

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun–Tiaret
Faculté des Sciences de la nature et de la vie
Département Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Ecologie et environnement

Spécialité : Ecologie fondamentale et appliquée

Présenté par :

M^{me} ABDELNOOR Sarra

M^{lle} MANCER Mounia

M^{lle} MORSLI Sarra

Thème

**Application du procédé de prétrempage en vue
de réduire la contamination des emballages
à base de PP**

Soutenu publiquement le 09/07/2018

Jury:

Président: M^r R. Miloua

Encadreur: M^r M.O. Boussoum

Examineur: M^r M.O. Bensaid

MCA U Tiaret

MCA, U. Tiaret

MCA, U. Tiaret

Année universitaire 2017– 2018

Remerciements

Nous remercions ALLAH de nous avoir donné la force et la volonté pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer nos gratitude à notre encadreur Monsieur M.O Boussoum, pour son exigence de clarté et de rigueur qui nous a beaucoup apporté, ainsi que pour son soutien tout au long de cette année.

Un grand remerciement pour Monsieur R.MILOUA pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury

Notre gratitude va tout autant au membre du jury Monsieur M.O.BENSAID pour nous avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire.

Nous traduisons par la même occasion notre reconnaissance aux personnels du laboratoire de technologie alimentaire et de biochimie

Nous adressons nos remerciements aux enseignants, bibliothécaires de la faculté SNV, à tous ce qui ont contribué à notre formation et à tous ceux qui nous ont accompagnés, amis, proches, de près ou de loin

DIDICACE

Je dédie ce travail :

*A l'âme de mon très cher père qui a tant espéré voir ce
jour.*

*A ma mère qui m'a soutenue durant mes études et ne
m'a jamais privée de son amour, de son attention et de
ses encouragements, à toi maman je dédie ce travail.*

*A mes frères : Kharoubi, Elhadj, Ridha, Oussama
et mon Fiancé : abdelrahmane*

A toute ma nouvelle famille

A mon neveu : younes

A ma nièce : jouri

A toute ma famille

A mon trinômes : Mounia et Sarra

*A tous mes amies : karima, Ikram, fatima, Khalida,
Asma, Fatima*

Et à tous ceux qui m'ont aidé

ABD EL NOOR SARRA

DéDicaces

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A mon frère HAMADA et mes sœurs FELLA, AYA

A mes chers amis FATIMA, MA NEL, HANEN et MALIKA

Pour une sincérité si merveilleuse ... jamais oubliable

A ma famille spécialement mes cousines IMEN, HOUDA et HIBA

*A mon trinômes SARRA et SARRA pour la sœur agréable qu'elle
était et qu'elle restera pour moi*

A toute personne qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie...

MOUNIA

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma mère

A mon père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit

Pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de te sacrifice que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mes très cher frères Ramadhan et Mohamed

De son attention et de son encouragement.

.A mes chers amis Mounia, Hanen, Khadidja, Bouchra, Sofiane

A mon trinômes MOUNIA et SARRA pour la sœur agréable qu'elle était et qu'elle restera pour moi

A tous les membres de ma famille, petits et grands. Merci pour tout

MORSLI Sarra

Liste des abréviations

AT : Avec traitement

ATR : Réflexion total atténuée

CE : Comité européenne

CG/SM : Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

DOA : Di-Octyle Adipate

DOP : Di-Octyl Phtalat

HT : Huile de tournesol

IR-TF : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourier

MG : migration globale

n-o: n-octane

PP : Polypropylène

PS: polystyrène

ST : Sans traitement

Liste des figures

Figure I.1: Structure chimique du polypropylène .

Figure I.2: Polymérisation du propylène

Figure I.3: Configuration iso tactique du polypropylène.

Figure I.4: Configuration syndiotactique du polypropylène.

Figure I.5: Configuration atactique du polypropylène.

Figure I.6: Différents types d'interaction

Figure II.1: Organigramme du protocole expérimental

Figure II.2: Dispositif expérimental des essais de migration

Figure II.3: Spectrophotomètre à flamme

Figure II.4: Spectroscopie Raman

Figure III.5 : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourier IRTF –ATR

Figure III.6: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG/SM

Figure III.1 : Variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact dans le cas du n-octane

Figure III.2 : Variation de masse en fonction du temps de contact dans le n-octane à 20°C.

Figure III.3 : Variation de masse en fonction du temps de contact dans le n-octane à 40°C.

Figure III.4 : Variation de masse en fonction du temps de contact dans l'huile à 20°C

Figure III.5 : Variation de masse en fonction du temps de contact dans l'huile à 40°C.

Figure III.6 : Influence de la température sur le taux de variation de masse en contact avec l'huile de tournesol avec prétrempage.

Figure III.7 : Influence de la température sur le taux de variation de masse en contact avec l'huile de tournesol sans prétrempage

Figure III.8 : Influence de la température sur le taux de variation de masse en contact avec le n-octane sans prétrempage

Figure III.9 : Influence de la température sur le taux de variation de masse en contact avec le n-octane avec prétrempage

Figure III.10: Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse sans prétrempage à 40°C

Figure III.11: Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse avec prétrempage à 40°C

Figure III.12: Spectre IR des pastilles de PP étudiées.

Figure III.13: Superposition des spectres infrarouge des pastilles de PP ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40°C

Figure III.14: Superposition des spectres infrarouge des pastilles de PP ayant été en contact avec le n-Octane à 40°C

Figure III.15: Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas de l'huile de tournesol à 40° C.

Figure III.16: Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas de n-octane à 40° C

Figure III.17: Superposition des spectres Raman des pastilles de PP ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 20°C

Figure III.18: Superposition des spectres Raman des pastilles de PP ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40°C

Figure III.19 : Superposition des spectres Raman des pastilles de PP ayant été en contact avec le n-octane à 40°C

Figure III.20:Chromatogramme et la fragmentation de l'étalon interne du DOP.

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Principaux additifs utilisés dans les matières plastiques.

Tableau II.1: Produits utilisés

Tableau III.1 : Valeurs de migration globale en mg/dm²

Tableau III .2: Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles étudiées

Tableau III.3: Teneurs des éléments métalliques (mg/L) dans les pastilles ayant été en contact avec le n-octane à 20°C et 40°C avec traitement et sans traitement.

Tableau III.4: Teneurs des éléments métalliques dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 20°C et 40°C avec traitement et sans traitement

Sommaire

Liste des abréviations	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iii

Introduction

CHAPITRE I: Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur l'emballage en plastique	1
I.1.1. Définition	1
I.1.2. Différents emballages	1
I.1.3. Principales familles d'emballages en plastique	1
I.1.3.1. Thermoplastiques	2
I.1.3.2. Thermodurcissables	2
I.1.3.3. Elastomères	2
I.1.4. Principaux matériaux utilisés dans l'emballage alimentaire	2
I.1.4.1. Polyéthylène	2
I.1.4.2. Polypropylène	2
I.1.4.3. Polystyrène	2
I.1.4.4. Polychlorure de vinyle	2
I.1.4.5. Polyéthylène téréphtalate	2
I.2. Polypropylène	2
I.2.1. Définition	3
I.2.2. Polymérisation du propylène	3
I.2.3. Stéréochimie du polypropylène	4
I.2.3.1. Polypropylène isotactique	4
I.2.3.2. Polypropylène syndiotactique	4
I.2.3.3. Polypropylène atactique	5
I.2.4. Propriétés du polypropylène	5
I.2.4.1. Propriétés physiques	5
I.2.4.2. Propriétés thermiques	6
I.2.4.3. Propriétés mécaniques	6
I.2.4.4. Propriétés électriques	7
I.2.4.5. Propriétés chimiques	7
I.3. Additifs et adjuvants	7

I.4. Contact emballage / aliment	8
I.4.1. Phénomènes de migration	9
I.4.2. Facteurs influençant la migration	9
I.4.3. Effets de la migration.....	9
I.4.4. Voies de contamination	10
I.4.5. Interactions emballage/aliment	10
I.4.5.1.Migration de composants de l'emballage vers l'aliment	10
I.4.5.2.Interactions contenant/contenu dans l'emballage.....	10
I.4.6. Conditions d'essais de migration	11
I.4.7. Réglementation des emballages	12
I.4.7.1. Limite de migration globale (LMG)	12
I.4.7.2. Limite de migration spécifique (LMS)	12
I.5. Etude de procédé de prétrempage	12

CHAPITRE II: Méthodologie expérimentale

Lieu et durée du travail.....	14
Objectifs	14
Produits utilisés	14
Organigramme du protocole expérimental.....	15
II.1. Essais de migration	16
II.1.1. Variation de taux de masse	16
II.1.2. Variation du taux d'humidité	17
II.2. Méthodes d'analyse utilisée.....	17
II.2.1 Spectrophotomètre à flamme	17
II.2.2 Spectroscopie Raman	18
II.2.3. Spectroscopie IR à transformée de Fourier	19
II.2.4. Chromatographie phase gazeuse couplé a la spectrométrie de masse	20

CHAPITRE III : Résultats & discussion

III.1.Etude de la migration globale basée sur	21
III.1.1. Evolution du taux d'humidité	21
III.1.2. Evolution du taux de variation de masse.....	22
III.1.2.1. Effet de prétrempage.....	23

III.1.2.2. Effet de la température.....	26
III.1.2.3. Effet de la nature du milieu simulateur d'aliment.....	28
III.2. Estimation de la migration spécifique basée sur les techniques d'analyse.....	29
III.2. 1. Etude de la migration par la spectroscopie infrarouge (IRTF-ATR).....	29
III.2.1.1. Identification du polymère et des additifs utilisés.....	29
III.2.1.2. Etude semi quantitative du phénomène de migration.....	31
III.2.2. Etude de la migration par spectroscopie Raman.....	36
III.2.3. Etude de migration par le spectrophotomètre à flamme.....	40
III.2.4. Application de la CG/SM à l'étude de la migration spécifique.....	41

Conclusion

Références bibliographique

Introduction

Introduction

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. Parmi eux, les emballages en matière plastique sont en constante évolution et donnent lieu à une diversification.

Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables. Elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur le plan organoleptique que toxicologique.

Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants qui peuvent être relégués par l'emballage et contaminer les aliments [1]. En effet, la grande diversité de formulation des polymères pose le problème du contact alimentaire et oblige les utilisateurs à faire des études d'interactions spécifiques pour chaque aliment [2].

Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant. Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit [3].

L'objectif de notre travail consiste à réduire le phénomène de migration dans le cas des emballages plastiques à base de polypropylène (PP). Pour cela, un procédé de prétrempage permettant de réduire le phénomène migratoire des additifs contenus initialement dans le PP est étudié (méthode d'extraction à partir de la surface).

La méthode d'extraction à partir de la surface consiste à tremper les matériaux dans un solvant du plastifiant, puis à le sécher. Grâce à ce traitement, la distribution du plastifiant devient non uniforme dans le matériau. Il en résulte une surface rigide qui va ralentir les phénomènes d'échanges entre le matériau et les milieux au contact. Fugit et coll. [4] ont testé un liquide de prétrempage : l'heptane. Ils ont aussi fait varier le temps et la température de prétrempage et de séchage. Ils ont montré que tous ces paramètres influent sur l'efficacité du traitement.

En fait, l'efficacité du procédé de traitement dépend d'un certain nombre de facteurs qui nécessitent une optimisation tels que le temps et la température de prétrempage ainsi que le temps et la température de séchage.

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des pastilles de PP en contact avec les deux milieux simulateurs à la température de 20 et 40 °C ainsi qu'à l'aide des techniques d'analyse suivantes: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrométrie d'absorption

atomique (SAA) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM)

La présente thèse est constituée de quatre chapitres :

Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques sur le PP, les emballages alimentaires et les procédés de traitement, le deuxième chapitre traite de la méthodologie expérimentale et les deux derniers chapitres regroupent l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation.

Enfin, une conclusion général

CHAPITRE I:
Synthèse
bibliographique

I.1. Généralités sur l'emballage en plastique

Les plastiques sont des produits synthétiques, ils constituent actuellement les principaux matériaux pour les produits d'emballage.

Les plastiques ont également de nombreuses applications dans les domaines de la santé (matériels médico-chirurgicales et pharmaceutiques stériles), de l'automobile (parechocs), de la cosmétologie (tube), de l'agroalimentaire (pot de yogourt) [5].

I.1.1. Définition

Le plastique est fabriqué à partir de pétrole ou de gaz naturel. Ces deux matières premières sont chauffées et raffinées [6]. Le nom de plastique recouvre un ensemble de matériaux organiques de synthèse. La matière de base de leur fabrication, la résine, est constituée de macromolécules appelées "polymères" [7].

La matière plastique, produite par l'industrie chimique à partir de monomères, se trouve dans la plupart des cas, sous forme de granulés. La première étape de mise en forme, consiste en la fabrication d'une feuille ou d'une plaque par la technique de l'extrusion. La seconde étape, est l'opération proprement dite du thermoformage, qui va conduire à l'objet final [8].

I.1.2. Différents emballages

➤ Emballage primaire

L'emballage primaire est l'ensemble des éléments pouvant entrer en contact direct, même temporaire, avec l'aliment [9].

- Corps principal (film et corps creux).
- Systèmes de bouchage (couverture, joints, ...).
- Accessoires (pompes, valves...).

➤ Emballage secondaire

L'emballage conçu de manière à réunir, au point de vente, un groupe d'un certain nombre d'articles, qu'il soit vendu à l'utilisateur final ou au consommateur, ou qu'il serve seulement à garnir les présentoirs aux points de vente.

Il peut être séparé des marchandises qu'il contient ou protège sans en modifier les caractéristiques de conservation [10].

I.1.3. Principales familles d'emballages en plastique

Trois grandes familles peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

I.1.3.1. Thermoplastiques

Les composés thermoplastiques sont pour la plupart constitués des enchaînements «Unidimensionnels», résultant de l'association de molécules simples [11].

I.1.3.2. Thermodurcissables

Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : Ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion [12].

I.1.3.3 Elastomères

Ils ont les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Ils ont une contrainte : ils peuvent se déformer. Ils ont une bonne élasticité, grâce à la vulcanisation qui consiste à cuire avec différents agents chimiques les molécules pour les rendre flexibles [13].

I.1.4. Principaux matériaux utilisés dans l'emballage alimentaire**I.1.4.1. Polyéthylène**

Le polyéthylène (PE) est un matériau thermoplastique de la famille de polyoléfines contenant uniquement des carbones hybridés. Sa molécule se présente sous forme de chaînes contenant 1000 à 2000 monomères. Il existe deux grandes variétés de polyéthylène : le polyéthylène à basse densité (PEBD) et le polyéthylène à haute densité (PEHD) [14].

