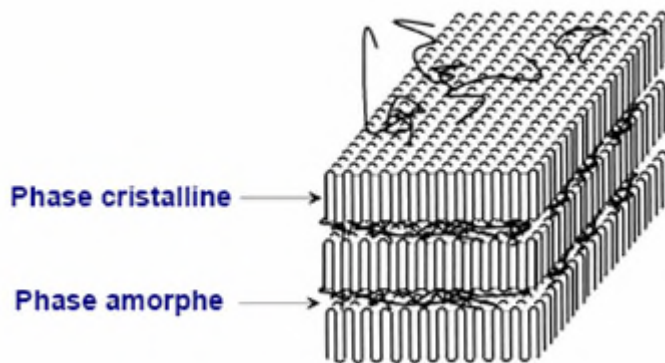


Figure A: Structure d'un polymère semi-cristallin.

### A2 : Propriétés thermiques.

L'analyse thermique du PET par DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Analyse Thermique Différentielle) permet de montrer la présence de trois transitions principales décrite sur la figure 2.

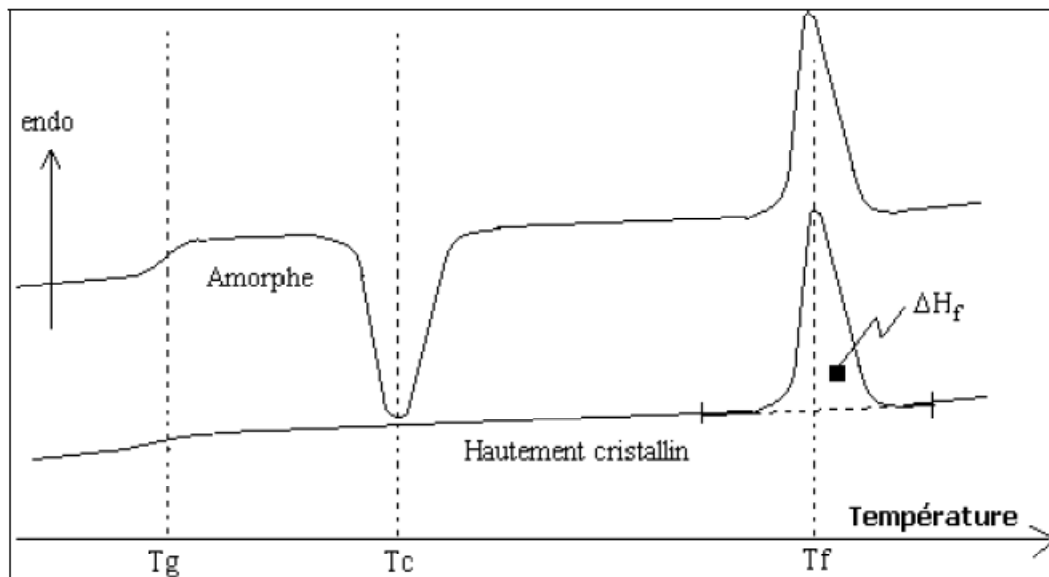


Figure B : Analyse thermique du PET (DSC)

### Annexe : 3

- Mesure de la quantité de liquide d'essai pour chaque jeu éprouvette :

On a :  $V_2 = (S_2 V_1) / S_1$

$$V_2 = (25) \times (8) / 1$$

$$V_2 = 200 \text{ ml}$$

### A 3 : décomposition thermique du PET :

La décomposition thermique du PET est un phénomène qui a été largement étudié. La scission des chaînes du polymère génère des fins de chaînes vinyliques et carboxyliques qui peuvent se recombiner au moyen d'une réaction de transesterification.

