

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par : **MOULOUD Aïcha** et **BOUZEMBOUA Melaaz**

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés

Option : génie alimentaire

Thème

*Etude de la stabilité de matériaux d'emballage
(polymère et métallique) en contact avec des
simulants alimentaires*

Devant le jury composé de :

Dr. ALLIOUANE N.

Présidente

Dr. KACHBI A.

Examineur

Pr. REZGUI F.

Promoteur

Pr. SENHADJI O.

Promoteur

Promotion 2017/2018

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des procédés membranaires et des techniques de séparation et de récupération de l'Université de A. Mira de Bejaia

Tout d'abord, nous tenons à remercier DIEU le tout puissant de nous avoir accordé santé et courage pour accomplir ce travail.

Nous remercions très sincèrement madame ALLIOUANE Nabila, maître de conférences à l'université de Béjaia, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance, et monsieur KACHBI, maître de conférences de la même université, qui a accepté de juger ce travail en tant qu'examinateur.

Nous remercions chaleureusement notre promotrice, Professeur SENHADJI Ounissa, pour sa démarche et son exigence scientifique qui nous ont permis de prendre de bonnes leçons pour la suite de notre parcours. Elle a été la garante des orientations de ce travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à notre Co-encadreur, Mr REZGUI Farouk, professeur à l'université de l'Université A.Mira Bejaia pour son intérêt, sa motivation, ses conseils et sa confiance qui ont été une grande source d'appui, de motivation et d'encouragement pour mener à bien ce travail.

Nous remercions également l'équipe du laboratoire LPMTRS, en particulier Mme MOKHTARI F. et Mme BENAMOR K., pour leur aide précieuse.



DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à
mes chers parents qui m'ont
aidée, soutenue, encouragée et
conseillée. Ils ont toujours été ma
source d'inspiration.*

*À mes chers frères :
Abderrahmane, Abderrahim,
Abdelhakim et à ma sœur
Saadia.*

*À mes chers oncles qui m'ont
soutenue tout au long de mes
études.*

*À toutes mes ami(e)s et à tous
ceux et celles qui me sont chers.*

Aïcha



DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à
mes chers parents qui m'ont
aidée, soutenue, encouragée et
conseillée. Ils ont toujours été ma
source d'inspiration.*

*À ma chère sœur Houria, à mes
chers frères, Salem, Fateh,
Tacfarinas, Malek*

*Mes chers neveux, Tíkínas, Sífax,
Ghílas, Wassím, mes chères
nièces, Imane, Malak, Céline,
Aída*

*Mes chères belles sœurs, Taous,
Salima, Sabrina, Katia*

*A mes chers ami(e)s et la
promotion de génie alimentaire*

*À toute la famille
BOUZEMBOUA et BENCHIKH.*

Sommaire

Table de matière

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviation	
Introduction générale.....	1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Généralité sur les emballages alimentaires

I.1 Introduction.....	3
I.2 Historique	3
I.3 Définition.....	5
I.4 Les différents niveaux d'emballages	5
I.4.1. L'emballage primaire ou emballage de vente	5
I.4.2. L'emballage secondaire ou emballage de groupage.....	5
I.4.3. L'emballage tertiaire ou « packaging logistique »	5
I.5 Les sept fonctions principales de l'emballage	6
I.6 La classification des emballages par matériaux.....	7
I.7 L'emballage métallique.....	8
I.7.1 Métaux et alliages utilisés pour l'emballage alimentaire	8
I.7.1.1 Aluminium.....	8
I.7.1.2 Acier.....	9
I.7.1.3 Étain	10
I.7.2 L'intérêt de revêtement d'emballage métallique	10
I.7.2.1 Revêtements internes (contact alimentaire).....	10
I.7.2.2 Revêtements externes (sans contact avec les aliments)	10
I.7.3 Exigences de la FDA pour les laqués en contact direct avec les aliments	10
I.7.4 Interactions entre la boîte et son contenu.....	10
I.7.5 Les avantages des emballages métalliques	11
I.8 Les emballages plastiques	11
I.8.1. Définition	11
I.8.2. Types de plastiques utilisés dans les emballages alimentaires	11

I.8.3 les polyoléfinés	13
I.8.4 polyéthylène (PE).....	14
I.8.4.1. Les différents types de polyéthylène.....	14
I.8.4.2. Les propriétés du polyéthylène PE	15
I.8.5 Le polypropylène PP	16
I.8.5.1 Structure de polypropylènes.....	16
I.8.5.2 Propriété de polypropylène PP	18
I.9 Comportement thermique des polymères	18
I.10Le choix de l’emballage	19
I. 11 Innocuité et inertie de l’emballage	19

CHAPITRE II : Les interactions contenant/contenu

II.1. introduction.....	20
II.2. La migration.....	21
II.2.1. Les Types de migration.....	21
II.3 Quelles sont les substances susceptibles de migrer ?.....	21
II.4 Les colorants	23
II.4.1 Les principales classes de colorants.....	24
II.4.2 Méthode de coloration.....	25
II.4.3 Migration de la matière colorante	25
II.5 Les facteurs influençant sur la migration	26
II.5.1 La nature du matériau d’emballage	26
II.5.2 Les conditions de contact et de conservation	26
II.5.3 La nature de l’aliment emballé	27
II.6 Conséquences des transferts de masse	27
II.6.1. Conséquences sur les produits emballés	27
II.6.2. Conséquences sur les matériaux polymères	27
II.6.2.1. La plastification et le gonflement	27
II.6.2.2. La migration d’adjuvants	28
II.7 La réglementation dans les emballages.....	29
II.7.1 les limites de migration.....	30
II.7.2 Evaluation de la migration	31
II.7.2.1. Les tests de migration.....	31
II.7.2.2. Les tests de substitution.....	33

CHAPITRE III : Mise en œuvre expérimentale

Partie I : Stabilité de polyéthylène et polypropylène destiné aux emballages alimentaires

III.1. Matériaux utilisés	36
III.1.1 Le Polypropylène	36
III.1.2 Les colorants	36
III.1.3 Les simulants	37
III.2 Procédures expérimentales	38
III.2.1 L'extrusion	38
III.2.1.1 Préparation des formulations	39
III.2.2 Préparation des films	39
III.2.3 Étude préliminaire du phénomène de la migration	40
III.3 Les principales techniques de caractérisation	41
III.3.1 La spectroscopie UV-Vis	41
III.3.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR)	43
III.3.3 Analyse par DRX	44
III.3.4 Analyse par l'ICP	47
III.3.5 Analyse thermogravimétrique ATG	48
III.4 Étude du phénomène de migration	49
III.4.1 Simulant aqueux	50
III.4.2 Simulant gras	50

Partie II : Évaluation de la qualité des boîtes métalliques d'ananas

III.5 Matériaux utilisés	52
III.6 Procédure expérimentale	53

Chapitre IV : Résultats et discussions

1^{er} partie : emballage polymères

IV.1 Étude préliminaire de phénomène de migration	55
IV.1.1 Simulant aqueux	55
IV.1.2 Simulant gras (l'huile)	60
IV.2 Résultats de l'ICP	70
IV. 3 Diffraction des rayons X DRX	74
IV. 4 Analyse thermogravimétrie ATG	76

2ème partie : emballage métallique

IV.5	Résultat d'ICP	79
	Conclusion	82
	Références bibliographiques	84
	Annexe	90

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Catégorie d’emballage	6
Figure I.2: Le pourcentage de part de marché des différents matériaux d'emballage utilisés dans les emballages entre 2003 et 2010.....	8
Figure I.3: Structure chimique d’oléfines.....	13
Figure I.4: Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène	14
Figure I.5: Classement des polyéthylènes selon leurs densités et poids moléculaires.....	15
Figure I.6: Principe de la polymérisation Ziegler Natta.....	16
Figure I.6: Schéma de la configuration isotactique du polypropylène.....	17
Figure I.7: Schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène	17
Figure I.8: Schéma de la configuration atactique du polypropylène	17
Figure I.9: Variation du module d’élasticité d’un polymère amorphe en fonction de la température	18

Chapitre II

Figure II.1: Phénomènes de transport de matière au travers d’un film.....	20
Figure II.2: Processus de migration des additifs de l'emballage vers l'aliment	21
Figure II.3 : Schématisation des phénomènes de transfert de masse.....	28
Figure II.4 : Schématisation des différents mécanismes de perte d’adjuvants.	29

Chapitre III

Figure III.1 : Les quatre colorants utilisés.	37
Figure III.2: l’extrudeuse DSM Xplore Netherlands.	38
Figure III.3: une presse manuelle de marque POLYLAB	40

Liste des figures

Figure III.4 : Les films obtenus à partir des formulations préparées à base de PP vierge et PEBDL coloré	40
Figure III.5 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau	42
Figure III.6 : spectrophotomètre UV-visible de marque Thermo SCIETIFIC.....	42
Figure III.7 : Spectromètre à transformée de Fourier de marque Affinity-1 SHIMADZU ...	43
Figure III.8: Spectrophotomètre type Agilent Technologies Cary 630 FTIR	44
Figure III.9: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X	45
Figure III.10: Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires ..	46
Figure III.11 : le diffractomètre X'Pert Pro PANalytical	46
Figure III.12 : Appareil Spectromètre ICP de marque Thermo SCIENTIC	48
Figure III.13 : la thermogravimétrie LINSEIS STA PT 1600.....	49
Figure IV.14 : photo du micromètre Schut.....	50
Figure III.15 : Organigramme présentant les différentes étapes de la mise en œuvre expérimentale	51
Figure III.16 : Boite de conservation d'ananas de marque GOLDEN SMILE	52
Figure III.17 : Les cendres obtenues après calcination.....	53