I.1.4.2. Polypropylène

Les polypropylènes (pp) sont des thermoplastiques caractérisés par des densités comprises entre 0,89 et 0,92 et des températures de fusion comprises entre 160 et 175°C.

Utilisés pour les films d'emballage des produits alimentaires secs [15].

I.1.4.3. Polystyrène

Il représente 14% des emballages plastiques. On le trouve sous trois formes : le polystyrène standard (PS), le polystyrène choc (PB) et le polystyrène expansible (PSE) appelé Frigolite [16].

I.1.4.4. Polychlorure de vinyle

Est obtenu par la polyaddition de monomères de chlorure de vinyle. Il s'agit d'un des polymères les plus utilisés [17].

I.1.4.5. Polyéthylène téréphtalate

Est utilisé notamment dans la fabrication des bouteilles d'eau ou de boissons gazeuses de films plastiques, de contenants d'œufs et de fibres textiles [18].

I.2. Polypropylène

I.2.1. Définition

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique semi cristallin incolore et inodore, appartenant à la famille des polyoléfines ; c'est un hydrocarbure insaturé, ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène avec un groupement méthyle attaché sur chaque second atome de carbone de squelette constitué représente 12% du marché de l'emballage alimentaire obtenue par polymérisation du propylène. Sa formule est présentée sur le schéma I.1.

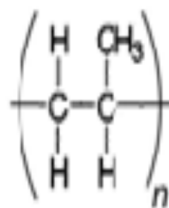


Schéma I.1 Structure chimique du polypropylène [18]

I.2.2. Polymérisation du propylène

Le polypropylène est synthétisé par polymérisation radicalaire du monomère propylène selon le procédé Ziegler-Natta (Schéma. I.2). Lors de la synthèse, l'encombrement stérique du groupement méthyle favorise l'enchaînement tête-à-queue, ce qui donne une grande régularité chimique à la chaîne de polypropylène [18]

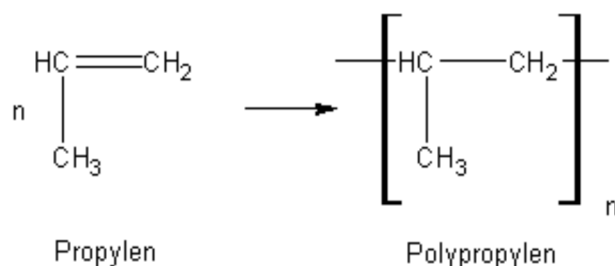


Schéma I.2. Polymérisation du propylène [19]

Il existe différents types de PP:

- Le PP homopolymère qui contient dans sa structure seulement le monomère propylène
- Les copolymères PP obtenus par copolymérisation de l'éthylène et du propylène pour former un système à deux phases formé de particules d'éthylène/propylène, l'ajout de petites quantités d'éthylène (taux inférieur ou égal à 7%) provoque des

changements significatifs des propriétés : de meilleures propriétés à l'impact, diminution de la température de fusion jusqu'à **145 °C**, et amélioration de la flexibilité (Moumen, 2011; Helson et al., 2004).

I.2.3. Stéréochimie du polypropylène

La répartition spatiale des groupements méthyles (CH_3) le long de la chaîne principale du polymère définit sa tacticité, qui est fixée lors de la synthèse. Les différentes configurations ainsi obtenues lors de la synthèse sont appelées isomères de configuration stérique ou stéréo-isomères. Suivant l'orientation des radicaux méthyles attachés aux atomes de carbone alternatifs, PP peut être iso tactique, syndiotactique ou atactique [18].

I.2.3.1. Polypropylène iso tactique

Si les radicaux méthyles se trouvent tous du même côté du plan moyen de la chaîne, le PP est dit iso tactique comme le montre le schéma I.3 [18].

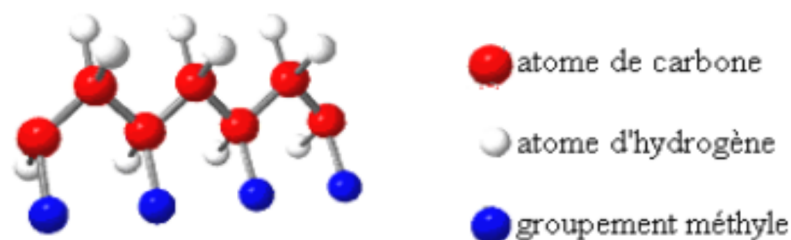


Schéma I.3. Configuration iso tactique du polypropylène.

La quasi-totalité des polypropylènes synthétisés dans l'industrie sont iso tactiques, avec des taux de cristallinité élevés, compris entre 50 et 70 % [39].

I.2.3.2. Polypropylène syndiotactique

Si les groupements latéraux sont alternativement placés de part et d'autre du plan moyen de la chaîne, le PP est dit syndiotactique (schéma I.4). Ce polymère est également semi-cristallin. Il présente des caractéristiques mécaniques remarquables en termes de ténacité et de recouvrance élastique [18].

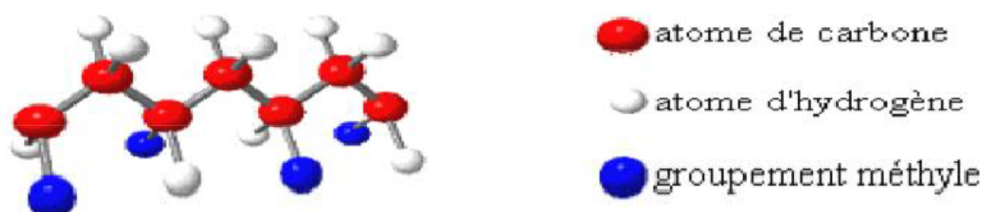


Schéma I.4. Configuration syndiotactique du polypropylène.

I.2.3.3. Polypropylène atactique

Si les groupes méthyles se répartissent de façon aléatoire de part et d'autre du plan moyen de la chaîne, le PP est alors dit atactique (schéma I.5). Ce polymère ne présente aujourd'hui aucune application industrielle compte tenu de ses propriétés mécaniques modestes [18].

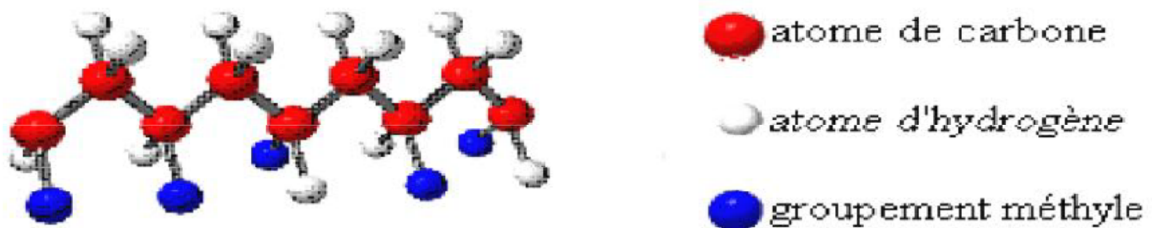


Schéma I.5. Configuration atactique du polypropylène

I.2.4. Propriétés du polypropylène

I.2.4. 1. Propriétés physiques

➤ Masse volumique

Le polypropylène a une masse volumique d'environ 904 Kg.m⁻³, de ce fait il présente le polymère industriel le plus léger [19].

➤ Cristallinité

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin. Dans le cas des copolymères statistiques, la présence d'éthylène perturbe la cristallisation, ce qui entraîne pour ces derniers une transparence plus élevée et une brillance améliorée (Mosto et Bousmina, 2006).

➤ Perméabilité

Le polypropylène est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité augmente avec la température [21].

➤ Indice de fluidité

Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (*IF*), mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 ou de 5 kg. Une valeur élevée d'*IF* correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire [21].

I.2.4.2. Propriétés thermiques

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165°C. Celle des copolymères statistiques est inférieure et de l'ordre de 145°C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables. Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse T_g . Quelques degrés en dessous de T_g , le matériau devient fragile et cassant. Or la température T_g de l'homopolymère est à environ + 5°C ce qui interdit certaines applications [19].

➤ **Transparence**

Les copolymères statistiques ont la meilleure transparence. La valeur de Haze décroît quand la transparence augmente [19].

➤ **Propriétés "barrière"**

Le polypropylène offre une bonne barrière à l'eau. La perméabilité aux gaz dépend de la cristallinité et de l'orientation des macromolécules des objets fabriqués. La partie cristalline est moins perméable. Un film biorienté en PP est deux fois moins perméable aux gaz qu'un film non orienté [19].

I.2.4.3. Propriétés mécaniques

➤ **Rigidité**

La rigidité des homopolymères est maximale tandis que celle des copolymères est inférieure [21].

➤ **Résistance aux chocs**

La résistance aux chocs des PP dépend de la masse moléculaire moyenne, de la copolymérisation, de l'orientation et de la présence de charges [21].

➤ **Comportement en traction**

Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée, plus sa résistance à la rupture augmente [21].

➤ **Module d'Young**

Il dépend de l'isotacticité et de la masse molaire. Un homopolymère de taux d'isotacticité égal à 99% a un module en flexion de 2100 MPa. Un polymère de masse molaire élevée est moins rigide qu'un polymère de masse molaire plus faible. L'influence de la température sur la rigidité du PP est très importante [21].

➤ **Dureté**

La dureté du PP est supérieure à celle des polyéthylènes. Elle est comparable à celle de l'acétate de cellulose. Les articles en PP ont une surface brillante et leur résistance à la rayure est excellente. La résistance à l'abrasion du PP est également bonne et voisine de celle des polyamides [19].

I.2.4.4. Propriétés électriques

Le PP est un polymère non polaire, c'est un très bon isolant électrique [19].

I.2.4.5. Propriétés chimiques

➤ **Résistance chimique**

Le PP peut être attaqué par des acides minéraux (acide nitrique, acide sulfurique) et cela à des températures supérieures à 60°C ou par des composés organiques (le tétrachlorure de carbone, le trichloréthylène, l'acétate de butyle) à température ambiante [19].

➤ **Oxydation**

Le PP est très sensible à l'oxydation. Pour cela il faut lui adjoindre des agents antioxydants (Nait Ali-Kako, 2008).

➤ **Résistance aux ultraviolets**

Le PP est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques [23].

I.3. Additifs et adjuvants

Les additifs sont ajoutés aux matières plastiques afin de faciliter leur mise en œuvre; de modifier, d'améliorer ou d'adapter leurs propriétés mécaniques, chimiques et biologiques dont d'augmenter leur durée de vie, Il existe un grand nombre d'additifs avec une multitude de rôles (tableau I.1).

Tableau I.1 : Principaux additifs utilisés dans les matières plastiques.

Stabilisants	Ce sont des composés que l'on met dans la résine plastifiée ou non, afin de lui conférer une stabilité accrue vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (rayonnement ultraviolet) [20].
lubrifiants	Ils servent à éviter l'adhérence de la matière plastique sur les parois métalliques des machines de transformation et à modifier les propriétés des mélanges [21].
Plastifiants	Ils se présentent généralement sous forme liquide plus au moins fluide, et sont ajoutés à la résine à doses variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis [22]. Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère [23].
Agents Antistatiques	Introduits dans les matières plastiques, ces additifs permettent de réduire le dépôt de poussière sur les La grande majorité des plastiques d'emballage [24].
Charges	Ce sont des substances inertes, minérales en général, qui sont incorporées dans les mélanges pour modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), améliorer l'aspect de surface ou réduire le prix de revient des produits finis [25].

I.4. Contact emballage / aliment

La grande majorité des plastiques d'emballage est fabriquée à partir de cinq polymères: le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polychlorure de vinyle (PVC) ainsi que le polystyrène (PS).

Des adjuvants sont ajoutés à ces polymères pour améliorer ou ajuster leurs propriétés (stabilité, souplesse, teinte,...). Plusieurs phénomènes physico-chimiques sont susceptibles de modifier la qualité des aliments [26].

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, entraînant des effets sur le produit et /ou l'emballage [27].

I.4.1. Phénomènes de migration

Parmi les phénomènes de transferts entre l'aliment et l'emballage qui ont été décrits, la migration est le phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine [28].

a. Migration globale

La migration globale comprend la totalité des composés constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment en contact. Elle présente donc la somme des migrations spécifiques de tous les migrants. Dont la valeur limite de migration globale a été fixée à 60 mg /kg de denrée alimentaire (60 ppm) ou 10 mg /dm² de surface de contact pour les matériaux et objets en matière plastique [29].

b. Migration spécifique

La migration spécifique concerne un ou deux composés identifiables constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment. Les limites sont fixées selon la toxicité de l'additif et elles ne doivent jamais excéder la dose journalière tolérable par le consommateur [30].

I.4.2. Facteurs influençant la migration

Les paramètres influençant les migrations d'additifs sont regroupés comme suit :

a) **Nature du matériau** : Ce sont surtout les produits alimentaires liquides qui contrôlent les différentes formes de migrations. Les possibilités suivantes peuvent se présenter :
- La paroi en réaction avec le contenu : emballage métallique. La paroi se présente comme échangeur d'ions : les verres d'emballage. La paroi absorbe les liquides qui augmentent ainsi la migration des constituants : plastique, papier.

b) **Temps** : plus la durée de contact est élevée plus la migration aura lieu.

c) **Température** : T° élevé : mouvement rotatoire (additifs) : passe dans l'aliment.

d) **Nature des aliments** : acidité : le produit peut oxyder l'emballage (métaux)

I.4.3. Effets de la migration

Le transfert d'additifs de la matière plastique vers le contenu (aliment ou boisson) pourrait entraîner :

- Des modifications organoleptiques de l'aliment
- Perte de vitamines, perte des conservateurs alimentaires pouvant entraîner des contaminations bactériologiques surtout si l'emballage n'est pas assez perméable et étanche.
- des cancers divers dans le cas des phtalates.