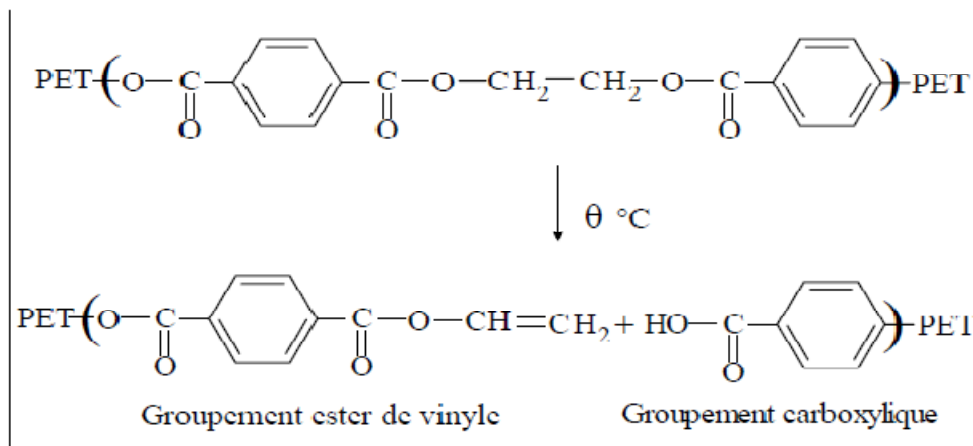


Figure C: Réaction de décomposition thermique du PET par scission de chaîne

### A4 : résultats graphique de la chromatographie :

Présentation graphique de la quantité d'acide gras pour chaque échantillon obtenu par chromatographie phase gazeuse :

Echantillon N° 1 :

CH PKNO	TIM	AREA	HEIGHT	MK	INDO	CONC	NAME
1	2,948	399	83	V	4	9,9566	C16 :0
2	3,64	305	31	V	7	7,6172	C18 :0
3	3,966	899	155	V	8	22,4522	C18 :1
4	4,491	1571	258	V	9	39,222	C18 :2
5	5,253	201	30	V	11	5,0257	C20 :0

Echantillon N° 2 :

CH PKNO	TIM	AREA	HEIGHT	MK	INDO	CONC	NAME
1	2,925	948	339	V	4	10,8789	C16 :0
2	3,612	331	95	V	7	3,8034	C18 :0
3	3,923	2947	720	V	8	33,8234	C18 :1
4	4,448	4208	967	V	9	48,29	C18 :2
5	5,195	279	10	V	11	3,203	C20 :0

Echantillon N° 3 :

CH PKNO	TIM	AREA	HEIGHT	MK	INDO	CONC	NAME
1	2,955	618	147	V	4	11,4351	C16 :0
2	3,65	207	44	V	7	3,8314	C18 :0
3	3,95	1672	317	V	8	30,9289	C18 :1
4	4,479	2747	523	V	9	50,8149	C18 :2
5	5,227	162	31	V	11	2,9897	C20 :0

Echantillon Huile d olive :

CH PKNO	TIM	AREA	HEIGHT	MK	INDO	CONC	NAME
1	2,938	973	226	V	4	14,8774	C16:0
2	3,168	124	25	V	5	1,9021	C16 :1
3	3,63	261	41	V	7	3,9908	C18 :0
4	3,945	4096	70	V	8	62,6244	C18 :1
5	4,461	1010	188	V	9	15,4401	C18 :2
6	5,217	76	13	V	11	1,1651	C20 :0