Chapitre IV

Figure IV.1 : Les spectres d'absorbance UV-Visible des simulant aqueux après contact avec les différentes formulations à 6°C. (a) : fomulation1, (b) :fomulation2, (c) fomulation3, (d):fomulation4.....	56
Figure IV.2: Les spectres d'absorbance UV-Visible des simulant aqueux après contact avec les différentes formulations à T ambiante. (a) : fomulation1, (b) :fomulation2, (c) fomulation3, (d):fomulation4.	57
Figure IV.3: Les spectres d'absorbance UV-Visible des simulant aqueux après contact avec les différentes formulations à 50°C. (a) : fomulation1, (b) :fomulation2, (c) fomulation3, (d):fomulation4.....	58
Figure IV.4: Les spectres d'absorbance UV-Vis des simulant aqueux en contact avec les films polymères à T ambiante. (a) : fomulation1, (b) :fomulation2, (c) fomulation3, (d):fomulation4.....	59

Liste des figures

Figure IV.5 : Spectre IR de l'huile de tournesol avant et après contact avec le film1	61
Figure IV.6 : Spectre IR de l'huile de tournesol avant et après contact avec le film2.....	62
Figure IV.7 : Spectre IR de l'huile de tournesol avant et après contact avec le film3.....	63
Figure IV.8 : Spectre IR de l'huile de tournesol avant et après contact avec le film4.....	64
Figure IV.9 : Spectre IR de l'huile de tournesol après contact avec les formulations pendant 67jours	65
Figure IV.10 : Le spectre IR de Film1 avant et après contact avec les deux simulant.....	66
Figure IV.11 : Le spectre IR de Film2 avant et après contact avec les deux simulant	67
Figure IV.12 : Le spectre IR de Film3 avant et après contact avec les deux simulant.....	68
Figure IV.13 : Le spectre IR de Film4 avant et après contact avec les deux simulant	69
Figure IV.14: diffractogramme DRX du colorant1.....	74
Figure IV.15: diffractogramme DRX du colorant2.....	75
Figure IV.16: Diffractogramme DRX du colorant3.....	75
Figure IV.17: Diffractogramme DRX du colorant4.....	76
Figure IV.18: Evolution de la perte de masse en fonction de la température pour les formulation1, 3 et 4.	77
Figure IV.19: Les courbes DTG des 3 formulations (1 ,3 et 4).....	78

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Repères de l'histoire de l'emballage alimentaire4

Tableau I.2: Les différents polymères utilisés dans l'emballage et leurs applications les plus courantes.12

Chapitre II

Tableau II.1: Quelques additifs incorporés dans le polymère23

Tableau II.2 : Les pigments inorganiques.24

Tableau II.3: Quelque pigment organique utilisé avec les polymères.25

Tableau II.4: Critères de pureté de pigments et colorants.....26

Tableau II.5: Les types d'aliments et leur simulateur pour les tests de migration.31

Tableau II.6: Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires.32

Tableau II.7 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires.....33

Tableau II.8: Exemples de conditions de tests de substitution avec l'isooctane et l'éthanol. 34

Chapitre III

Tableau III.1 : Les caractéristiques de polypropylène PP 506P.....36

Tableau III.2: Les caractéristiques des différents colorants.....37

Tableau III.3: La notation et la composition adoptée pour chaque formulation39

Tableau III.4 : Quantité de simulant aqueux et l'épaisseur de film mis en contact50

Tableau III.5 : Quantité de simulant gras et l'épaisseur de film mis en contact50

Tableau III.6 : Notation adoptée pour chaque boîte de conservation d'ananas53

Tableau III.7 : Le pH de sérum contenu dans chaque boîte.....54

Chapitre IV

Tableau IV.1: Résultat de la calcination des colorants70

Tableau IV.2 : La teneur en métaux présent dans les quatre colorants.....71

Tableau IV.3 : Critères de pureté de pigments et colorants72

Tableau IV.4 : Pourcentage massique de quelques métaux présents dans chaque colorant...72

Tableau IV.5 : Teneur de quelque élément métallique présent dans une eau mis en contact avec des différentes formulations.....73

Tableau IV.6 : Résultats d'analyse thermique.....78

Liste des tableaux

Tableau IV.7 : Teneur des éléments métallique présent dans l'eau mise en contact avec la boîte	79
Tableau IV.8 : Teneur des éléments métalliques présents dans le sirop.....	80
Tableau IV.9 : représente la teneur en élément métallique présent dans les tranches d'ananas	80
Tableau IV.10 : La teneur des pH dans les sirops des différentes boîtes.....	81

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Abréviation

aPP	Polypropylène atactique
cP	centipoise
CSAH	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
DJT	dose journalière tolérable
ECCS	acier électrolytique à base de chrome
ETP	Fer blanc électrolytique
FDA	administration américaine des denrées alimentaires et des médicaments
iPP	Polypropylène isotactique
LMG	limite de migration globale
LMS	limite de migration spécifique
MG	migration globale
MS	migration spécifique
PA	polyamide
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène à basse densité
PEBDL	Polyéthylène à basse densité linéaire
PEHD	Polyéthylène à haute densité
PEMD	Polyéthylène à moyenne densité
PEUHPM	Polyéthylène à masse molaire élevée

Liste des abréviations

PER	Polyéthylène réticulé
PERHD	Polyéthylène réticulé à haute densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
PETBD	Polyéthylène à très basse densité
pH	Potentiel Hydrogène
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de vinyle
QM	Concentration maximale dans le matériau d’emballage
QMA	Concentration maximale par unité d’emballage
SABIC	acronyme de Saudi Basic Industries Corporation
sPP	Polypropylène syndiotactique
TFS	Acier sans étain
Tg	la température de transition vitreuse
UV	ultraviolet
UVC	Unité de Vente Consommateur

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les emballages avec une production de 17,5 milliards d'euros en 2007 et plus de 20 milliards d'euros de chiffre d'affaires ont pour débouché essentiel le secteur agroalimentaire. Les matériaux d'emballage à contact alimentaire jouent un rôle incontournable de protection de l'aliment (lumière, microorganismes...) mais aussi de conservation des qualités nutritionnelles et organoleptiques. L'emballage à contact alimentaire doit aussi être fonctionnel, faciliter l'usage, le transport d'un produit, permettre un étiquetage, il doit être attractif, novateur, recyclable, biosourcé, biodégradable ; c'est aussi un «outil marketing» très important. Majoritairement représentés par les plastiques et les papiers-cartons (**Trupin, 2007**).

Partout dans le monde, les matières plastiques 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, leur poids extrêmement favorable, et bien souvent leur moindre coût (**Rayes, 2013**).

Cependant, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables. Des quantités infimes de constituants chimiques peuvent être libérés 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 (**Boussoum, 2012**).

Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit. Elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur le plan organoleptique que toxicologique (**Boussoum, 2012**).

Dans le cadre de cette présentation, nous nous référerons plus particulièrement aux matériaux plastiques et métalliques. Dans un premier lieu, nous avons examiné des boîtes métalliques destinées à contenir des tranches d'ananas dans un sirop. Dans un deuxième lieu, nous avons adopté un protocole expérimental pour évaluer la stabilité d'un type de polymère (PP), destiné à fabriquer des films pour emballage alimentaire. Ce polypropylène est la matrice de base qui est mélangé avec des colorants incorporés dans un autre polymère qui est le polyéthylène de formulation préparé au niveau du laboratoire.

Le manuscrit est constitué d'une partie bibliographique qui regroupe deux chapitres, le premier est consacré à des généralités sur les emballages alimentaires, le deuxième est consacré aux interactions contenant/contenu, dans l'autre partie qui est la partie expérimentale, regroupe aussi, deux chapitres, le premier chapitre de cette partie nous présenteront le matériel et les méthodes de caractérisation utilisées dans notre travail, le deuxième chapitre est consacré pour description et discussion de résultats.

Enfin nous présenterons une conclusion générale englobant les résultats les plus significatifs sur l'intégralité de ce travail et les perspectives sur sa continuité.

Chapitre I

*GÉNÉRALITÉ SUR LES
EMBALLAGES ALIMENTAIRE*

CHAPITRE I : Généralité sur les emballages alimentaires

I.1 Introduction

L'emballage est une composante essentielle de la vie moderne. La croissance importante des emballages est observée de plus en plus dans la seconde moitié du XXe siècle, non seulement dans les pays industrialisés et développés, mais aussi récemment dans de nombreux pays en développement (**Nazanin, 2016**).

L'emballage, par ses fonctions, est un partenaire incontournable de tous les secteurs industriels. Le premier secteur utilisateur d'emballages est l'industrie agroalimentaire qui absorbe plus de 60 % des emballages produits, suivie par l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques et la parfumerie (11 %), puis viennent les détergents, les produits d'entretien, la chimie, les industries manufacturières et la distribution (**Marcel, 2002**).

I.2 Historique

Le besoin d'emballer les aliments date de la préhistoire. En effet, les chasseurs préhistoriques enveloppaient leurs gibiers dans des peaux d'animaux afin de faciliter le transport d'une part et d'autre part pour les protéger des intempéries. Il est à souligner l'utilisation de matériaux naturels dont les feuilles et les écorces d'arbres, les pierres creuses et les coquillages pendant cette période. C'est vers 6000 avant J.-C., qu'apparaît l'utilisation des Calebasses, des tissus, des céramiques, des paniers et des poteries.

Les premiers récipients en verre furent utilisés par les Égyptiens à partir de 1500 avant J.-C. Jusqu'à la fin du XIXe siècle, l'utilisation des matériaux bruts: le cuir, le bois, l'argile, le liège, les fibres, etc. ou des matériaux transformés: le verre, les métaux, le papier, etc. étaient prépondérants. L'essor du matériau moderne et pratique: le plastique, se conjugue avec les innovations du XX^e siècle (**Ghali, 2017**).

Dans le tableau I.1 sont consignés les événements qui ont marqué le plus l'histoire de l'emballage après la révolution industrielle.

Tableau I.1 : Repères de l'histoire de l'emballage alimentaire (Ghali, 2017).