1.4.4. Voies de contamination

La migration des molécules de masses élevées (entre 200 et 2 000 g.mol⁻¹) de type « additif » n'est possible qu'après un contact prolongé entre l'emballage et l'aliment. Dans le cas de molécules volatiles, la contamination peut se produire avec contact ou sans contact après passage dans l'espace gazeux au-dessus de l'aliment ou entre 2 niveaux de conditionnement.

a. Migration par contact :

Le niveau de contamination dépend de la surface de contact, de la qualité du contact entre l'emballage et l'aliment et du temps de contact. La migration est généralement plus élevée dans le cas d'un aliment liquide et est favorisée par le pouvoir mouillant de l'aliment (liquide gras). Dans les cas d'une forte affinité de l'aliment pour l'emballage, une sorption partielle de ses constituants peut être identifiée. Elle peut entraîner une modification des propriétés physico-chimiques du polymère et favoriser la désorption des substances par l'emballage.

b. Migration sans contact

Peut se produire entre l'emballage primaire et l'aliment *via* l'espace gazeux, entre l'emballage secondaire (boîte en carton) et l'aliment via une perméation au travers de l'emballage primaire (film souple). Ce type de contamination concerne principalement les aliments solides (biscuits secs, gâteaux, plats cuisinés...) conditionnés avec un espace gazeux.

1.4.5. Interactions emballage-aliment

1.4.5.1. Migration de composants de l'emballage vers l'aliment

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au plastique peuvent se transférer dans l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique et toxicologique. Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé.

La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique. L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...), qui peuvent également altérer l'aliment. [16] important [31].

I.4.5.2. Interactions contenant/contenu dans l'emballage

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage. Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants (**Figure II .1**) :

- La migration de substances présentes dans le matériau d'emballage vers le produit [17].
- La perméation de gaz : O₂ vers l'aliment, CO₂ vers l'extérieur de l'emballage [18,19].
- La sorption (absorption) des constituants du produit par l'emballage (ex : arômes) [20].

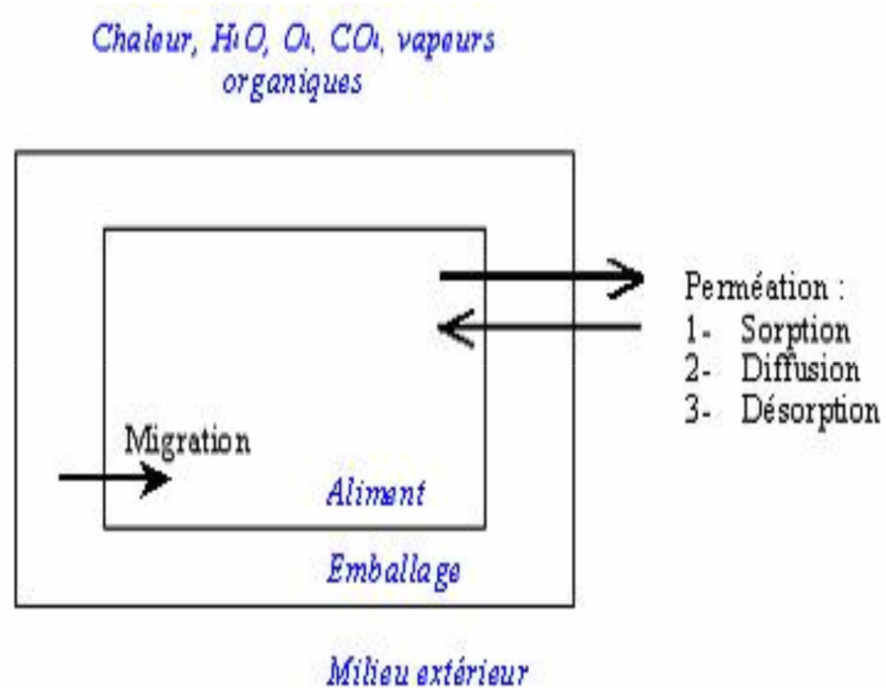


Figure I.6 : Différents types d'interaction [32].

1.4.6. Conditions d'essais de migration

- **Temps de contact entre le matériau et l'aliment.** Il est déterminant. Il est à noter que la vitesse de migration est plus élevée au début du processus et qu'elle diminue ensuite. Elle peut cependant conduire parfois à l'extraction quasi totale des additifs.
- **Température :** les phénomènes de transport de matière au sein du polymère sont, la plupart du temps plus importants, lorsque la température est élevée. En effet, la mobilité des chaînes

de polymère augmente avec la température, et ce d'autant plus que cette dernière est proche ou supérieure à la température de transition vitreuse du substrat macromoléculaire.

- **Agitation** : dans le cas d'un produit liquide, la quantité d'additifs désorbée est plus importante lorsque le milieu est agité. En effet, les turbulences provoquées ont pour résultat de réduire la concentration du migrant à l'interface matériau/aliment, et donc de faciliter la migration par l'apparition d'un nouveau gradient de concentration.
- **Épaisseur de l'emballage** : il est évident que plus le matériau est épais plus la quantité de plastifiant participant à la migration est importante [32].

1.4.7. Réglementation des emballages

Les additifs sont soumis à une réglementation harmonisée au niveau européen. Elle précise la liste des additifs autorisés, mais aussi, dans la plupart des cas, les aliments dans lesquels ils peuvent être ajoutés et les doses maximales utilisables. Pour être autorisés, les additifs doivent prouver leur intérêt, mais également leur innocuité.

Enfin, les additifs ne doivent pas induire le consommateur en erreur : les colorants ou les exhausteurs de goût ne doivent pas servir à masquer une qualité moindre du produit. Pour ces raisons, seuls les additifs expressément autorisés peuvent se retrouver dans votre assiette.

[34].

1.4.7.1. Limite de migration globale (LMG)

Cette limite est indépendante de la toxicité du migrant, elle est fixée à 60 mg.kg⁻¹ de produit. Les emballages qui présentent une LMG supérieure à cette valeur ne sont pas aptes au contact alimentaire [31].

1.4.7.2. Limite de migration spécifique (LMS)

Fixe la quantité acceptable d'une substance donnée (migrant) dans l'aliment. La LMS est fixée en fonction de la dose journalière admissible DJA (en mg.kg⁻¹ de masse corporelle) [32].

I.5. Étude de procédé de prétrempage

Un procédé simple permettant de réduire la contamination des emballages alimentaires en PP est testé. Il consiste à tremper les éprouvettes de PP dans le n-heptane puis à les sécher. Le procédé a d'abord été optimisé, puis appliqué à l'étude des interactions entre les éprouvettes de PP et les milieux simulateurs considérés (huile de tournesol et le n-octane) en se basant sur le suivi de la variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact et différentes méthodes physico-chimiques d'analyse (spectroscopie FTIR, Spectrophotomètre à flamme, Raman et couplage CG/SM).

CHAPITRE II :
Méthodologie
Expérimentale

Lieu et durée du travail

La réalisation de la présente démarche expérimentale a été effectuée dans trois laboratoires de la faculté des sciences de la nature et de la vie, université Ibn Khaldoun de Tiaret à savoir : Technologie Alimentaire, Biochimie, Biologie Végétale durant la période allant de 15.02.2018 au 30.04.2018.

Objectif

Les objectifs de notre étude expérimentale sont comme suit :

- Identification et quantification des substances migrantes
- Tester l'efficacité de procédé de prétrempage

Produits utilisés

Les produits utilisés pour la réalisation de cette partie expérimentale sont regroupés dans le tableau II.1

Tableau II.1: Produits utilisée

Produits	Nature	Aspect
Polymère	Polypropylènes (PP)	Plastique fini
Milieux simulateurs	Huile de tournesol	Liquide jaune
	n-octane	Liquide transparent

L'organigramme de notre étude est illustré dans la figure II.1.



Figure II.1 : Organigramme du protocole expérimental

II.1. Essais de migration

Les essais de migration s'effectuent sur une durée de 10 jours avec agitation à deux températures de 20 et 40 °C.

La cellule de migration est constituée d'un flacon en verre de capacité de 100 ml à fermeture hermétique, dans lequel dix éprouvettes de la même formulation, séparées les unes des autres par des bagues en verre et insérées dans une tige en acier inoxydable, sont immergées dans 100 ml de liquide simulateur à savoir :

- **n-octane**
- **huile de tournesol.**

Un prélèvement de 10 ml de liquide simulateur et d'une éprouvette s'effectue quotidiennement. Il est à noter qu'après chaque prélèvement les éprouvettes sont essuyées puis pesées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0,0001, ce qui permet de suivre les variations de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs, et donc de quantifier le taux de migration globale [35]

Les échantillons sont prélevés toutes les 24 heures (un disque de PP pour 10 ml de liquide simulateur) de façon à maintenir constant le rapport (volume / nombre de disques) dans deux milieux simulateur testés, à savoir, le n-octane et l'huile de tournesol [31]

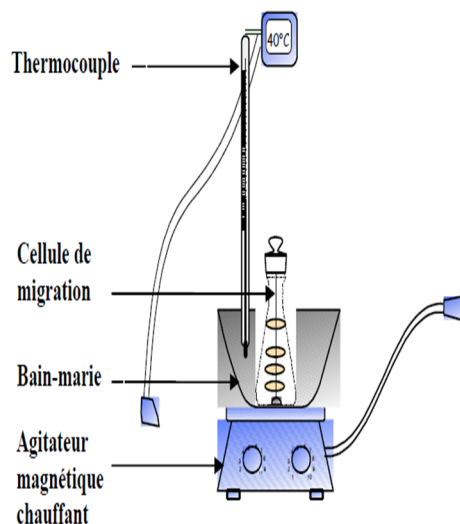


Figure II.2 : Dispositif expérimental des essais de migration.

II.1.1. Variation de masse

Afin d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des pastilles de PP avec les milieux simulateurs d'aliments, l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact en jours a été suivie, avec :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = \tau(\%) = (m_t - m_0) / m_0 * 100 \dots \dots \dots (\text{II.1})$$

Où :

m_t: masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage, en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse devienne constante (environ 5 jours).

m₀: masse initiale de l'éprouvette avant immersion dans le milieu simulateur.

II.1.2. Variation du taux d'humidité

La variation du taux d'humidité est une caractéristique qui informe sur le comportement de l'éprouvette vis-à-vis du milieu simulateur liquide. Ce rapport est donné par la relation :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = H(\%) = (m_1 - m_0) / m_0 * 100 \dots \dots \dots (\text{II.2})$$

Où : **m₁**: masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage.

m₀: masse initiale de l'éprouvette avant immersion dans le milieu simulateur.

II.2. Méthodes d'analyse utilisées**II.2.1 Spectrophotomètre à flamme**

Le spectromètre à flamme a été utilisé dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans es échantillons de plastique issu des pastilles ayant subi les essais de migration. Les éléments dosés sont : calcium (Ca), sodium (Na), et le potassium (K). La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [31]:

- 1- Peser ¼ de la pastille dans un creuset en porcelaine'
- 2- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900 C° pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches,
- 3- Attaquer par un mélange de deux acides avec des proportions de 75% d'HCl et 25% de H₂SO₄,
- 4- Dissoudre résidu avec de l'eau distillée et le compléter jusqu'à 10 ml
- 5- Filtrer la solution obtenue à l'aide d'un papier filtre, la mettre dans un tube à essai et la conserver dans le réfrigérateur.



Figure II.3. Spectrophotomètre à flamme

II.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'observation des photons diffusés inélastiquement par un matériau suite à l'interaction entre ce dernier et les photons incidents. La différence de fréquence entre les photons incidents et les photons diffusés correspond à un transfert d'énergie entre les photons incidents et le matériau.

L'analyse d'un spectre Raman nous fournit plusieurs informations sur le matériau étudié, en particulier :

- Sa composition chimique à travers la position des raies ;
- Sa structure cristalline à travers la largeur à mi-hauteur des pics ;
- L'état de contrainte à travers le déplacement des pics ;
- La concentration des molécules à travers l'intensité d'un pic.

Le spectromètre RAMAN utilisé est de marque HORIBA, modèle XPLOA relié à un ordinateur avec les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions d'analyse sont :

- Longueur d'onde de laser : 532 nm
- Puissance de sortie réglable entre 20 mw et 400 mw
- Source d'excitation monochromatique : laser en argon (Ar^+)



Figure .II.4 Spectroscopie Raman

II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique a été utilisée dans le but de confirmer la nature du polymère qui rentre dans la formulation du plastique des flacons et d'effectuer une étude semi quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

✓ Méthode utilisé

Le spectromètre FTIR utilisé est de marque Perkin-Elmer, modèle Spectrum One relié à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Technique: A.T.R cristal ZnSe.
- Résolution : 2cm^{-1} .
- Nombre de scans : 4.
- Gamme spectrale : $(4000-500)\text{cm}^{-1}$

✓ Mode opératoire

Les pastilles de plastique une fois découpées en carrée de 2cm de côté sont analysées directement. L'échantillon à analyser est maintenu contre la base d'un cristal à fort indice de réflexion [32]



Figure III.5. : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourier IRTF -ATR

II.2.4. Chromatographie phase gazeuse couplé a la spectrométrie de masse

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier et de quantifier le plastifiant dioctyl adipate (DOA) ayant migré lors des essais. Pour se faire, on s'est basé sur les conditions opératoires optimales déterminées par **Boussoum** [31] pour l'analyse du plastifiant à savoir : le type d'injection à adopter, le choix de l'étalon ainsi que la détermination du solvant d'extraction.

Le chromatographe et le spectromètre de masse utilisés sont de marque Perkin Elemer. La colonne de séparation est une colonne capillaire, apolaire DB5 de longueur de 30 m et de diamètre de 0,25 mm. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

Pour la détermination quantitative du plastifiant DOA, il a été nécessaire de l'extraire de la pastille de PP. Pour cela nous avons procédé à une extraction solide liquide en utilisant un soxhlet.

Le dispositif d'extraction est représenté sur la figure II.2. On distingue trois parties dans le montage :

- Le ballon qui contient le solvant (la quantité de solvant est $\frac{3}{4}$ du volume du ballon).
- L'extracteur de Soxhlet : assure le meilleur contact possible entre le solvant et le solide placé dans la cartouche.
- Un réfrigérant à eau.

Le solide à extraire est placé dans une cartouche d'extraction. Le solvant (chloroforme), contenu dans un ballon, est porté à ébullition par un chauffe-ballon, ce qui le

transfert dans la partie supérieure. Là, il est condensé grâce à un réfrigérant situé en haut de l'installation et s'accumule autour et à l'intérieur de la cartouche. Lorsque le solvant atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon par différence de pression, où il est à nouveau évaporé. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués, la durée d'extraction est fixée à 5 heures.

Une fois l'extraction est terminée l'extrait sera ensuite concentré en réduisant son volume final à 5ml à l'aide d'un rota vapeur [33].