### Annexe 5 :

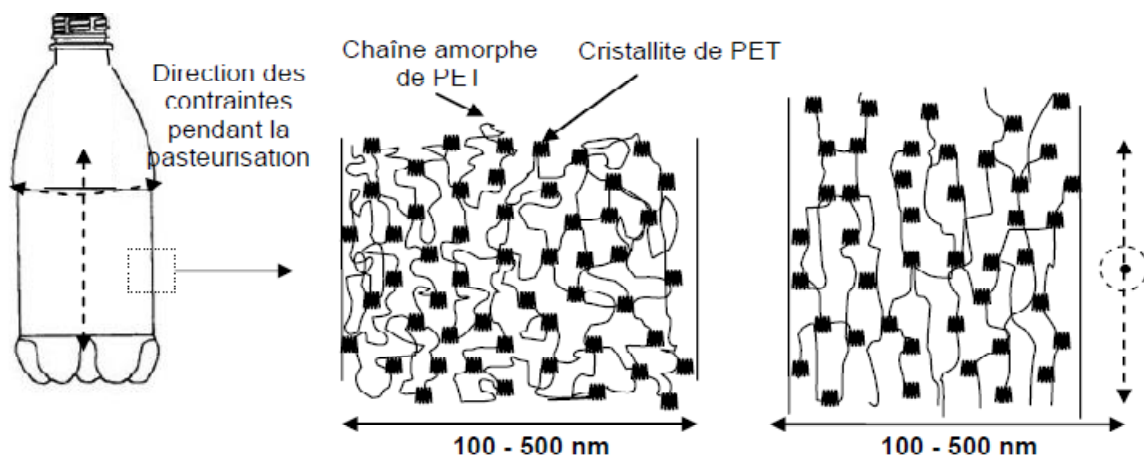


Schéma du mécanisme de déformation des chaînes de PET dans un état amorphe

## **Résumé :**

Globalement, la présente étude a permis de mettre en évidence l'existence des interactions entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu).

Le poly (éthylène téréphtalate) (PET) est largement utilisé pour le conditionnement des divers aliments en particulier les huiles végétales. L'évaluation de l'inertie de ce matériau plastique au contact des denrées alimentaires est régie par des normes internationales telles que, le règlement européen N°10/2011 qui permet d'assurer la sécurité sanitaire de matériau on contacte d'aliments.

Cependant, plusieurs études ont rapporté des effets de la température sur bouteilles en PET. Ces réponses ont été attribuées à des modifications structurales des composés du polymère provenant de résultats de la dégradation de ce matériau face à des facteurs physique tel que l'humidité. Il a été mis en évidence que la température influence les interactions de ces molécules dues à une perte d'orientation de la phase amorphe sur la partie semi-cristalline de la bouteille PET. Cela entraîne une augmentation de la mobilité et la scission des chaînes polymériques ainsi la relaxation des liaisons moléculaires en créant des microcavités au sein du polymère.

L'objectif de ce travail de recherche a été d'apprécier les phénomènes d'interactions étudié en se basant sur la variation de masse des éprouvettes en PET, la variation de l'indice diode de l'huile végétale (Elio), ainsi qu'à l'aide des techniques physico-chimiques d'analyses à savoir: le test d'absorption du polymère, l'infrarouge à transformée de Fourier(IRTF) et la chromatographie en phase gazeuse(CPG).

**Mots clés:** PET, migration, polymère, Spectromètre infrarouge, relaxation structurale.

## **Abstract**

Overall, the present study revealed the existence of of interactions between a packaging (container) and the packaged product (content).

Poly (ethylene terephthalate) (PET) is widely used for conditioning various foods, especially vegetable oils. The assessment of the inertia of this plastic material in contact with foodstuffs is governed by international standards such as the European regulation N ° 10/2011, which ensures the safety of foodstuffs. However, several studies have reported effects of temperature on PET bottles. These responses were attributed to structural changes in the polymer compounds resulting from the degradation of this material in the face of physical factors such as moisture. It has been demonstrated that the temperature influences the interactions of these molecules due to a loss of orientation of the amorphous phase on the semi-crystalline part of the PET bottle. This leads to an increase in the mobility and cleavage of the polymer chains and thus relaxation of the molecular bonds by creating microcavities within the polymer.

The objective of this research was to evaluate the interactions studied based on the mass variation of the PET test pieces, the variation of the diode index of the vegetable oil (Elio), and With the aid of physico-chemical analysis techniques, namely polymer absorption test, Fourier transform infrared (FTIR) and gas chromatography (GC / MS).

**Key words:** PET, migration, polymer, iodometry, structural relaxation.