Dates	Repères
1809	Nicolas Appert découvre le procédé de conservation par la chaleur des denrées alimentaires contenues dans des bocaux en verre.
1810	Le procédé est appliqué à des boîtes en fer blanc (boîtes de conserve)
1858	L'Américain Mason crée le couvercle métallique à vis pour les pots en verre.
1871	Jones (États-Unis) invente le carton ondulé.
1883	Stilwell (États-Unis) commercialise les premiers sacs en papier.
1885	Painter (États-Unis) dépose le brevet de la première capsule de bouteille jetable.
1934	L'American Can Company commercialise les premières « boîtes boissons » ancêtres des canettes pour la brasserie américaine Kru eger.
1951	Invention en Suède de l'ancêtre du Tetrapak: emballage tétraédrique jetable en papier plastifié.
1969	Après Lesieur en 1960, Vittel commercialise ses premières maxibouteilles rondes en PVC (polychlorure de vinyle).
1976	Pepsi-Cola vend ses premières bouteilles en PET (polyéthylène).
2000	Apparition du Doy pack: sachet en plastique souple tenant debout.
2005	Le fabricant Tetrapak lance le Tetrapak Wedge Aseptic Clear: emballage transparent.

I.3 Définition

Emballage, étymologiquement, vient du préfixe (en) et de (balle) dont le sens était de serrer avec une aidée de pelotonner ; emballer c'est donc mettre en balle et, par extension, un emballage est donc un assemblage de matériaux destinés à protéger un produit qui doit être transporté (**Multon, 1998**).

L'emballage doit préserver les différentes qualités du produit jusqu'à sa consommation, qualités hygiéniques (non-toxicité), nutritionnelles (valeur énergétique, teneur en vitamines, acides gras insaturés, etc.), organoleptiques (goût, odeur, couleur, texture) et technologiques (aptitude à la transformation) (**Boussoum, 2012**).

I.4 Les différents niveaux d'emballages

On distingue de façon générale, trois types d'emballages selon la fonction qu'ils remplissent :

I.4.1. L'emballage primaire ou emballage de vente

C'est la plus petite unité de contenant destinée à la vente. Elle entre directement en contact avec le produit de consommation. C'est souvent l'unité de vente consommateur (UVC) (**Virginillo, 2011; Ghali, 2017**).

Il assure essentiellement la fonction de protection, bien que les autres fonctions. Par exemple dans le cas d'une pâte dentifrice, ce sera le tube souple. Ce tube contient et protège la pâte, mais il véhicule aussi des messages et participe au produit en facilitant son application sur la brosse à dents (**Rocher, 2008**).

I.4.2. L'emballage secondaire ou emballage de groupage

L'emballage secondaire est le rassemblement de plusieurs emballages primaires contenant des denrées. Il est aussi appelé suremballage (surpackaging) (**Ghali, 2017**).

I.4.3. L'emballage tertiaire ou « packaging logistique »

L'emballage tertiaire permet de transporter les produits en magasins ou chez le distributeur. Il permet une distribution efficace des produits, et en réduisant l'impact environnemental des déchets et la détérioration des produits (**Virginillo, 2011**).

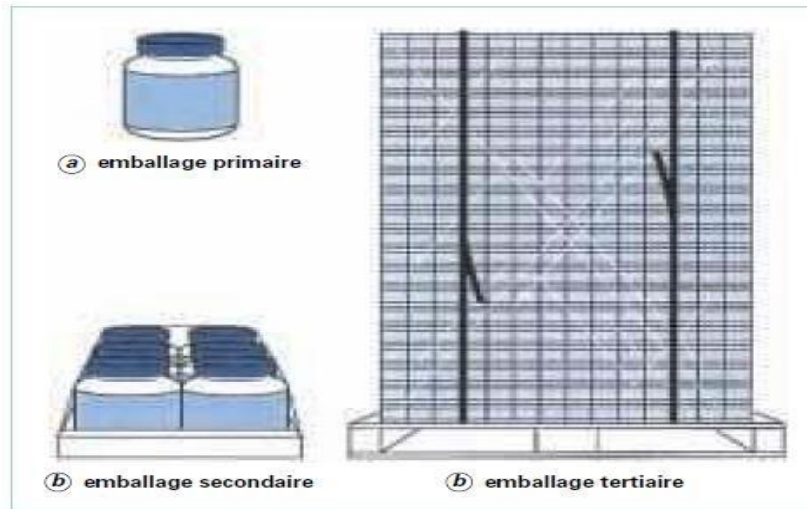


Figure I.1: Catégorie d'emballage (Marcel, 2002).

I.5. Les sept fonctions principales de l'emballage

Une fonction de contenant : l'emballage est avant tout un récipient, associé à des servitudes métrologiques réglementaires (obligation de l'indication exacte de la masse ou de volume contenu) ;

Une fonction de présentation, visant à retenir l'attention et à séduire l'acheteur dans le linéaire de distribution (c'est la fonction qui intéresse les services marketing)

Une fonction d'information, par l'étiquetage, de plus en plus importante, associée à des servitudes réglementaires quant aux types d'information et à la loyauté des renseignements donnés (fonction qui concerne les services juridiques)

Une fonction de service, dans la mesure où l'emballage apporte un service spécifique : flacon pulvérisateur, flacon saupoudreur, boîte auto-chauffante, etc. La notion de service s'étend également à la commodité d'emploi, notamment à la facilité d'ouverture sans outils particuliers.

Une fonction de sécurité alimentaire : protection vis-à-vis d'une contamination ou d'une pollution délictueuse (fraude, vol par substitution, malveillance, etc.)

Une fonction de protection physique vis-à-vis des chocs mécaniques (manutentions, palettisation, transport), des variations de température (emballage isotherme), de la lumière (matériaux filtrant les UV par exemple).

Enfin, la fonction principale : celle d'auxiliaire technologique de conservation et de protection de la qualité du produit alimentaire contre les agents extérieurs d'altération physico-chimique et biochimique des aliments, associée à une obligation d'innocuité toxicologique et d'inertie chimique des matériaux constituant l'emballage vis-à-vis de son contenu (problème de transferts) (Multon, 1998).

I.6 La classification des emballages par matériaux

La diversité des matériaux utilisés pour fabriquer les emballages a conduit les professions correspondantes à une diversité d'appellation des produits finis: (Pothet, 2013).

- ❖ **emballages en verre**, tels que : bouteilles, flacons, bocaux, pots, bonbonnes;
- ❖ **emballages en papier**, tels que : feuilles, sacs, sachets;
- ❖ **emballages en carton compact ou carton plat**, tels que : boîtes pliantes, étuis ;
- ❖ **emballages en carton ondulé**, tels que : caisses, boîtes, bacs, plateaux, cagettes, palettes, présentoirs ;
- ❖ **emballages en acier**, tels que : boîtes-boissons, boîtes de conserve, boîtiers pour aérosols, seaux, bidons, pots, fûts, barils ;
- ❖ **emballages en aluminium**, tels que : boîtes-boissons, boîtes de conserve, coupelles, tubes, capsules, aérosols, barquettes, bidons ;
- ❖ **emballages en bois**, tels que : caisses, cageots, plateaux, tonneaux, palettes, caissettes, boîtes à fromage ;
- ❖ **emballages en matières plastiques rigides**, tels que : bouteilles, flacons, boîtiers, barquettes, caisses, bidons, fûts, casiers, tubes ;
- ❖ **emballages en matières plastiques souples**, tels que : sacs, sachets, films, poches ;
- ❖ **emballages complexes ou multicouches** souples ou rigides, tels que : briques, flacons, pots
- ❖ **emballages associant des matériaux multiples**, tels que : caisses outres, boîtes composites
- ❖ **emballages en matériaux divers** (textiles, tissus, cuirs...).

La figure I.2 montre la part de marché des différents matériaux d'emballage. Les matériaux d'emballage les plus légers tels que le papier et le carton, le plastique et les composites représentent à l'heure actuelle le secteur le plus pertinent pour les emballages alimentaires. En

outre, ce domaine des processus de production est celui où il est possible de reconnaître la variabilité la plus importante des types et des constituants (Piergiovanni et Limbo, 2016).

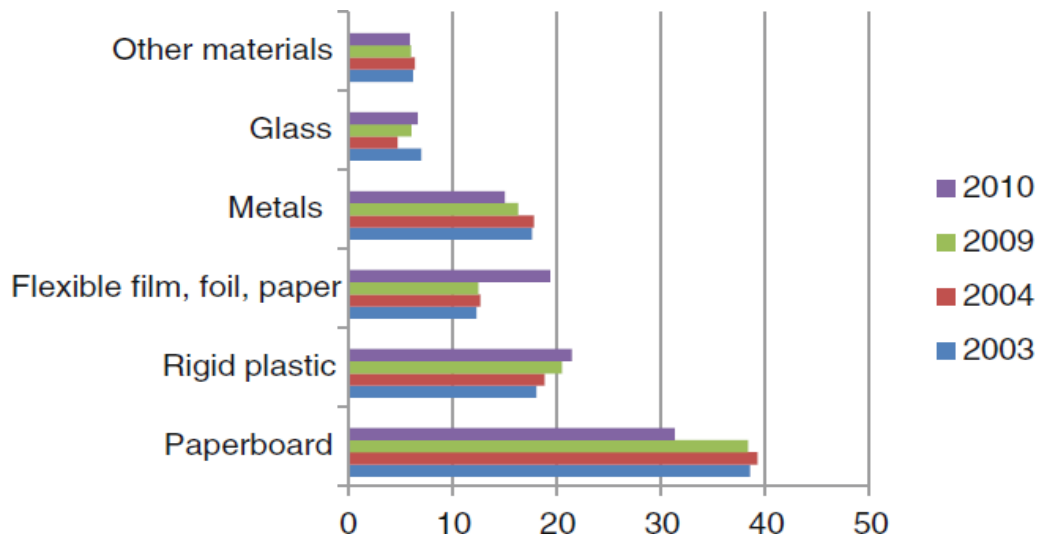


Figure I.2: Le pourcentage de part de marché des différents matériaux d'emballage utilisés dans les emballages entre 2003 et 2010 (Piergiovanni et Limbo, 2016).