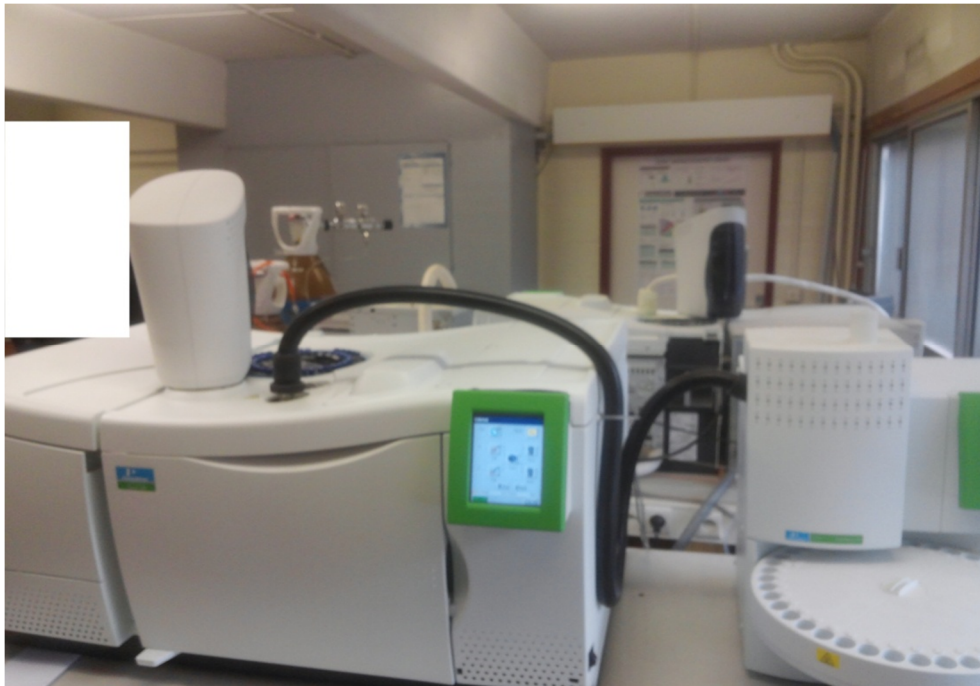


Figure III.6. : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG/SM

*Chapitre 3 :
Résultats &
Discussions*

Ce chapitre porte sur la caractérisation du polymère utilisé dans la fabrication des barquettes de beurre et des additifs utilisés ainsi que l'étude des interactions entre les barquettes et le contenu sont réalisés, en se basant sur :

- La variation de masse des pastilles par la détermination des taux de variation d'humidité et de masse dans les milieux simulateurs considérés (l'huile de tournesol et le n-octane) en fonction du temps de contact.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF-ATR) pour une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration.
- La spectroscopie Raman a été effectuée également pour étudier la composition chimique du polymère ainsi que la structure cristalline et la concentration des molécules dans le polymère constitutif des barquettes.
- Le spectrophotomètre à flamme a été appliqué pour la détermination de la teneur en éléments métalliques dans les barquettes ayant été en contact avec les deux milieux pendant différentes durées de contact à deux températures différentes 20°C et 40° C.
- Une analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été effectuée également pour identifier et quantifier le plastifiant (DOA et/ou DOP).

III.1. Etude de la migration globale

III.1.1 Evolution du taux d'humidité

La variation du taux d'humidité est une caractéristique qui nous informe sur le comportement des pastilles vis-à-vis du milieu simulateur liquide. Ce rapport est donné par la relation :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \mathbf{H(\%)} = [(m_1 - m_0) / m_0] * 100 \text{ Où :}$$

m_1 : masse de la pastille prélevée au cours du premier jour de contact après essuyage.

m_0 : masse initiale de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur.

A noter que le taux d'humidité a été étudié seulement dans le cas de n octane vu que l'huile de tournesol est un simulateur limpide qui possède une fraction négligeable d'humidité.

La Figure III.1 représente la variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact dans le cas du n-octane.

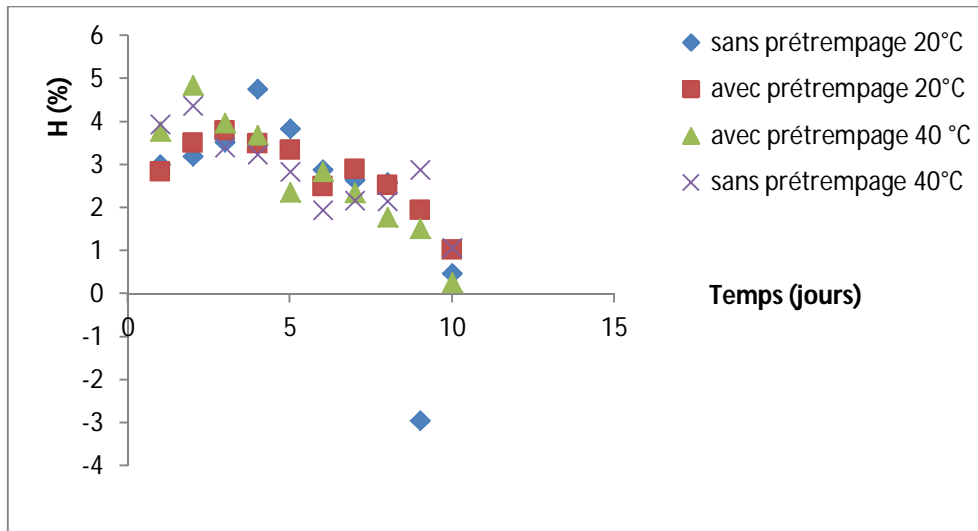


Figure III.1 : Variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact dans le cas du n-octane

D'une manière générale, on remarque qu'une croissance de la courbe obtenue au cours des trois premiers jours de contact, ce qui montre qu'il y a eu pénétration du milieu liquide dans le volume libre lié à la présence d'un plastifiant dans les pastilles de PP. Ce phénomène est facilité par la polarité, la faible masse et la faible viscosité de milieu simulateur. Ainsi, étant donné les caractéristiques du milieu simulateur aqueux, la pénétration du liquide dans la pastille est favorisée et l'emporte sur la migration des additifs vers le milieu simulateur[34]. Par ailleurs, une décroissance progressive au-delà de quatrième jour a été observée, ce qui reflète le déplacement des additifs contenus dans les pastilles vers le milieu simulateur. Ainsi, les résultats obtenus dans le cadre de notre étude et illustrés par la figure III.1 montrent que les taux obtenus après 10 jours de contact des essais avec prétrempage sont plus grands que ceux obtenus sans traitement (prétrempage), qui minimise la migration en provoquant des réarrangements dans la conformation des chaînes de polymère éliminant la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs par conséquent la pénétration et la migration diminuent.

III.1.2. Evolution du taux de variation de masse

Afin d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des pastilles de PP avec les milieux simulateurs, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact en jours a été effectué, avec :

Taux de variation de masse τ (%) = $[(m_t - m_0) / m_0] * 100$ où :

m_0 ; représente la masse de la pastille avant immersion dans les milieux simulateurs,

m_t : représente la masse après essuyage de la pastille au temps t (jusqu'à l'obtention d'un poids constant).

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents milieux simulateurs et les pastilles. En effet, s'il y a diminution de ce rapport, il s'agit d'une perte de masse, ce qui indique, d'une part, le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et d'autre part, s'il y a une augmentation, on parle alors d'un gain de masse, ce qui signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans la pastille de PP. En définitive, le sens de la variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant entre les deux phases(solide-liquide).

III.1.2.1. Effet de prétrempage

Les figures III.2 à III.5 représentent, respectivement, l'effet de prétrempage sur le taux de variation de masse des pastilles de PP dans les deux milieux à 20 et 40 °C pendant 10 jours de contact.

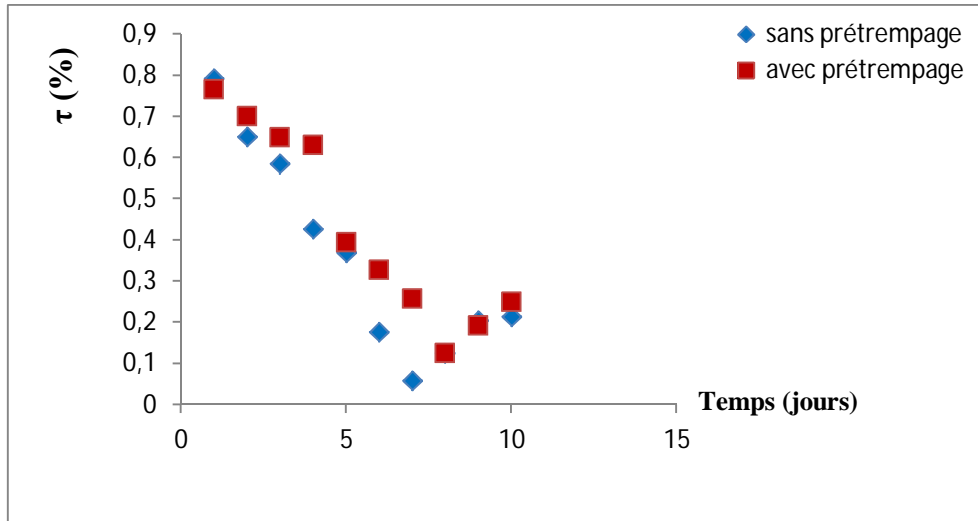


Figure III. 2 : Variation de masse en fonction du temps de contact dans le n-octane à 20°C.

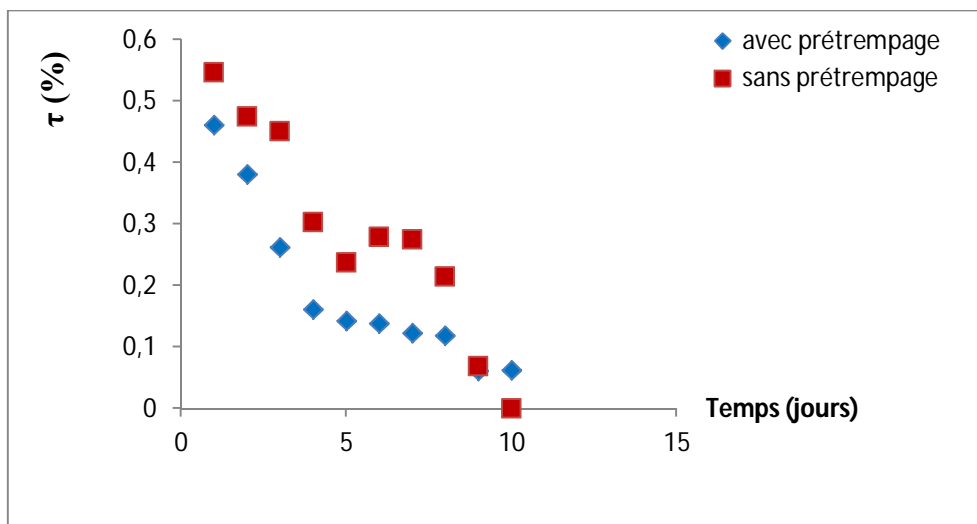


Figure III. 3 : Variation de masse en fonction du temps de contact dans le n-octane à 40°C.

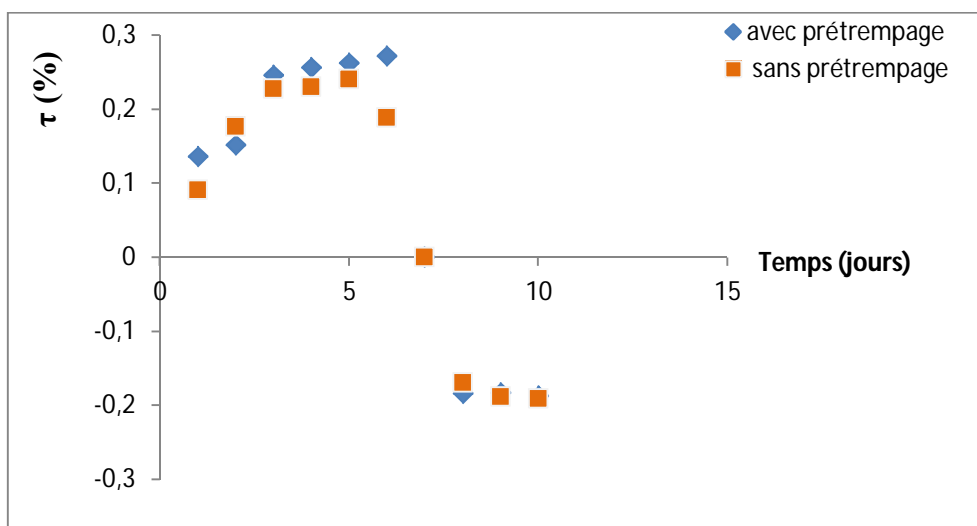


Figure III. 4: Variation de masse en fonction du temps de contact dans l'huile à 20°C.

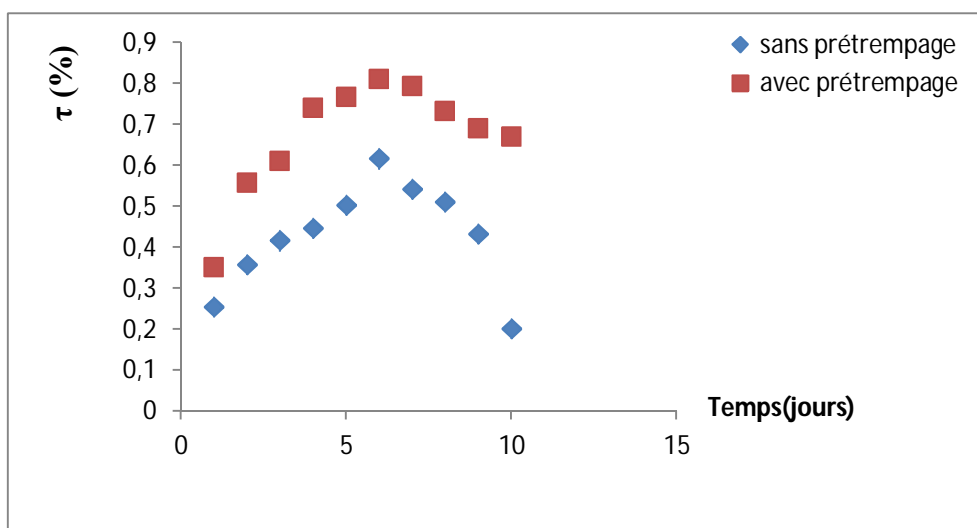


Figure III. 5 : Variation de masse en fonction du temps de contact dans l'huile à 40°C.