I.7 L'emballage métallique

L'emballage métallique joue un rôle important dans le processus de conservation des aliments. L'expression courante utilisée pour décrire un tel processus est "mise en conserve". La nourriture en boîte est devenue une partie importante du régime humain. Il a une valeur particulière dans les régions du monde où la réfrigération est limitée ou inexistante pour le stockage des aliments. C'est un moyen de conserver en toute sécurité les aliments sans détérioration microbologique (Oldring et Nehring, 2007).

I.7.1 Métaux et alliages utilisés pour l'emballage alimentaire

I.7.1.1 Aluminium

L'aluminium est largement utilisé dans les matériaux en contact avec les aliments. Les alliages d'aluminium utilisés pour le contact alimentaire peuvent contenir des éléments tels que le magnésium, le silicium, le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc.

L'aluminium et ses différents alliages sont très résistants à la corrosion. Lorsqu'il est exposé à l'air, le métal développe un film mince d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Le film est incolore, dur et non écailleux et peu de produits chimiques sont capables de le dissoudre.

L'aluminium pur est attaqué par la plupart des acides dilués. À pH neutre, l'hydroxyde d'aluminium a une solubilité limitée. Cependant, la solubilité augmente nettement à pH inférieur à 4,5 et supérieur à 8,5. Par exemple, l'acétate d'aluminium se dissout facilement dans l'acide acétique à 3%, mais difficilement dans l'acide phosphorique à 1%, car il se forme une couche protectrice insoluble de phosphate d'aluminium. Des concentrations élevées de sel (plus de 3,5% de chlorure de sodium) peuvent également augmenter la migration (**Oldring et Nehring, 2007**).

I.7.1.2 Acier

L'acier est utilisé sous la forme d'un acier à faible teneur en carbone qui est initialement produit en plaque noire. Celui-ci est ensuite transformé en fer blanc ou en acier sans étain (TFS) pour la fabrication de contenants et de fermetures.

Le fer-blanc est créé par revêtement électrolytique de la plaque noire avec une fine couche d'étain. L'étain est enduit des deux côtés de la plaque en épaisseur pour s'adapter au produit emballé intérieurement et à l'environnement extérieur. Différentes épaisseurs d'étain peuvent être appliquées de chaque côté de la plaque (**Coles et Kirwan, 2011**).

L'alternative la plus courante au fer blanc électrolytique pour les applications en contact avec les aliments est l'ECCS (acier électrolytique à base de chrome / oxyde de chrome), il est créé par revêtement électrolytique plaque noire avec une fine couche de chrome / oxyde de chrome. Celui-ci doit ensuite être recouvert d'un matériau organique pour fournir une surface complète résistante à la corrosion. La fonction d'un revêtement de chrome est d'empêcher l'oxydation atmosphérique ou la souillure de l'acier par les aliments et d'améliorer l'adhérence de la laque (**Oldring et Nehring, 2007 ; Coles et Kirwan, 2011**).

Pour la plupart des aliments et des boissons, il est nécessaire d'appliquer un revêtement organique sur les surfaces intérieures du récipient en fer blanc pour créer une barrière inerte entre le métal et le produit emballé. Cette barrière agit pour empêcher l'action chimique entre le produit et le récipient et pour empêcher l'altération ou la coloration du produit par contact direct avec le métal (**Coles et Kirwan, 2011**).

I.7.1.3 Étain

L'étain peut être appliqué en couche mince sur l'acier utilisé pour l'emballage métallique. Il est appliqué par voie électrolytique lors de la fabrication de l'ETP (fer blanc électrolytique). La couche d'étain fournit une résistance à la corrosion et, dans certains cas, n'est pas revêtue, car l'étain peut agir comme un piège à oxygène efficace. Cependant, l'utilisation d'étain non revêtu est limitée par les diverses interactions possibles entre la surface métallique et la denrée alimentaire (Oldring et Nehring, 2007).

I.7.2 L'intérêt de revêtement d'emballage métallique

I.7.2.1 Revêtements internes (contact alimentaire)

- Assurer la protection du contenu du métal
- Protéger la boîte métallique du contenu de la boîte - par ex. les boissons gazeuses acides (qui peuvent corroder le métal non revêtu) ou certains poissons, viandes et soupes (qui peuvent causer une coloration au soufre).

I.7.2.2 Revêtements externes (sans contact avec les aliments)

- Protéger le métal de l'environnement – par exemple : corrosion atmosphérique
- Soutenir la décoration, l'étiquetage et l'information du consommateur (Oldring et Nehring, 2007).

I.7.3 Exigences de la FDA pour les laqués en contact direct avec les aliments

La plupart des entreprises alimentaires exigent que tout produit destiné à être utilisé comme revêtement sur les métaux pour le contact direct avec les aliments soit conforme à la norme 21 CFR 175.300 (revêtements résineux et polymères) de la réglementation américaine FDA. La norme 21CFR 175.300 consiste en une liste des substances et matériaux autorisés avec toutes les restrictions pertinentes (Oldring et Nehring, 2007).

I.7.4 Interactions entre la boîte et son contenu

Tous les aliments interagissent avec la surface interne de la boîte dans laquelle ils sont emballés. La forme la plus commune de cette interaction est la corrosion. Dans les récipients en fer blanc simples, cela prend la forme d'une corrosion par gravure ou par piqûres et une

coloration de la surface peut également se produire. Cependant, des laques internes sont disponibles qui réduisent cet effet en fournissant une barrière entre la nourriture et la paroi de la boîte en métal (Coles et Kirwan, 2011).

I.7.5 Les avantages des emballages métalliques

Les avantages que présentent les emballages métalliques sont : (Kleniewski, 1995 ; Brunazzi et al., 2014)

- ✚ une bonne étanchéité et une imperméabilité aux gaz ;
- ✚ une grande résistance mécanique aux contraintes et aux chocs ;
- ✚ un recyclage facile et économiquement très acceptable, ce qui présente un atout important pour l'environnement ;
- ✚ une bonne conductivité thermique (facilité de chauffage et de réfrigération) ;
- ✚ Excellent «effet de barrière» contre la lumière, les autres agents externes et les liquides ou solides pénétrants ;
- ✚ Haute densité pour les emballages alimentaires en acier ;
- ✚ Faible densité pour les emballages alimentaires en aluminium

I.8. Les emballages plastiques

I.8.1. Définition

Les mots "plastiques" et "polymères" sont utilisés assez souvent, notamment dans le secteur de l'emballage, même s'ils n'ont pas le même sens. En effet, les matériaux d'emballage plastiques sont majoritairement constitués de polymères (70-99%) contenant toujours différentes quantités d'additifs, tels que des plastifiants, des antioxydants, des pigments, des antistatiques et de nombreux autres composés. Ces produits chimiques sont essentiels pour fournir la fonctionnalité attendue; pour cette raison, les produits finaux ne sont pas définitivement des polymères (Coles et al., 2003).

I.8.2. Types de plastiques utilisés dans les emballages alimentaires

Les principaux matériaux plastiques utilisés pour le contact alimentaire sont constitués majoritairement de polymères semi-cristallins, les polyoléfinés et le PET.

Le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) qui font partie de la famille des polyoléfines entrent principalement dans la fabrication de films d'emballage, d'opercules, de bouchons et sont utilisés comme couche de scellage dans les matériaux multicouches. Le polychlorure de vinyle (PVC) est également utilisé pour les bouteilles d'huile, de vinaigre avec des additifs spécifiques au contenant. Le polyéthylène téréphtalate (PET), contrairement au PVC, à une très faible perméabilité au CO₂. Il est donc employé dans la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses. Il est largement utilisé pour les bouteilles d'eau minérale. Le polystyrène (PS), polymère totalement amorphe, est surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers (yaourts, crème fraîche, desserts lactés) (Berlinet, 2006).

Le tableau suivant illustre les différents polymères utilisés dans l'emballage et leurs applications les plus courantes.

Tableau I.2: Les différents polymères utilisés dans l'emballage et leurs applications les plus courantes (Virginillo, 2011).

Plastique	utilisations
PEBD Polyéthylène basse densité	<ul style="list-style-type: none"> - Bouchage classique, nébuliseur, tube de crèmes - Films, poches, flacons.
PEHD Polyéthylène haute densité	<ul style="list-style-type: none"> - Flacons de détergents et produits d'entretien, de parfumerie, de cosmétologie, seaux, bidons d'huile pour moteurs, bouteilles de lait. - Boîtage pour poudre ou liquides. - Casiers à bouteilles, bouteilles, poubelles pour ordures ménagères. - Conteneurs pour récupération de bouteilles de verre.
PP polypropylène	<ul style="list-style-type: none"> -Flaconnage - Pots et barquettes. - Feuilles alvéoles et boîtes. - Boîtage à charnières intégrées. - Films, bouchons, bouteilles, boîtes ménagères

PVC Polychlorure de vinyle	- Bouteillerie alimentaire, blisters - Flaconnage, alvéoles.
PS Polystyrène	- Pots laitiers - Barquettes. - Boîtages transparentes. - Plateaux repas. - Etiquètes.
PET Polyéthylène téréphtalate	-Bouteilles pour boissons carbonatées, jus de fruit, eau minérale, huile. - Flaconnage et mini doses d'alcool. - Barquettes pour plats à réchauffer au four micro-ondes.

I.8.3 les polyoléfines

Les polyoléfines sont des matériaux résultant de la polymérisation d'oléfines c'est-à-dire de monomères hydrocarbonés, dont la formule générale est :

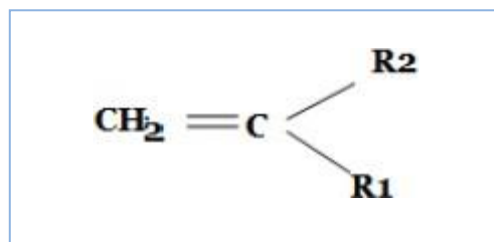


Figure I.3: Structure chimique d'oléfines.

Où R1 et R2 sont des groupements tels que : H ; CH₂ ; - CH₂-CH- CH₃)₂... (**Bouterfa, 2013**).

Ces polymères sont habituellement élaborés par l'intermédiaire d'un catalyseur métallique de transition ou d'un radical libre initiateur (exemple de la polymérisation par le procédé Ziegler-Natta) (**Liao, 1995**).

Les principales polyoléfines industrielles sont : les polyéthylènes (PE) ; les polypropylènes (PP) et les polyisobutylènes (P-IB) (**Bouterfa, 2013**).

I.8.4 polyéthylène (PE)

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du monomère CH_2 (figure I.4). En 2008, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 245 millions de tonnes. Le polyéthylène à lui seul représente un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire) (Addiego, 2006; Douminge, 2010).

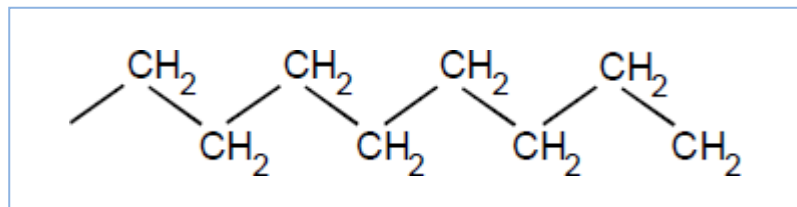


Figure I.4: Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène (Addiego, 2006).

I.8.4.1. Les différents types de polyéthylène

Dans la famille des polyéthylènes, un classement en fonction de la densité du polymère -qui dépend elle-même de la longueur des ramifications présentes dans les chaînes macromoléculaires- conduit aux types suivants: (Blaise, 2011)

- ❖ Polyéthylène à masse molaire élevée, PEUHPM (UHMWPE, Ultra High Molecular Weight Polyethylene) ;
- ❖ Polyéthylène à haute densité, PEHD (HDPE, High Density Polyethylene) ;
- ❖ Polyéthylène réticulé à haute densité, PERHD (HDXLPE, high density cross-linked polyethylene) ;
- ❖ Polyéthylène réticulé, PER (PEX, cross-linked polyethylene) ;
- ❖ Polyéthylène à moyenne densité, PEMD (MDPE, medium density polyethylene) ;
- ❖ Polyéthylène à basse densité, PEBD (LDPE, low density polyethylene) ;
- ❖ Polyéthylène à basse densité linéaire, PEBDL (LLDPE, linear low density polyethylene) ;
- ❖ Polyéthylène à très basse densité, PETBD (VLDPE, very low density polyethylene).

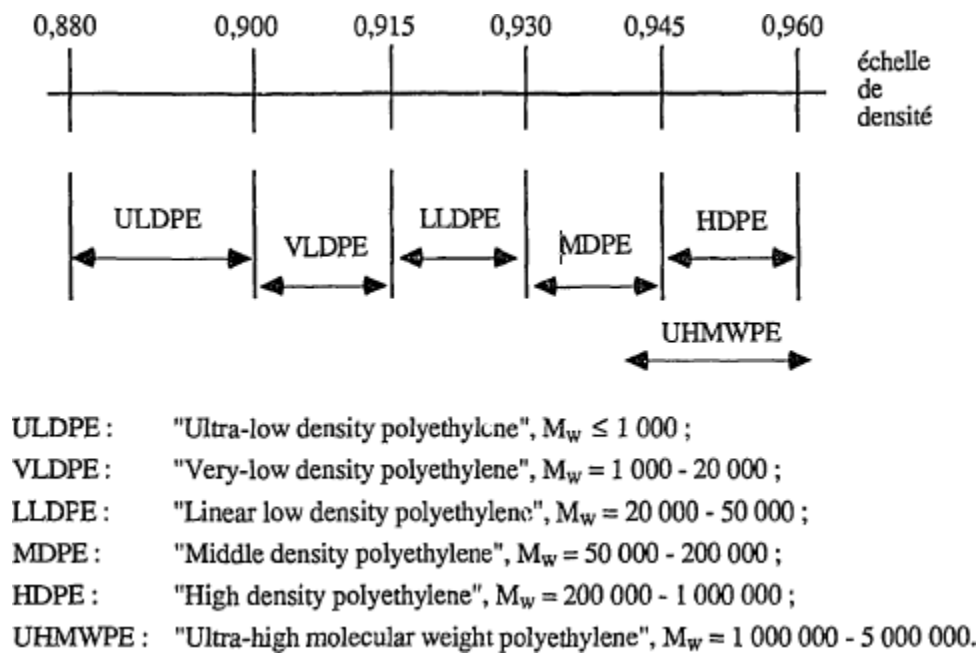


Figure I.5: classement des polyéthylènes selon leurs densités et poids moléculaires (Liao, 1995).

I.8.4.2. Les propriétés du polyéthylène PE

Le taux de cristallinité des polyéthylènes est étroitement dépendant de leur structure ; il peut varier de 30 % à 70 % selon que la proportion des ramifications (ou celle du comonomère) est élevée ou faible. (Hamza, 2009).

Les propriétés les plus importantes du PE dans les applications d'emballage comprennent sa thermoscellabilité, sa ténacité, sa grande élasticité, sa résistance au froid et sa bonne résistance à la vapeur d'eau. La perméabilité des gaz, des arômes et des graisses est élevée pour le PEBD, ce qui fait que le PEBD doit être combiné avec d'autres matériaux dans certaines applications d'emballage alimentaire. Par exemple, seul le PEBD n'est pas adapté aux applications où l'oxydation est un problème. Avec une densité croissante, la cristallinité augmente et par conséquent propriétés de barrière ainsi que la dureté et la rigidité de PE augmentent tandis que la ténacité, la résistance au froid et la transparence diminuent. Le PEHD est plus dur et plus cassant que le PEBD et présente de meilleures propriétés de barrière. Le PEHD est utilisé comme récipient de stockage et de distribution, mais également comme film à haute résistance à la graisse pour la viande et d'autres produits (Svensson, 2004)

I.8.5 Le polypropylène PP

Le PP fait partie de la classe des polyoléfines. Avec un tonnage représentant 21% du total des matières plastiques, c'est l'un des quatre thermoplastiques les plus utilisés avec le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC) (**Renaut, 2008**).

Polypropylène (ou polypropène) PP est de formule chimique: $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ résultant de la polymérisation des monomères propylènes $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3)]$ en présence de catalyseurs suivant principalement le procédé Ziegler-Natta (**Bouterfa, 2013**).

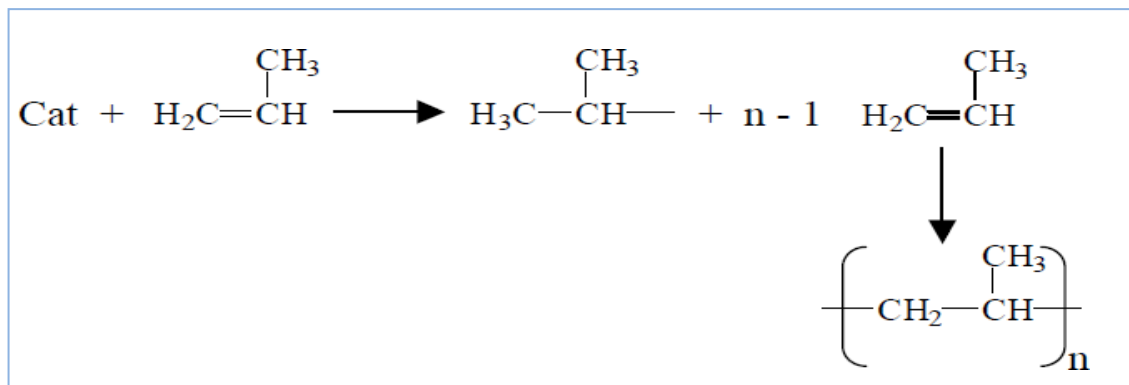


Figure I.6: principe de la polymérisation Ziegler Natta (**Renaut, 2008**).

I.8.5.1 Structure de polypropylènes

Les polypropylènes existent sous les trois formes suivantes qui dépendent de la disposition des groupes méthyle par rapport au plan contenant la chaîne carbonée principale (**Bouterfa, 2013**).

a) Polypropylène isotactique (iPP)

Les groupements méthyles sont situés du même côté d'un plan formé par les carbones de la chaîne. Dans ce cas les chaînes du polymère sont régulières, par conséquent, elles peuvent s'entasser en s'impilant facilement dans une structure cristalline. Cela fait du polypropylène isotactique le polypropylène le plus utilisé industriellement (**Cherfa, 2007 ; Renaut, 2008**).

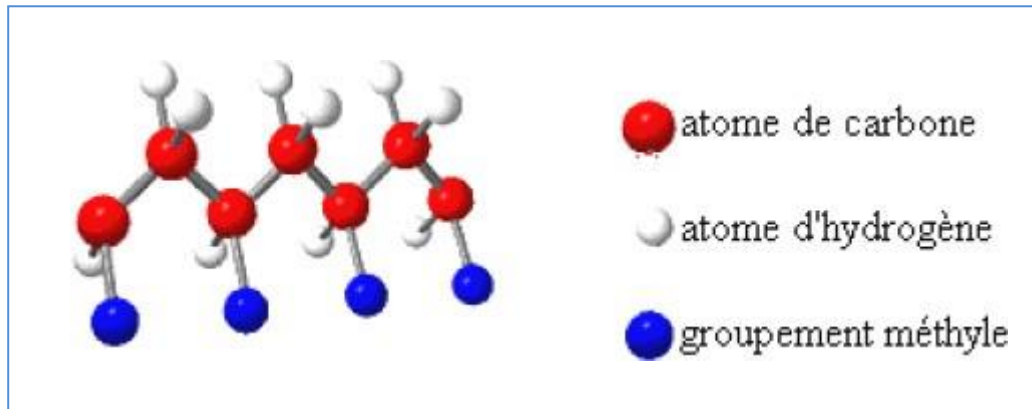


Figure I.6: schéma de la configuration isotactique du polypropylène (Cherfa, 2007).

b) Polypropylène syndiotactique (sPP)

Les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre du plan (Bouterfa, 2013).