En observant les courbes de la figures III.3, et bien que les taux de variation de masse soient faibles, on remarque que l’allure de toutes les courbes est croissante au cours des six premiers jours de contact, ce qui reflète le gonflement des pastilles et c’est donc le phénomène de pénétration qui s’est produit et au-delà de cette période, les courbes de cette figure présentent une allure décroissante, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers les milieux simulateurs. Cependant, la cinétique de diminution est beaucoup plus marquée dans le cas de n-octane comparativement à celle observée avec l’huile de tournesol. De plus, l’écart entre les courbes (avec et sans traitement) pour la même formulation n’est pas assez important durant les six premiers jours de contact, cependant au-delà de cette période, cet écart devient plus notable.

L’intérêt de suivre l’évolution de la migration globale (MG) réside dans l’identification de la masse totale cédée par l’emballage à l’aliment à son contact, appelé migrât .Les valeurs estimées sont illustrées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Valeurs de migration globale en mg/dm²

Migration globale	Avec traitement		Sans traitement		Avec traitement		Sans traitement	
	Huile de tournesol à 40°C	n-octane à 40°C	Huile de tournesol à 40°C	n-octane à 40°C	Huile de tournesol à 20°C	n-octane à 20°C	Huile de tournesol à 20°C	n-octane à 20°C
	-0.8250	0.8967	0.5202	0.8582	1.0951	1.0262	0.2622	1.8445

Toutes les valeurs des migrations globales déterminées sont inférieures à la migration globale établie par la CE pour les emballages plastiques soit 10 mg.dm⁻², ce qui signifie que la migration n’a pas affecté la qualité des milieux simulateurs utilisés. De plus, les valeurs des migrations globales les plus petites sont obtenues dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l’huile à 40°C, du fait que les triglycérides sont susceptibles d’interagir avec les polymères lipophiles principalement utilisés dans l’emballage alimentaire et sont bons solvants des migrants organiques, qu’ils soient peu polaires ou apolaires, contrairement au simulateur n-octane, ce qui confirme l’influence du milieu simulateur sur la migration globale des additifs. De plus, les taux de migration les plus importants ont été observés à 40°C avec agitation, donc plus on augmente la température, plus on aura l’augmentation du taux de migration globale, ce qui montre l’influence de ce paramètre sur le phénomène migratoire. Ainsi, les résultats obtenus montrent nettement que l’agitation influe sur le taux dans les deux

milieux simulateurs considérés. En effet, l'agitation agit sur la migration par le renouvellement de la surface de contact de la matière plastique. Il se crée ainsi un gradient de concentration de l'additif entre la couche liquide et le PP.

La diminution du taux de migration dans le cas des essais des pastilles mises en contact avec l'HT ou d'augmentation dans le cas des essais des pastilles mises en contact avec le n-Octane est remarquable à 40°C comparativement à celle que l'on observe à 20°C. Cela confirme que la température constitue un facteur important favorisant les phénomènes d'interaction entre les pastilles et le milieu simulateur.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons conclure que tous les facteurs étudiés ont une réelle influence sur le phénomène d'interaction contenu/contenant.

III.1.2.2. Effet de la température

Les figures III.7 et III.8 illustrent l'influence de la température sur le taux de variation de masse des pastilles en contact avec l'huile de tournesol avec et sans traitement à 20 et 40°C.

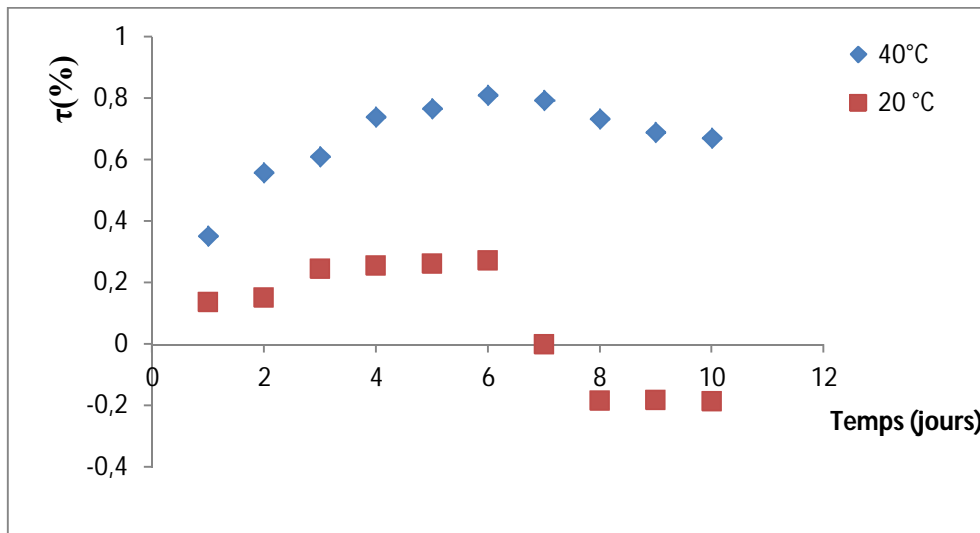


Figure III.6: Influence de la température sur le taux de variation de masse en contact avec l'huile de tournesol avec prétrempage.

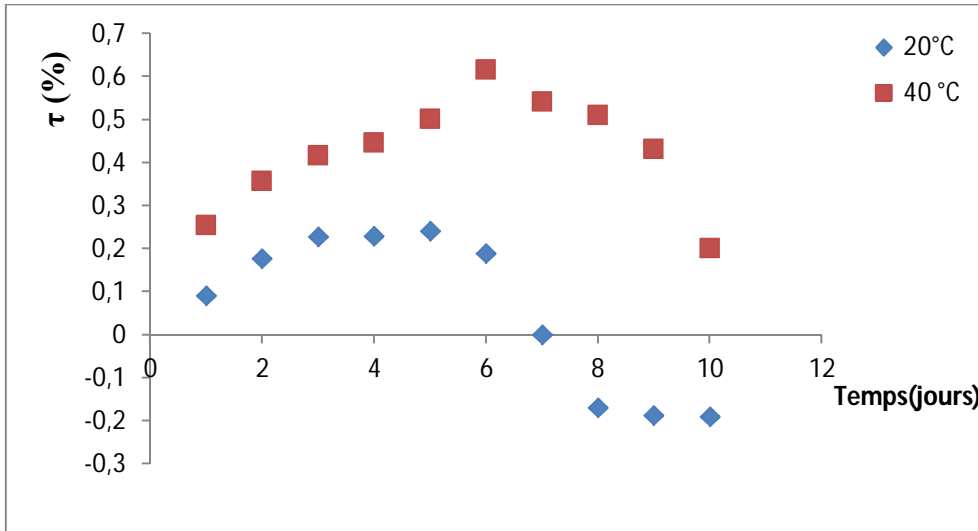


Figure III.7 : Influence de la température sur le taux de variation de masse en contact avec l'huile de tournesol sans prétrempage.

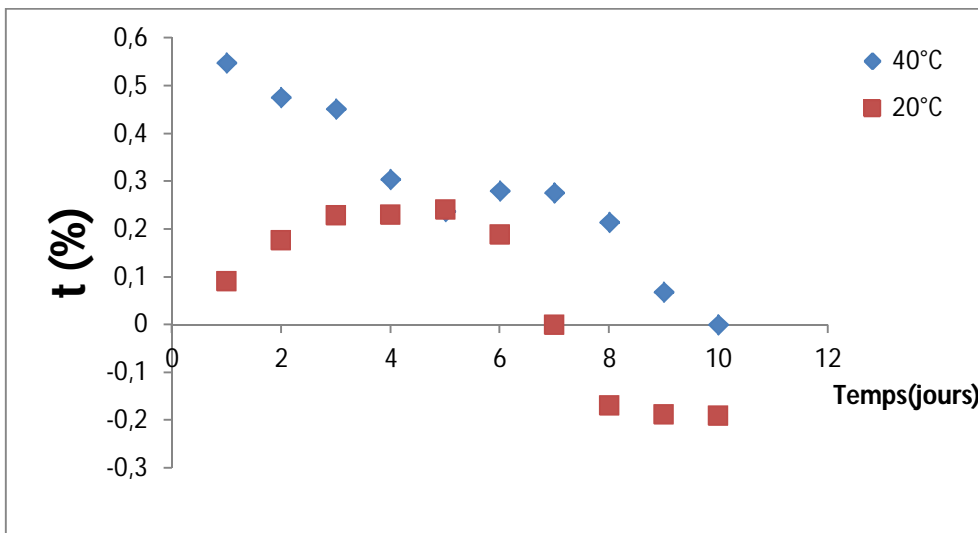


Figure III.8 : Influence de la température sur le taux de variation de masse en contact avec le n-octane sans prétrempage.

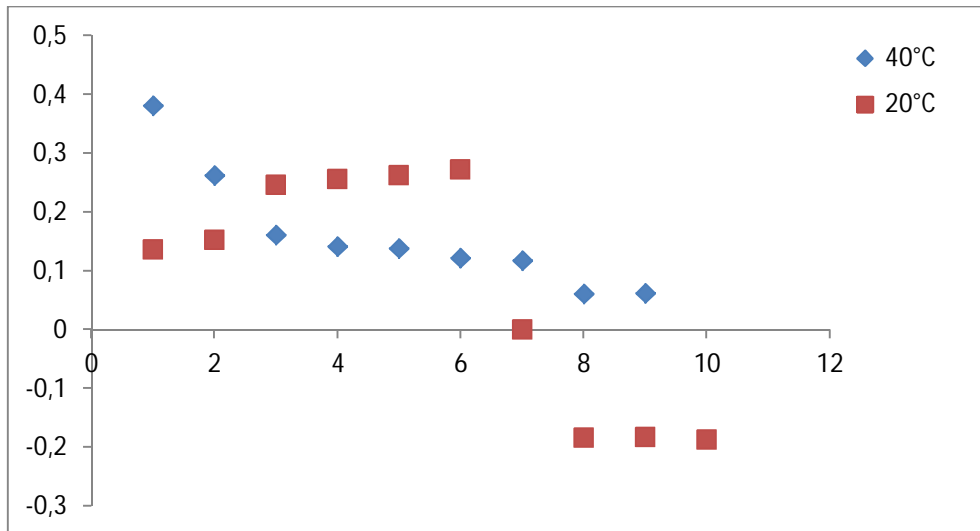


Figure III.9 : Influence de la température sur le taux de variation de masse en contact avec le n-octane avec prétrempage.

La cinétique de diminution dans le cas des essais des pastilles mises en contact avec l’huile de tournesol ou d’augmentation dans le cas des essais des pastilles mises en contact avec ce dernier est remarquable à 40°C comparativement à celle que l’on observe à 20°C.

Cela confirme que la température constitue un facteur important favorisant les phénomènes d’interaction entre les pastilles et le milieu simulateur

III.1.2.3. Effet de la nature du milieu simulateur d’aliment

Les figure III.11 et III.12 représentent l’effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse avec et sans prétrempage à 20 et 40°C pendant 10 jours de contact.

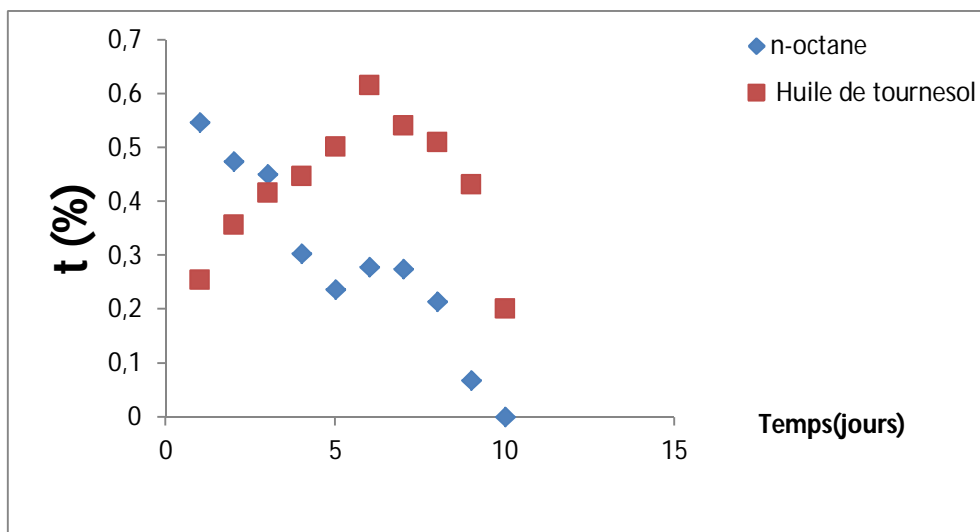


Figure III.10: Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse sans prétrempage à 40°C

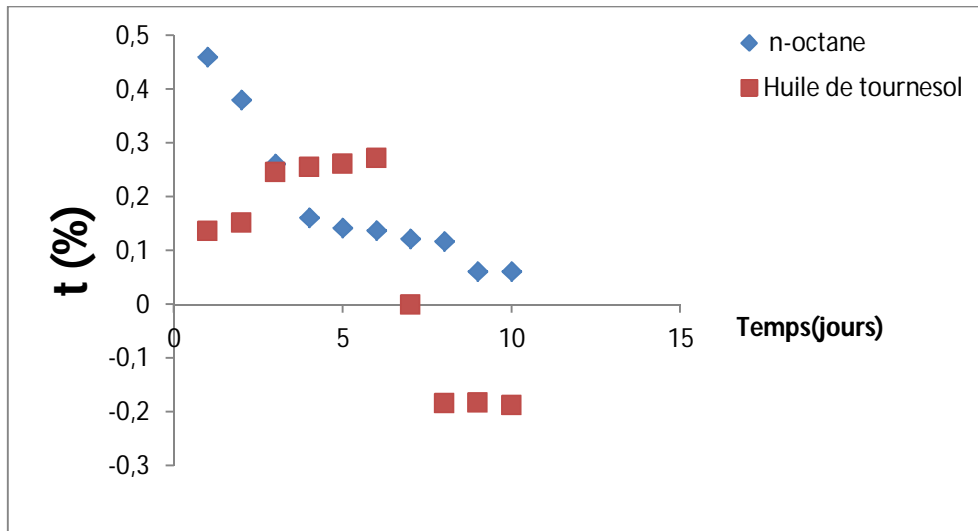


Figure III.11: Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse avec prétrempage à 40°C.

La cinétique de diminution dans le cas des essais des pastilles mises en contact avec l'huile de tournesol et le n-octane ou d'augmentation dans le cas des essais des pastilles mises en contact avec ce dernier est remarquable à 40°C comparativement à celle que l'on observe à 20°C. Cela confirme que la température constitue un facteur important favorisant les phénomènes d'interactions entre les pastilles et les milieux simulateurs considérés.