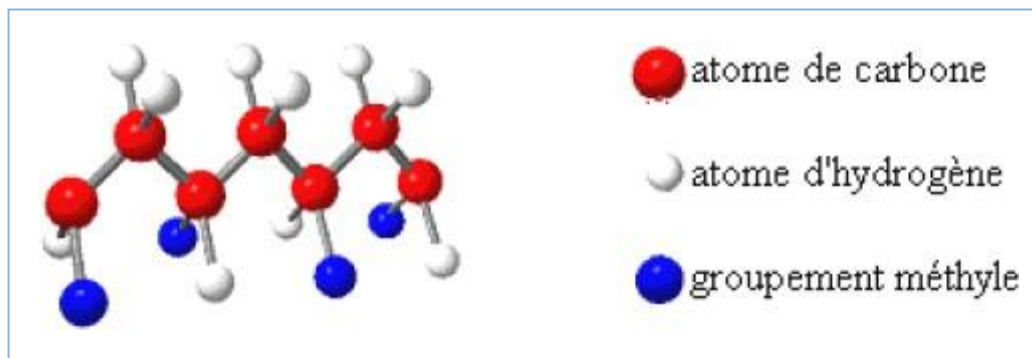


Figure I.7: Schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène (Cherfa, 2007).

c) Polypropylène atactique (aPP)

La répartition des groupements méthyles se fait au hasard (Renaut, 2008).

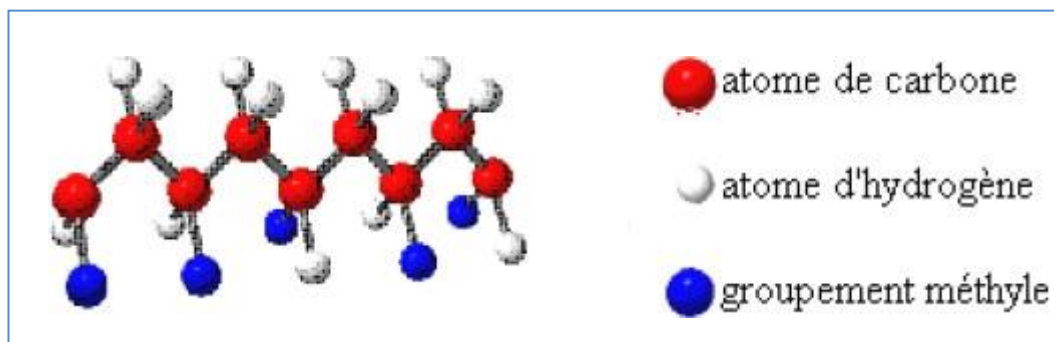


Figure I.8: Schéma de la configuration atactique du polypropylène (Cherfa, 2007).

I.8.5.2 Propriété de polypropylène PP

Le PP a une grande résistance aux graisses et aux solvants. D'autres propriétés caractéristiques du PP sont sa résistance à la fatigue lorsqu'il est fléchi et qu'il ne subit pas de fissuration sous contrainte. Cependant PP a une faible résistance à la température froide. Ils sont utilisés pour l'emballage de plusieurs aliments, y compris les grignotines et les biscuits (Svensson, 2004).

I.9 Comportement thermique des polymères

Pour un matériau polymère, on distingue trois domaines d'états en fonction du changement de température : état vitreux, état caoutchoutique et état fondu (Sadoun, 2007).

La plupart des polymères présentent un état vitreux, ils sont rigides. Lorsque la température augmente, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de température correspond à la température de transition vitreuse T_g (c'est-à-dire le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique) (Berrahou, 2016).

Avant l'état fondu, il existe une zone qui se trouve entre les états caoutchoutique et fondus, elle est appelée zone de fusion, caractérisée seulement pour les polymères thermoplastiques. (Elle est définie comme le passage d'une structure semi-cristalline à un état liquide amorphe et elle correspond à la température de fusion des cristaux) (Sadoun, 2007).

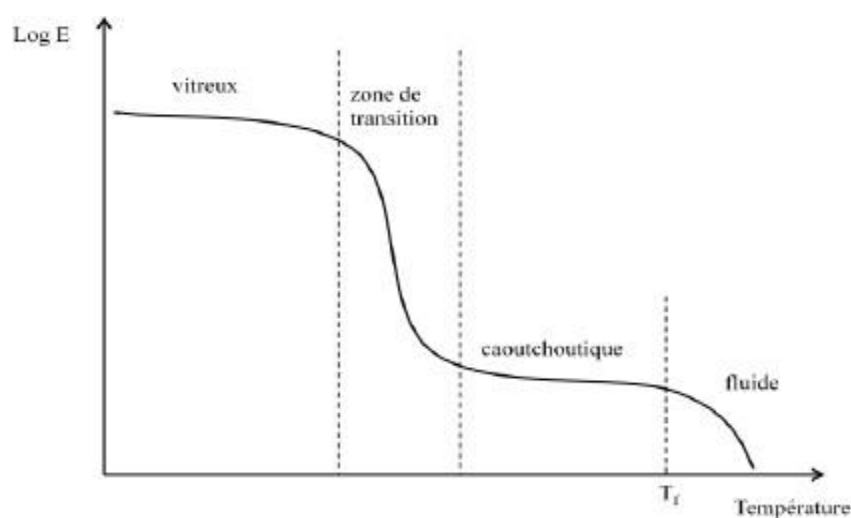


Figure I.9: Variation du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température (Nguyen, 2014).

I.10 Le choix de l'emballage

La clé d'un emballage alimentaire réussi est d'identifier les besoins d'emballage du produit. Celles-ci concernent la nature du produit, le marché visé, la durée de conservation, la distribution et le stockage, le point de vente au consommateur final et l'utilisation et l'élimination éventuelle de l'emballage.

Ayant décidé qu'un type d'emballage en plastique choisit parmi la gamme de choix possible, la décision suivante concerne le type de plastique ou de combinaison de plastiques nécessaire pour répondre aux besoins fonctionnels. La performance est liée à la conception structurelle de l'emballage et si elle est faite de film, de feuille, de moulage ou de plastique expansé (Coles et al., 2003).

I.11 Innocuité et inertie de l'emballage

Si la nécessité de l'innocuité de l'emballage vis-à-vis de l'aliment peut apparaître comme une évidence, son obtention en pratique n'est pas nécessairement simple, car l'emballage peut être lui même une source de contamination. La complexification permanente des emballages, qui comportent plusieurs éléments constitutifs, souvent de nature différente (plastique, papiers, carton...), d'une présentation et d'un aspect toujours plus sophistiqué (dessins, couleurs) nécessitant la mise en œuvre de nombreux produits chimiques (encres, vernis, solvants), accroît considérablement les risques de migration d'une substance volatile (notamment de solvant) ou soluble, depuis l'emballage vers l'aliment qu'il contient.

Ces substances contaminantes peuvent être toxiques (plomb ou étain des boîtes, chlorure de vinyle monomère des bouteilles en plastique, par exemple), ou peuvent altérer les propriétés organoleptiques de l'aliment en lui conférant un goût ou une odeur inacceptable. La réglementation relative aux matériaux en contact avec les aliments stipule qu'ils doivent être inertes vis-à-vis de l'aliment ; il existe à ce regard des listes positives des substances qu'il est licite d'incorporer à l'emballage (encre, vernis, etc.). Le fabricant et l'utilisateur de l'emballage sont conjointement responsables du respect de ces obligations (Multon, 1998)

Chapitre II

Les interactions contenant/contenu

CHAPITRE II : Les interactions contenant/contenu

II.1. introduction

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques (**Bach, 2011**).

Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment :

- La migration, c'est-à-dire transfert vers l'aliment de constituants du matériau d'emballage (additifs, monomères, composés néoformés...)
- Les phénomènes de sorption pour lesquels des constituants de l'aliment peuvent être absorbés par l'emballage, ce qui d'une part nuit à la qualité de l'aliment et qui d'autre part peut conduire à la détérioration de l'emballage (**Severin et al., 2011**).
- La perméation : décrit le phénomène de solubilisation-diffusion de molécules volatiles venant de l'aliment et (ou) de l'extérieur (gaz comme O₂, CO₂, N₂, He, vapeurs d'eau, composés d'arôme) au travers de l'emballage (**Berlinet, 2006**)

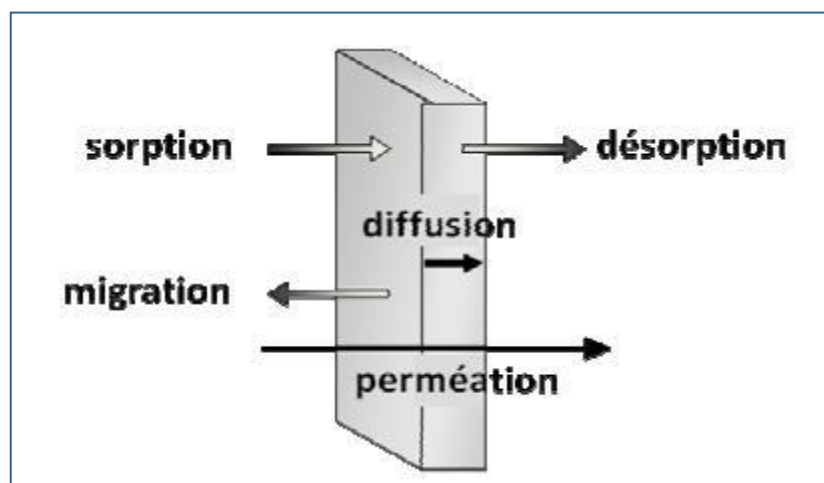


Figure II.1: Phénomènes de transport de matière au travers d'un film (**Aurélie, 2009**).

Dans ce qui suit, la migration sera détaillée de façon plus importante que les autres interactions, car la migration est un phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine.

II.2. La migration

La fabrication des matériaux thermoplastiques requiert l'emploi de nombreux additifs. Le choix des additifs est lié directement à leur paramètre de solubilité vis-à-vis du polymère choisi. Ces additifs ont tendance à diffuser hors de l'emballage et à se retrouver dans le produit (Zaki, 2008).

La migration correspond au transfert des constituants de l'emballage vers l'aliment. elle est exprimé en mg/kg d'aliment ou en mg/dm² de surface en contact avec l'emballage (Berlinet, 2006 ; Boussoum, 2012).

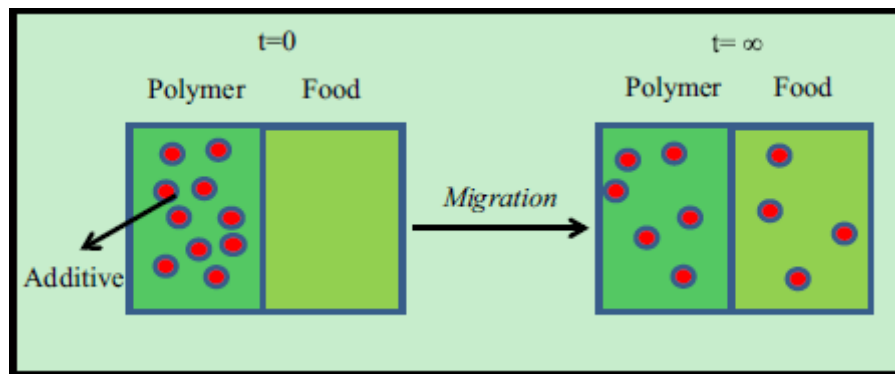


Figure II.2: Processus de migration des additifs de l'emballage vers l'aliment (Wang et al., 2018).

II.2.1. Les Types de migration

On distingue deux types de migration:

- ✓ la migration globale (MG), qui donne des informations sur la masse de l'ensemble des substances qui migrent quelle que soit leur nature, on parle alors de migrat. Cette mesure représente un critère d'inertie (Severin et al., 2011).
- ✓ La migration spécifique (MS) qui, au contraire, s'efforce de qualifier et d'identifier chacun de ces éléments (Zaki, 2008).

II.3 Quelles sont les substances susceptibles de migrer ?

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment.

Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont

susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal (**Pennarun, 2001**).

La classification des migrants potentiels se fait généralement en trois catégories : (**Bach, 2011**)

- ❖ Les monomères utilisés pour la polymérisation ainsi que les produits secondaires générés durant la synthèse du polymère ou la mise en œuvre suite à des réactions de dégradation
- ❖ Les substances, ne faisant pas partie des listes positives, qui sont introduites involontairement durant la fabrication des matières plastiques, il s'agit :
 - => Des impuretés présentes dans les additifs utilisés pour la mise en œuvre de l'emballage.
 - => Des néoformés issus de la dégradation de ces additifs sous l'action de la lumière, la température, par oxydation, par hydrolyse ou bien suite à des réactions chimiques entre eux. Actuellement, il y a encore une méconnaissance des mécanismes de ces dégradations.
 - => Des substances étrangères en provenance de l'extérieur et en lien avec un manque d'imperméabilité de l'emballage.
 - => Des pollutions avant le recyclage de l'emballage suite à un usage non adéquat de celui-ci (produits domestiques, essence, huiles, diluants, solvants, pesticides et autres)
- ❖ Les additifs utilisés pour donner certaines propriétés au polymère. Le Tableau II.1 regroupe les principaux additifs ajoutés aux polymères

Tableau II.1: Quelques additifs incorporés dans le polymère (Zaki, 2008).

Types d'additifs	Fonctions	Nature	Polymères les incorporant
Charges	Apporter une tenue thermique, chimique et réduire les coûts.	Talc, calcaire, farine de bois, cellulose.	PP, polyesters, PA
Plastifiants	Donner de la souplesse.	Phosphates, phtalates, adipates, stéarates, glycols.	PVC souple
Stabilisants	Contre le vieillissement.	Sels de plomb, baryum, calcium, étain, stéarates, huile de soja.	Vinyliques
Antioxydants	Contre l'oxydation.	Amines aromatiques, dérivés phénoliques.	PE, PP, styréniques
Colorants	Donner un aspect coloré.	Pigments minéraux, (oxyde de Cd, Cr, Fe, Ti) et organiques phtalocyanines, diazoïque.	Tous

II.4 Les colorants

Les colorants, qui peuvent être des teintures ou des pigments, sont ajoutés aux plastiques pour en rehausser les qualités esthétiques avec des quantités relativement faible : 0.1% à 5% au maximum. Beaucoup sont nocifs. Le risque apparaît essentiellement au moment de l'incorporation où les produits purs sont manipulés. La revue bibliographique ne permet pas de préciser la toxicité de tous les pigments et colorants (Kouame, 2004).

II.4.1 Les principales classes de colorants

Les colorants utilisés dans les plastiques entrent dans deux catégories très larges: les pigments et les colorants. Les pigments sont définis comme des colorants qui ne se dissolvent pas dans la matrice plastique d'intérêt, tandis que les colorants se dissolvent pendant leur application. (Harris, 1999; Willy, 2004).

Les pigments minéraux sont les plus stables à la lumière et à la chaleur. Ils ne posent pas de problème de migration. Parmi les pigments minéraux, notons le jaune, l'orange, le rouge de cadmium; les oxydes de fer rouge ou violet, le bleu de manganèse ou de cobalt, et les oxydes de chrome verts. Ces colorants sont utilisables dans tous les plastiques sans précaution spéciale. Par ailleurs, les jaunes et oranges de chrome, l'orange et le rouge de molybdène, les oxydes de fer jaunes ou noirs, le bleu d'outremer sont très sensibles à la chaleur. Ils ont toutefois une bonne tenue aux intempéries, et ne migrent pas. Mais leur utilisation requiert certaines précautions car ils ne peuvent être incorporés à tous les plastiques (Riou, 1987)

Tableau II.2 : Les pigments inorganiques (Harris, 1999)




	Les pigments
oxydes métalliques simples	-dioxyde de titane (pigment blanc 6) -oxyde de zinc (pigment blanc 4) -oxydes de fer (pigment rouge 101) -oxyde de chrome (III) (pigment vert 17)
oxyde de métal mélangé	-titanate de nickel (pigment jaune 53) -titanate de nickel et de nickel (pigment brun 24) -chromate de cuivre (pigment noir 28) -chromite de cobalt (pigment vert 26) -aluminate de cobalt (pigment bleu 28)
sulfures métalliques	-sulfure de zinc (pigment blanc7) -sulfure de cadmium (pigment jaune 35, 37) -sulfosélénium de cadmium (pigment orange/rouge)
pigments ultramarins	-bleu outremer (pigment bleu29) -violet outremer (pigment violet 15)

Tableau II.3: Quelque pigment organique utilisé avec les polymères (Harris, 1999)

	Les pigments
Phtalocyanines	-teinte rouge phthalo bleu (pigment bleu15 :1) -abat-jour vert phthalo bleu (pigment bleu15 :3) -abat-jour bleu phthalo vert (pigment vert 7) -abat-jour jaune phtalo vert (pigment vert 36)
quinacridones	-quinacridone rouge (pigment violet 19) -quinacridone violet (pigment violet 19) -quinacridone magenta (pigment rouge 122)
autres pigments organiques	-jaune diazoïque (pigment jaune 93, 95) -jaune de quinophtalone (pigment jaune 138) -rouge azoïque (pigment rouge 177)

II.4.2 Méthode de coloration

Il existe trois méthodes de coloration : la coloration à sec, la coloration avec mélanges maîtres en granulés et la coloration dans la masse avec colorants liquides. (Riou, 1987).

-  **La coloration à sec** consiste à homogénéiser et à disperser un pigment ou colorant sur la surface des granulés de matière.
-  **La coloration dans la masse avec colorants liquides** est un procédé plutôt récent; il s'agit de pigments dispersés dans un liquide compatible avec la plupart des plastiques. Ce liquide ne migre pas si son pourcentage est faible et il peut contenir jusqu'à 70 % de pigments.
-  **La technique de coloration avec des mélanges maitres en granulés** est aussi très récente, il s'agit de la dispersion des pigments dans un polymère du même type que celui utilisé et parfaitement compatible

II.4.3 Migration de la matière colorante

L'emploi de matières colorantes dans les matériaux destinés au contact avec les denrées alimentaires est prévu dans les réglementations des différents pays sous certaines conditions. Entre ces conditions la plus importante et qui est reprise dans toutes les lois ou recommandations est la non migration dans les denrées alimentaires au contact.

Par exemple, pour les matières plastiques les réglementations italienne et française prévoient des critères de pureté de la matière colorante elle-même qui ne doit dépasser des teneurs fixes de métaux lourds et d'amines aromatiques selon le Tableau III.3. (Garlanda, 1972)

Tableau II.4: Critères de pureté de pigments et colorants (Garlanda, 1972)

Pb.....	0.01% total
As.....	0.05% total
Hg.....	0.005% soluble dans HCl N/10
Cd.....	0.2% soluble dans HCl N/10 (France 0.1%)
Zn.....	0.2% soluble dans HCl N/10
Se.....	0.01% soluble dans HCl N/10
Ba.....	0.01% soluble dans HCl N/10
Amine aromatiques.....	0.05%

II.5 Les facteurs influençant sur la migration

II.5.1 La nature du matériau d'emballage

Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu au contact. Prenons l'exemple du PVC rigide : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration est importante (Boussoum, 2012).