III.2. Estimation de la migration spécifique basée sur les techniques d'analyse

III.2. 1. Etude de la migration par la spectroscopie infrarouge (IRTF-ATR)

III.2.1.1. Identification du polymère et des additifs utilisés

L'IRTF a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence des produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que présente le spectre de l'échantillon à identifier.

La figure III.5 représente le spectre infrarouge de barquette étudiée. Les tableaux III.2 regroupe les principales bandes caractéristiques de notre échantillon d'après la littérature [35, 36].

Ces spectres permettent d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PP, retrouvés dans les travaux de.[20], ce qui permet de dire que le polypropylène (PP) est le polymère qui rentre dans la composition de la formulation de barquette de beurre.

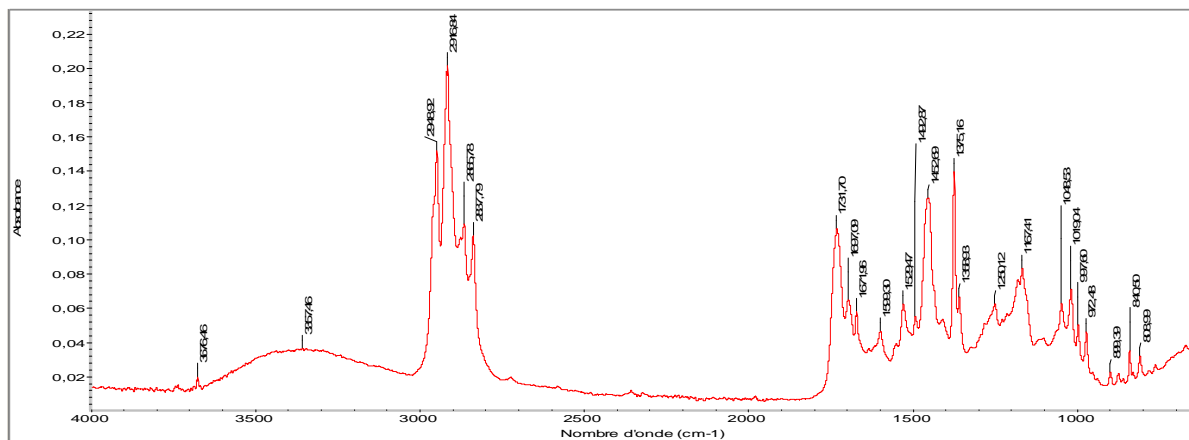


Figure III.12: Spectre IR des pastilles de PP étudiées.

Tableau III .2: Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles étudiées [35,36].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Groupements fonctionnels
3367	Elongation	O-H
2948	Elongation	CH ₂ , —CH ₃ (PP)
2916	Elongation	CH, C=C, —CH ₃ (PP)
2837	Elongation	CH, C=C
1731	Elongation	C=O (ester)
1671	Elongation	C=C
1599	Elongation	C=O
1529	Elongation	C=C
1375	Déformation	CH ₃ -OH
1368	Déformation	OH
1250	Déformation	C-O
1167	Elongation	C-O
997	Déformation	CH=CH ₂
972	Déformation	CH ₂ , =CH,
889	Déformation	CH
800	Déformation	CH

La bande à 972 cm^{-1} est associée au groupe hydroxyle qui est généralement présente dans la structure des antioxydants phénolique .La bande ester localisée aux environs de 1731 ; 1671 et 1599 cm^{-1} déjà observée dans les travaux antérieurs [37]; serait aussi associée à la présence de plastifiant de la famille des phtalates et de stabilisant thermique de la famille des huiles époxydes. Généralement le dioctyleadipate (DOA), le dioctylphtalate (DOP) et l'huile de soja époxydée sont les additifs les plus utilisés [38], on associe aussi la bande à 1529cm^{-1} la présence de stéarate de zinc et/ou du complexe Ca et Zn ainsi de bicarbonate de calcium (CaCO_3).

Quant aux autres bandes observées à 1614 ; $[2837-2948]\text{ cm}^{-1}$ leur présence est associée aux groupes alkyles qui sont généralement présents dans la structure des différents additifs des polymères (plastifiants, antioxydants, stabilisants, colorants, ...).

La bande **-C-O** (bande 1250 et 1167cm^{-1}) indique la présence de la fonction éther qui est présente dans certains constituants de l'emballage, les autres bandes sont dues au PP et autres additifs.

Les informations révélées par le spectre infrarouge des barquettes de beurre sont en concordance avec les bandes caractéristique du PP, ce qui nous permet de dire que le PP est le polymère qui rentre dans la composition de ces pastilles.

III.2.1.2. Etude semi quantitative du phénomène de migration

L'étude des spectres ATR des pastilles de PP mise en contact avec les milieux simulateurs a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs présents dans la formulation du polymère constitutif de ces pastilles. Les figure III.8 et III.9 comportent la superposition des spectres infrarouges des pastilles en PP mise en contact avec l'huile de tournesol et le n-octane au bout de 0 jour (témoin), 2^{ème} jour, 4^{ème}, 6^{ème}, 8^{ème} jour et 10^{ème} jour en absence et en présence de l'agitation à 20 et 40°C.

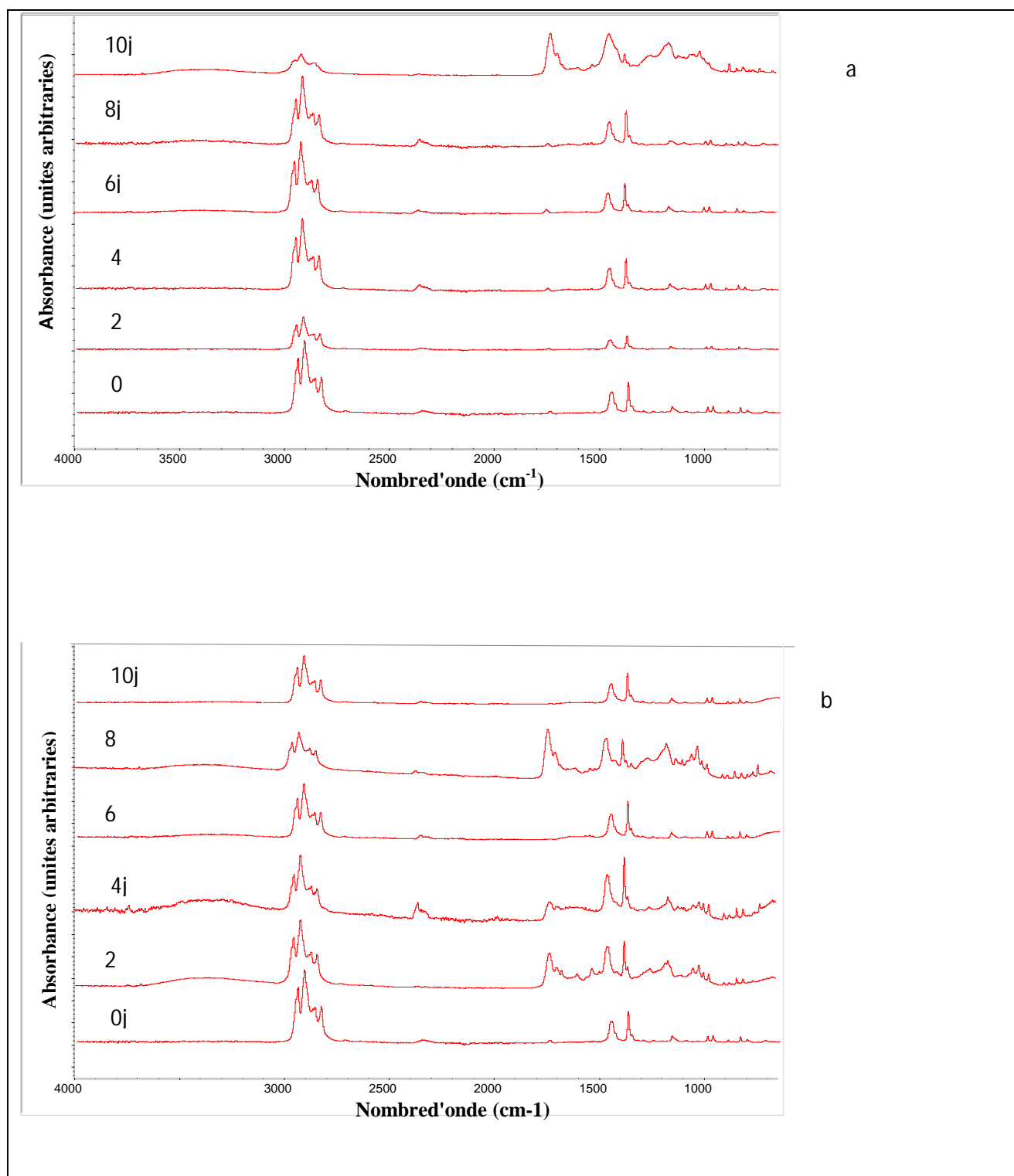


Figure III.13. Superposition des spectres infrarouge des pastilles de PP ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40°C.

a - Sans traitement

b - Avec traitement

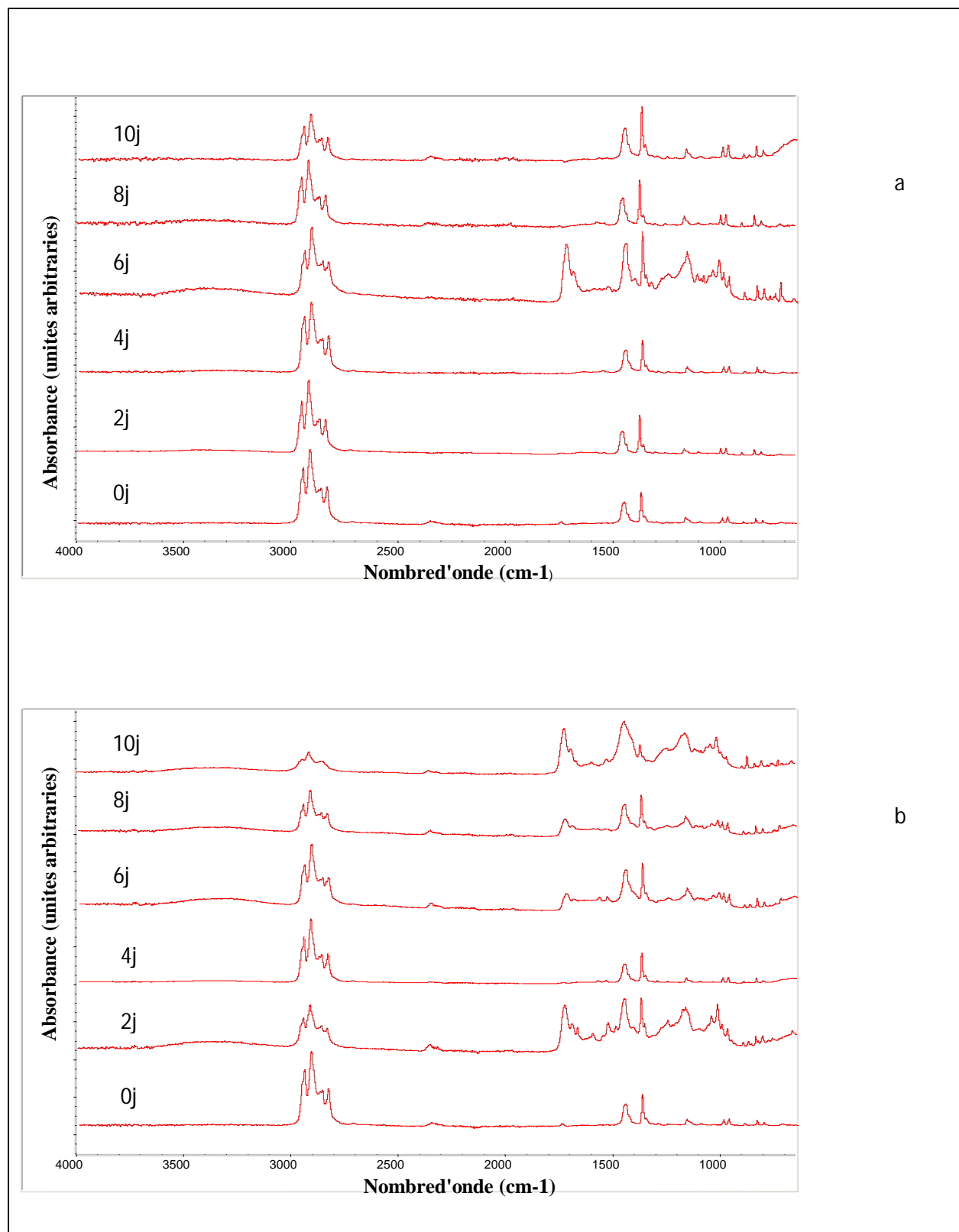


Figure III.14. Superposition des spectres infrarouge des pastilles de PP ayant été en contact avec le n-Octane à 40°C.

a- Sans traitement

b -Avec traitement

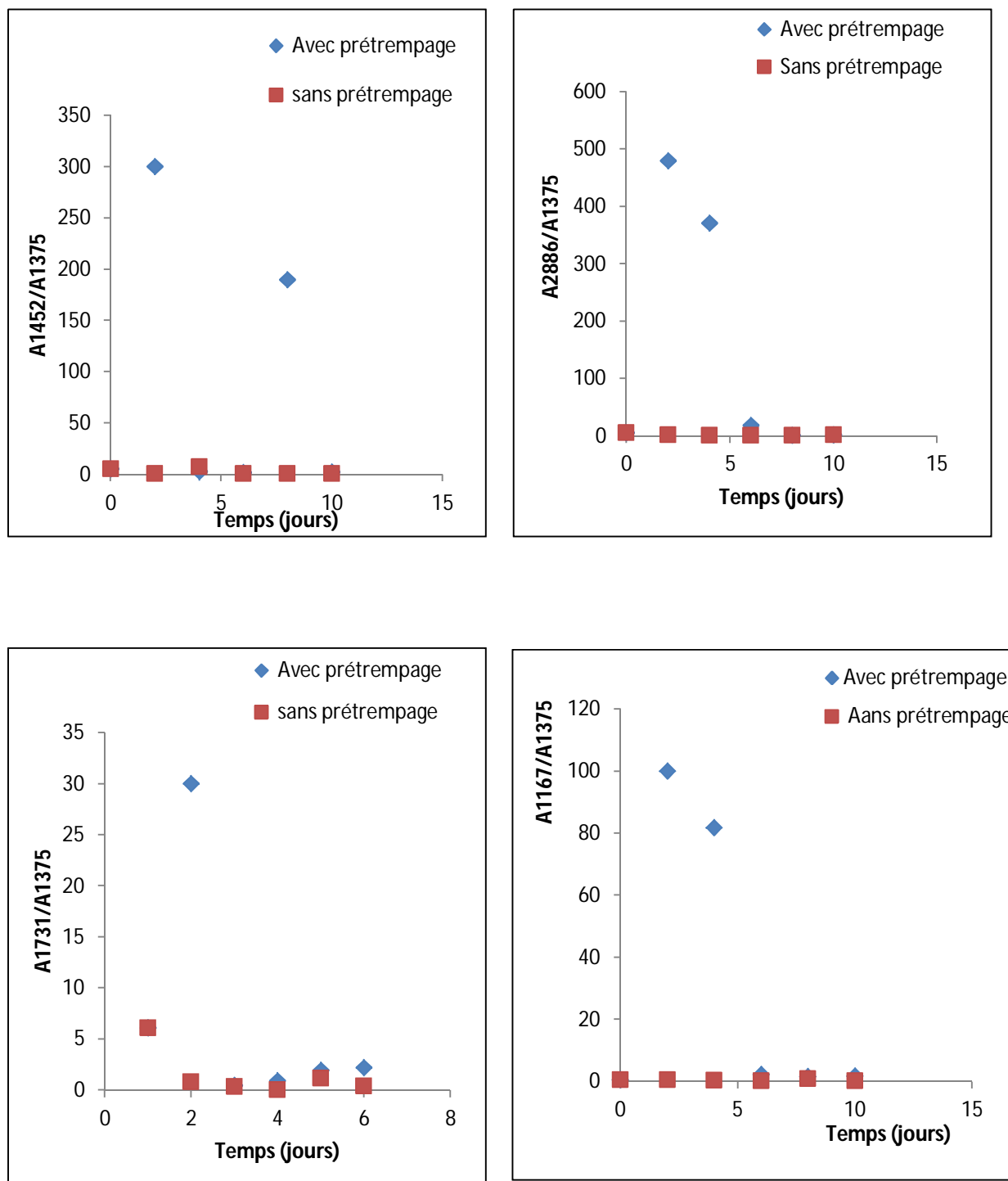


Figure III.15 : Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas de l'huile de tournesol à 40° C.

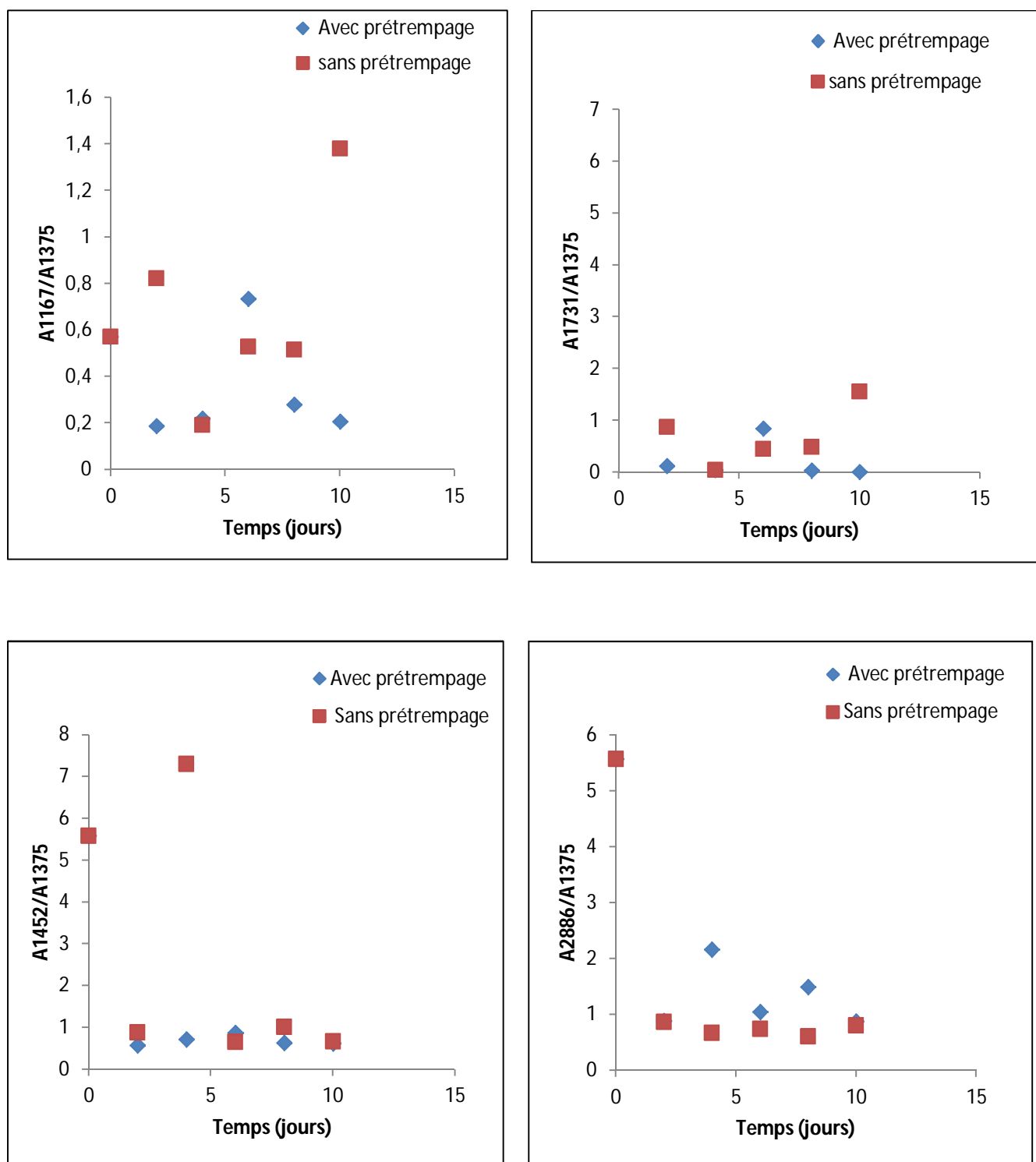


Figure III.16 : Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas de n-octane à 40° C

Selon les résultats regroupant la variation de différents rapport calculés en fonction du temps de contact, une franche décroissance est observée pour les rapports d'absorbances (**A2286/1375 ; A1731/1375 ; A1452/1375 ; A1167/1375**) Donc, on peut dire que de ces rapports correspondent à des additifs présents dans la formulation de barquettes, leur diminution indique la migration d'une certaine quantité de ces additifs vers les milieux simulateurs.

Ainsi les rapports calculés pour les échantillons ayant subi des essais avec traitement sont inférieurs à ceux mesurés pour les essais sans traitement, ce qui indique que le traitement a une efficacité de réduire le phénomène de migration.

III.2.2. Etude de la migration par spectroscopie Raman

L'étude des spectres Raman des pastilles mise en contact avec les milieux simulateurs a été effectuée dans le but d'étudier la composition chimique du polymère ainsi que la structure cristalline et la concentration des molécules dans le polymère constitutif des barquettes de beurre. Les figures III.18 à III.20 comportent la superposition des spectres Raman des pastilles en PP mise en contact avec l'huile de tournesol et le n-octane au bout de 0 jour (témoin), 2^{ème}, 4^{ème}, 6^{ème}, 8^{ème} jour et le 10^{ème} jour en absence et en présence de traitement à 20°C et 40°C respectivement.

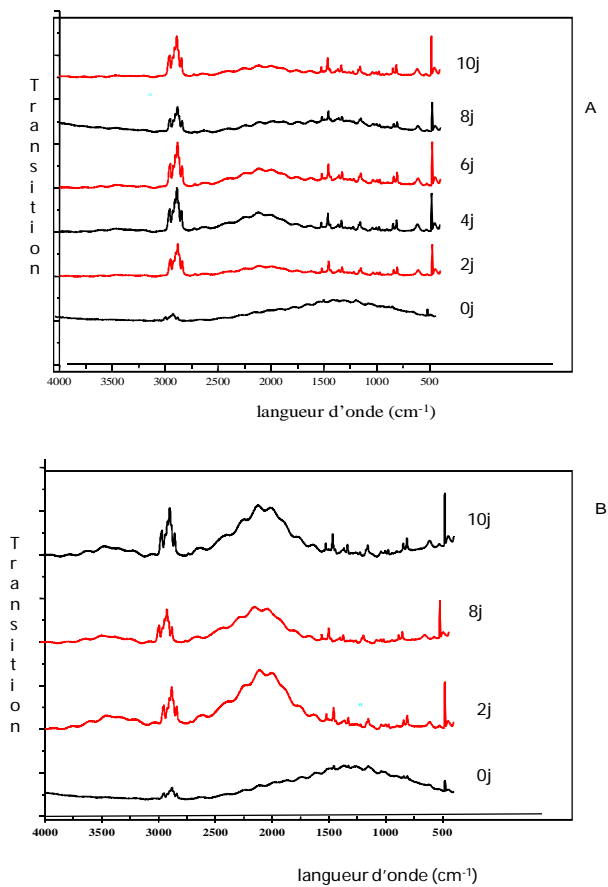


Figure III.17 : Superposition des spectres Raman des pastilles de PP ayant été en contact avec l’huile de tournesol à 20°C

A-sans traitement

B-avec traitement

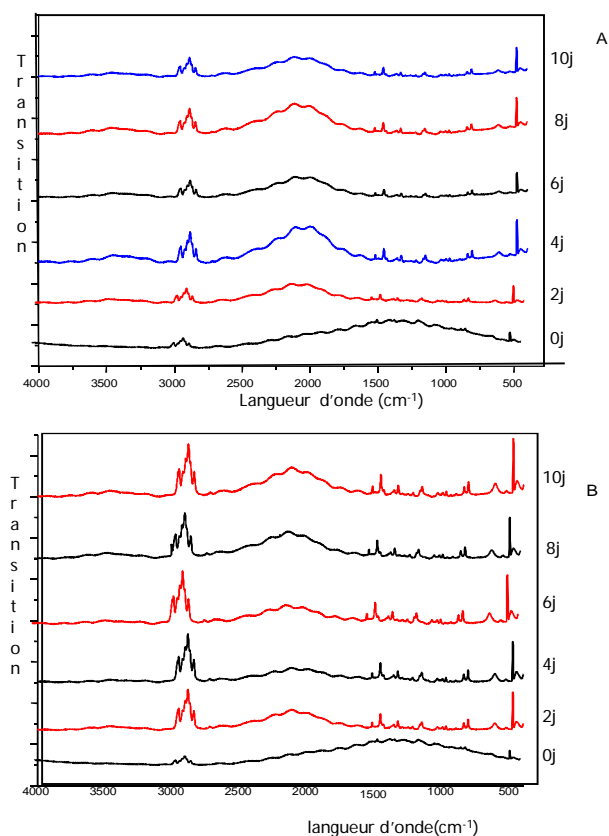


Figure III.18 : Superposition des spectres Raman des pastilles de PP ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40°C

A-sans traitement

B-avec traitement

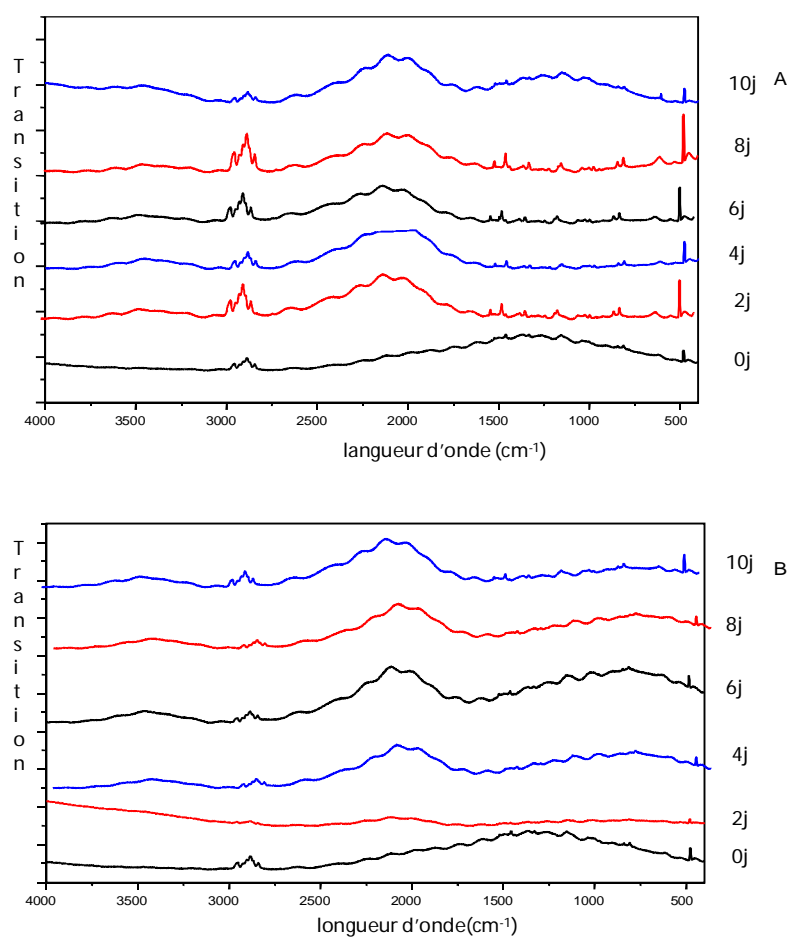


Figure III.19 : Superposition des spectres Raman des pastilles de PP ayant été en contact avec le n-octane à 40°C

A- sans traitement

B- avec traitement

L'examen préliminaire des spectres Raman de la pastille témoin et celles ayant été subis les essais de migration révèlent des spectres quasi-identiques. De plus, tous les spectres montrent des pics très intense, ce qui est cohérent avec l'observation réalisée par l'IRTF. Par ailleurs, la présence totale des pics caractéristiques dans nos échantillons indique que la structure de notre barquette de beurre est semi cristalline.

III.2.3. Etude de migration par le spectrophotomètre à flamme

Le spectrophotomètre à flamme a été appliqué pour la détermination de la teneur en éléments métalliques (Ca, K) dosés dans les barquettes de beurre (tableau III.3).

Tableau III.3 : Teneurs des éléments métalliques (mg/L) dans les pastilles ayant été en contact avec le n-octane à 20°C et 40°C avec traitement et sans traitement.

temps	n-octane à 20° C				n-octane à 40° C			
	Avec traitement		Sans traitement		Avec traitement		Sans traitement	
Teneurs	[Ca]	[k]	[Ca]	[k]	[Ca]	[k]	[Ca]	[k]
0	35	32	35	32	35	32	35	32
2	2,25	1,25	6,5	2	2,75	1,5	2,5	1,25
4	2,5	1,5	5,5	1,5	3	1,75	2,25	1,25
6	3,5	1,75	1,75	2	1	1,75	0,5	2
8	4,75	1,5	8	2	2,75	2	1,5	1,75
10	0,75	3	0,5	1,75	2,75	1	2,75	2,75

Tableau III.4 : Teneurs des éléments métalliques dans les pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 20°C et 40°C avec traitement et sans traitement

	Huile de tournesol à 20°C				Huile de tournesol à 40°C			
	Avec traitement		Sans traitement		Avec traitement		Sans traitement	
	[Ca]	[k]	[Ca]	[k]	[Ca]	[k]	[Ca]	[k]
0	35	32	35	32	35	32	35	32
2	4,75	4,5	1,75	1,25	1,5	3,25	5,5	2,25
4	4,5	1,5	3,5	2,75	21,5	1,5	1,5	2,5
6	16,75	12,5	14,75	2	15,75	2,25	15,25	21,5
8	16,75	3	6	2,25	17	1,5	6	2,25
10	17,5	3	7,5	2,25	16,75	2,25	2,25	2

Les résultats obtenus dans les tableaux III.3 et III.4, démontrent la présence du potassium et du calcium déjà dosés dans les pastilles de PP. La présence de ces éléments serait liée aux additifs présents dans la formulation ou aux résidus de la polymérisation du PP (catalyseur).

De plus, on note qu'une diminution des teneurs résiduelles en fonction du temps de contact dans le cas des deux éléments dosés. Cette diminution ne peut être expliquée que par le phénomène de migration d'une certaine quantité d'additifs ou de résidus de polymérisation contenant ces éléments métalliques vers les deux milieux simulateurs.

En comparant les résultats des deux tableaux, il ressort qu'il existe une influence de la nature du milieu simulateur et traitement, ainsi que la température sur le phénomène migratoire. La comparaison des résultats montrent que la teneur en éléments métalliques dans les pastilles conditionnées à 40°C avec traitement sont relativement plus élevées que celles relatives aux pastilles conditionnées à 20°C sans traitement ce qui s'explique par le fait que la température augmente la mobilité des molécules, des additifs et favorise le phénomène de migration.

Il est à noter que les valeurs trouvées dans le polymère des pastilles ayant contenu l'huile de tournesol sont supérieures comparativement à celles trouvées dans le n-octane, on note que l'affinité du milieu influence le phénomène de migration.

III.2.4. Application de la CG/SM à l'étude de la migration spécifique

Afin d'identifier les différents additifs rentrant dans la composition de la formulation des barquette de beurre ayant été utilisées pour les essais de migration, nous avons procédé à l'analyse de la pastille témoin et celles ayant subi des essais de migration dans les deux milieux simulateurs huile de tournesol et le n-octane en absence et en présence d'une agitation contenue et à deux températures différentes de 20 et 40°C avec et sans prétrempage, en utilisant la méthode d'extraction par le chloroforme. A noter que la technique de l'étalon interne a été utilisée dans cette étude.

A noter que les conditions opératoires optimales pour l'analyse des additifs considérés (DOP et/DOA) en nous basant sur la mesure des temps de rétention pour augmenter la sensibilité et la spécificité du système chromatographique choisi ont été déterminé par **Boussoum (2016)**. La technique de l'étalon mixte a été utilisée pour l'analyse du DOP et/DOA. Le dosage de plastifiant dans les deux milieux simulateurs est réalisé par la CG/MS en mesurant sur chacun des chromatogrammes obtenus la surface du pic standard de l'étalon. Une courbe d'étalonnage a été établie, en portant sur l'axe des Y les surfaces du pic standard du DOP

($m/z = 149$ et $t_r = 23,77$) et sur l'axe des X les différentes concentrations du DOP. La figure III.20, représente, respectivement, le chromatogramme de l'étalon interne du DOP et la fragmentation du pic standard ($m/z = 149$).

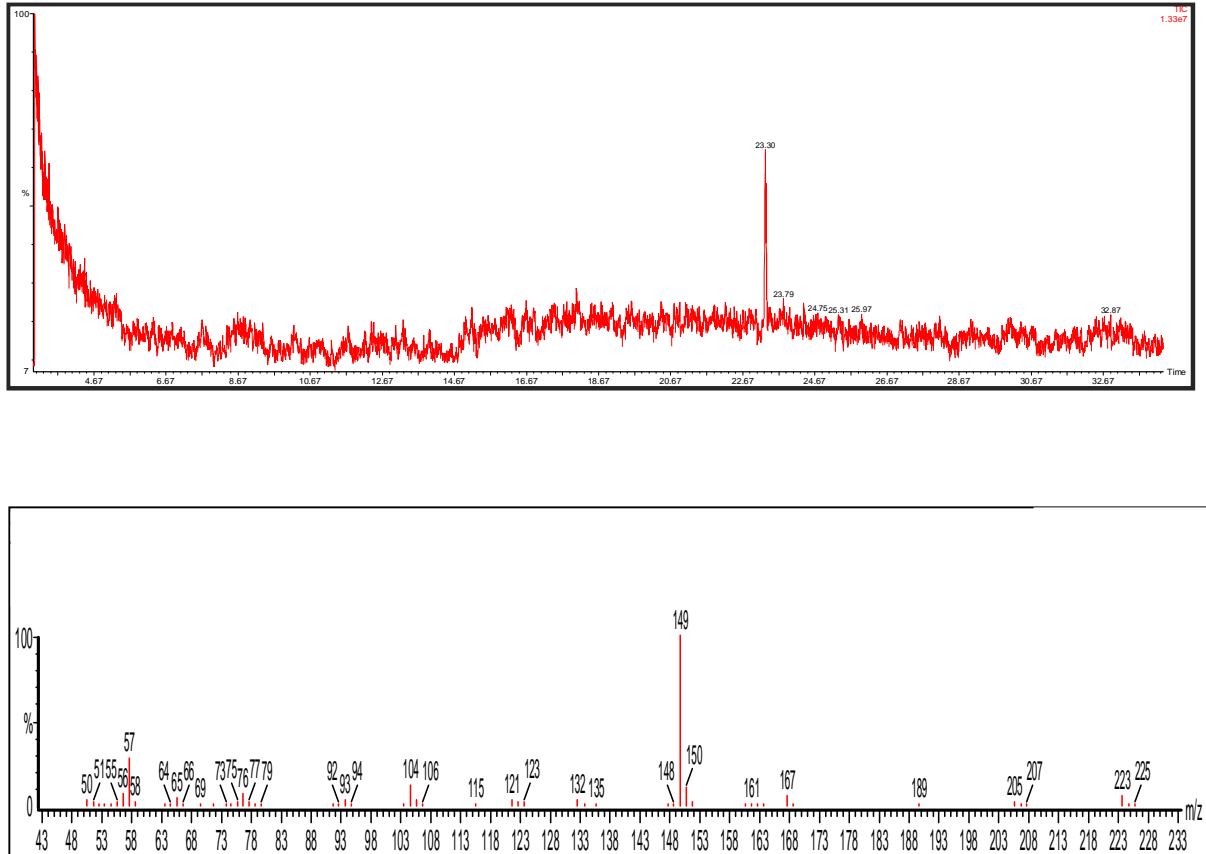


Figure III.20 : Chromatogramme et la fragmentation de l'étalon interne du DOP.

A partir des chromatogrammes de l'extrait de la pastille témoin et de l'étalon interne du DOP analysés par la CG/SM dans les mêmes conditions opératoires, il peut être noté que le pic ayant le rapport m/z égal à 149 avec $t_r = 22.23$ min, a pratiquement le même temps de rétention du DOP ($t_r = 23.30$ min), ce qui prouve que le plastifiant utilisé dans la fabrication de barquettes de beurre est le dioctyle phtalates. A travers ces spectres, il peut être confirmé que le plastifiant rentrant dans la composition de la formulation est le DOP.

Afin d'évaluer la quantité de plastifiant (DOP) dans les pastilles de PP té subi les essais de migration à 20 et 40 °C avec et sans prétrempage da technique d'étalonnage interne a été utilisée. La technique de l'étalonnage interne est basée sur l'introduction initiale d'un mélange de l'étalon interne mixte et du DOP avec différentes concentrations. La figure III.20 représentent, respectivement, les chromatogrammes de différents échantillons analysés et leurs fragmentations correspondantes.

Conclusion

Les phénomènes de transfert de masse aux interfaces emballage-aliment contribuent fortement aux propriétés de barrière et de sélectivité des emballages, ainsi qu'à la sécurité des aliments emballés. La migration des additifs, liée au contact des emballages en plastiques, donne lieu à des fractions très diverses qui peuvent affecter les propriétés mécaniques du polymère ainsi que la nature du milieu au contact.

Dans ce contexte, le présent travail avait pour objectif de développer une approche visant à réduire les interactions contenu-contenant basée sur le prétrempage dans l'heptane. Pour se faire, des essais de migration ont été portés sur les barquettes de beurre en contact avec deux milieux simulateurs (huile de tournesol et n-octane) à deux températures de 20 et 40°C en agitation contenue.

Cette étude a requis l'utilisation de différentes techniques d'analyse, à savoir, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF-ATR), spectroscopie Raman et la chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). De plus, une estimation de migration globale basée sur la détermination des taux d'humidité et de masse a été effectuée.

L'ensemble des résultats obtenus permet de formuler les conclusions suivantes :

Le travail ainsi réalisé nous a permis de confirmer que le phénomène de migration a eu lieu à partir des barquettes de beurre, vers le liquide simulateur, de plus, il a montré l'influence de certains paramètres tels que : la nature du milieu simulateur, la température et le traitement.

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre que la migration dépend de la nature du milieu simulateur. En effet, dans le cas du milieu simulateur gras il y a migration des additifs vers ce milieu, alors que, dans le cas du milieu simulateur aqueux, c'est la pénétration du liquide qui l'emporte. Les valeurs des migrations globales trouvées sont toutes inférieures à la norme acceptée pour les emballages alimentaires usuels qui est 10 mg/dm^2 de matériau, donc la contamination de l'alimenta est improbable.

L'application de la spectroscopie IRTF-ATR a permis d'identifier le PP comme étant le polymère constitutif de ces barquettes. Le suivi de la variation des bandes caractéristiques de ces additifs en fonction du temps de contact entre les pastilles et les milieux simulateurs considérés a montré qu'un phénomène de migration de ces additifs a eu lieu. Les variations des rapports d'absorbance en fonction de temps de contact, ont montré qu'une certaine quantité d'additifs a migré vers le milieu simulateur.

Conclusion

Les résultats obtenus par le Raman basé sur la variation des taux de migration spécifique en fonction de temps de contact ont montré qu'il y a eu diffusion du milieu simulateurs vers les pastilles principalement dans la région amorphe du polymère qui est due à la perméabilité de cette dernière.

A travers les résultats obtenus par le spectrophotomètre à flamme, nous pouvons conclure que le phénomène de migration observé est plus important dans le milieu simulateur gras. Cela confirme les résultats obtenus lors du suivi de la variation de masse des pastilles.

L'analyse par CG/SM, a permis :

- D'obtenir les chromatogrammes du DOP, du témoin et des pastilles ayant subi des essais de migration dans les milieux simulateurs utilisés.
- La quantité de DOP migrée dans le cas des pastilles ayant subi des essais de migration dans l'huile est plus importante que celle déterminée dans le n-octane.

Globalement, la présente étude a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les échantillons des formulations considérées et les milieux simulateurs, mais aussi de montrer l'efficacité de l'approche étudiée.

Comme perspectives à notre travail, il serait intéressant, de développer d'autres approches synergique expérimentale-numérique pour la caractérisation et la modélisation du comportement mécanique des emballages polymères soumis au phénomène de transfert de masse, ainsi que des méthodologies qui pourront être élargies à l'étude du comportement de différents couples emballages/produits. Elles pourront notamment servir comme outil d'aide à la conception et au dimensionnement des emballages.

Résumé

Le présent travail avait pour objectif de développer une approche visant à réduire les interactions contenu-contenant basée sur le prétrempage dans l'heptane. Pour se faire, des essais de migration ont été portés sur les barquettes de beurre en contact avec deux milieux simulateurs (huile de tournesol et n-octane) à deux températures de 20 et 40°C en agitation contenue.

Cette étude a requis l'utilisation de différentes techniques d'analyse, à savoir, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF-ATR), spectroscopie Raman et la chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). De plus, une estimation de migration globale basée sur la détermination des taux d'humidité et de masse a été effectuée.

Le travail ainsi réalisé nous a permis de confirmer que le phénomène de migration a eu lieu.

Mots clés : PP, migration, prétrempage, huile de tournesol, n-octane, ATR, CG/SM, Raman

Summary

The objective of this work was to develop an approach to reduce content-container interactions based on pre-soaking in heptane. To do this, migration tests were carried out on butter trays in contact with two simulating media (sunflower oil and n-octane) at two temperatures of 20 and 40°C in contained agitation.

This study required the use of different analytical techniques, namely, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR), Raman Spectroscopy and Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry (GC/MS). In addition, an overall migration estimate based on moisture and mass determination was performed.

This work has enabled us to confirm that the migration phenomenon has taken place.

Keywords: PP, migration, pre-soaking, sunflower oil, n-octane, ATR, GC/MS, Raman

ملخص

يهدف العمل الحالي إلى تطوير منهجية تقليل التفاعلات المحتوى على المحتوي على أساس ما قبل النقع في هيبنتان. للقيام بذلك، أجريت اختبارات الهجرة على صواني الزبدة التي تتلامس مع وسيطين محاكين (زيت عباد الشمس و ن-أوكتان) عند درجتي حرارة 20 و 40 درجة مئوية مع التقليب المتضمن

تطلبت هذه الدراسة استخدام تقنيات تحليلية مختلفة، ألا وهي التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من (IRTF-ATR) مطيافية رامان، مطياف الكتلة الكروماتوجرافي للغاز (CG/SM)

بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء تقدير شامل للهجرة بناءً على تحديد مستويات الرطوبة والكتلة.

وقد سمح لنا العمل المنجز بهذه الطريقة بتأكيد حدوث ظاهرة الهجرة

الكلمات المفتاحية، رامان CG / SM ، ATR ، n-octane ، الترحيل ، النقع المسبق ، زيت عباد الشمس ، PP