La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en diminuant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. En effet, la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes et allonge le chemin de diffusion. C'est pour cette raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion. De plus, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité (Bach, 2011).

II.5.2 Les conditions de contact et de conservation

La migration augmente avec la durée, l'agitation et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact de l'aliment, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs (Boussoum, 2012).

II.5.3 La nature de l'aliment emballé

Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé ; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux (Boussoum, 2012).

II.6 Conséquences des transferts de masse

II.6.1 Conséquences sur les produits emballés

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au polymère peuvent se transférer à l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique et/ou toxicologique. Ce phénomène de migration est étroitement lié à la composition du produit emballé (nature, volatilité, concentration des molécules). D'autre part, la sorption de certaines molécules de l'aliment par les matériaux polymères peut causer une perte d'arôme et un déséquilibre aromatique (Zaki, 2008).

II.6.2 Conséquences sur les matériaux polymères

Les phénomènes de transport (pénétration de solvant ou migration d'adjuvants) peuvent provoquer le vieillissement physique des polymères qui se traduisent par une altération lente et irréversible de ses propriétés. Cette altération peut concerner la structure chimique de ses molécules, la composition du matériau ou son état physique (Zaki, 2008).

II.6.2.1. La plastification et le gonflement

La figure II.3 schématise la pénétration des molécules d'un solvant dans un système polymère en détruisant des liaisons intermoléculaires. La cohésion du système polymère est par conséquent affaiblie et la mobilité moléculaire augmente. Cela se traduit par une diminution de la contrainte au seuil de l'écoulement et une diminution de la température de transition vitreuse. Ce phénomène est appelé plastification. Une autre conséquence de l'absorption de solvant, visible sur le schéma est le gonflement du polymère. (Maou, 2012)

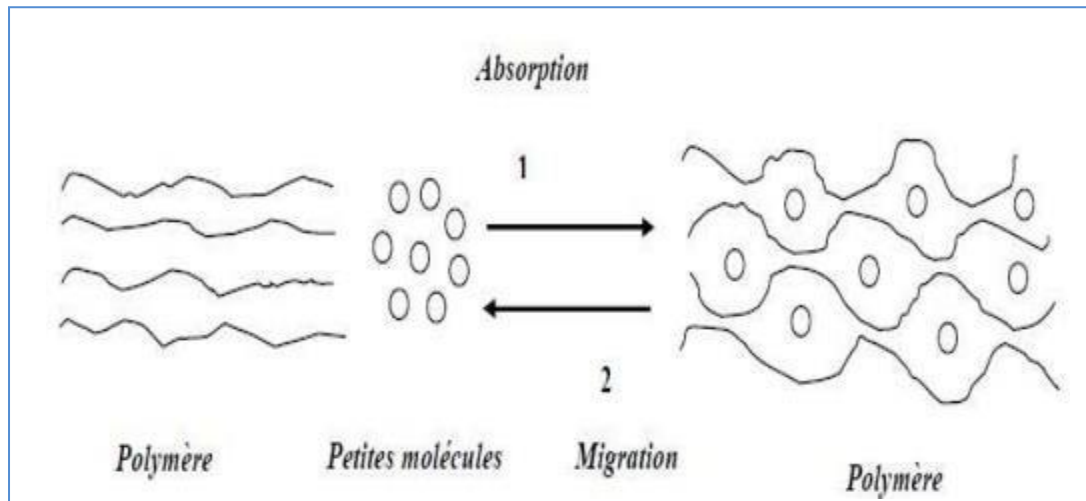


Figure II.3 : Schématisation des phénomènes de transfert de masse (Azzi, 2017).

II.6.2.2. La migration d'adjuvants

La perte d'adjuvants résulte de la migration de ces derniers hors des matériaux. Dans tous les cas, le départ de l'adjuvant se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé apporter au polymère.

On peut distinguer trois mécanismes principaux : (Azzi, 2017)

a) Évaporation : Les molécules du plastifiant se trouvant à la surface peuvent donc passer dans l'atmosphère, d'où l'existence d'un gradient de concentration dans l'épaisseur du matériau. La capacité d'évaporation du plastifiant est directement liée au poids moléculaire de ce dernier.

b) Extraction: Les phénomènes d'extraction sont à prendre en compte dans le cas de contact entre un polymère et un milieu liquide.

L'exsudation : L'exsudation n'est autre que le résultat d'une évolution vers l'équilibre. Dans certains cas, le mélange (polymère + adjuvant) peut être destabilisé par un tiers corps provenant de l'environnement.

Les principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants sont schématisés sur la figure II.4

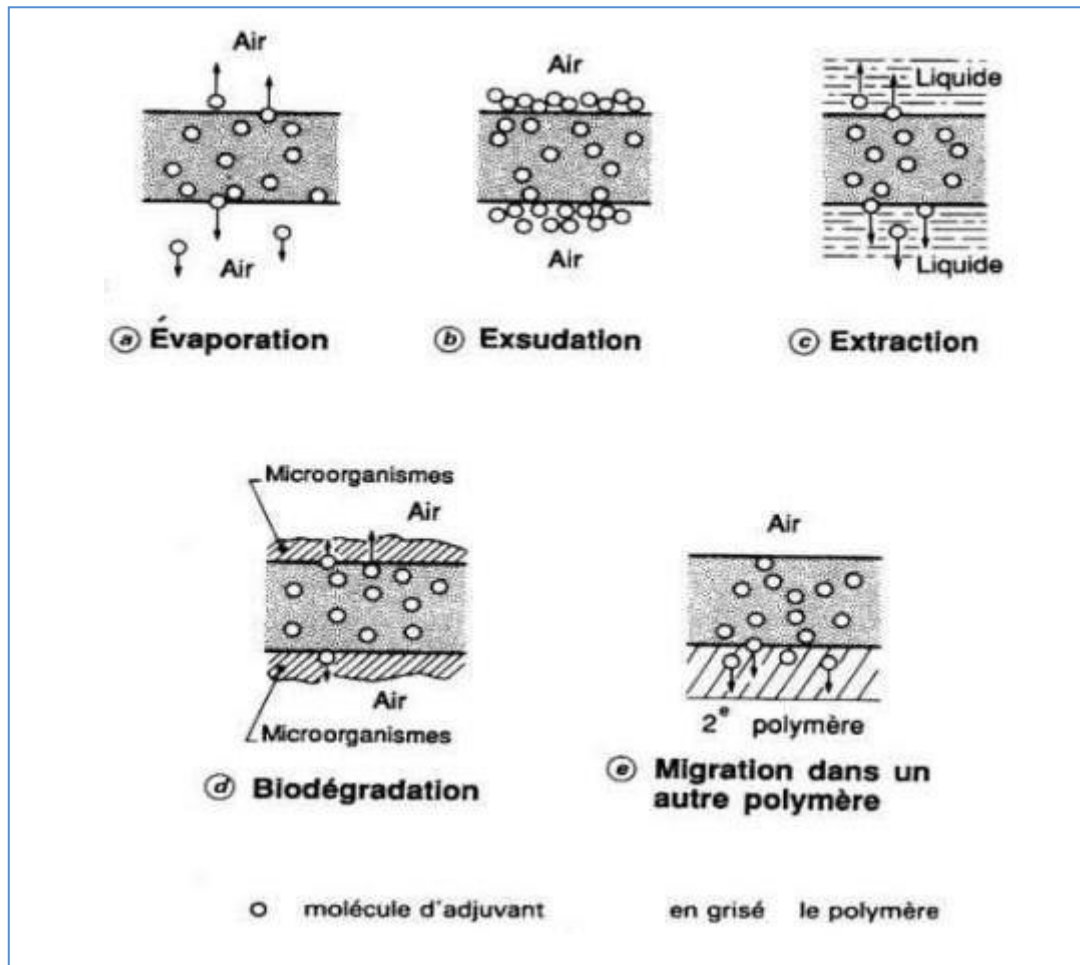


Figure II.4 : Schématisation des différents mécanismes de perte d'adjuvants (Azzi, 2017)

II.7 La réglementation dans les emballages

Parmi les phénomènes de transfert entre l'aliment et l'emballage qui ont été décrits, la migration est le phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine. La réglementation des emballages s'intéresse donc 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 de la composition ou des caractères organoleptiques de ces denrées : C'est le principe d'inertie (règlement 1935/2004 du Parlement Européen et du Conseil, directive 2002/72/CE amendée en 2004). Ce règlement prend en considération tous les matériaux destinés ou susceptibles d'entrer au contact des aliments (Berlinet, 2006).

La directive 2002/72/CE était associée à des textes de référence qui spécifient les dispositions pour la réalisation des essais de migration dans des simulants alimentaires. Ces textes de référence sont les suivants: (Bach, 2011)

- **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).
- **Directive 97/48/CE qui modifié la directive 82/711/CE:** précise que les essais de migration doivent toujours être réalisés selon les conditions de contact correspondantes au pire cas prévu pour les matériaux soumis à étude. Cette directive définit comment réaliser des essais de substitution et alternatifs, quand l'essai de migration n'est pas réalisable pour des raisons techniques liées à la méthode d'analyse.
- **Directive 85/572/CEE:** précise la liste des simulants et indique comment faire le choix des simulants appropriés pour réaliser les essais de migration, en tenant en compte de la composition chimique des denrées alimentaires et aussi de leur état physique

II.7.1 les limites de migration

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens :

a) Les limites de migration globale (LMG)

La limite supérieure de migration globale est fixée en Europe à 10 mg/dm² de surface du matériau d'emballage ou 60 mg/Kg d'aliments emballés. Par contre aux Etats-Unis elle est fixée a 50mg/kg (**Pradeau, 2006 ; Boussoum, 2012**).

b) Les limites de migration spécifique (LMS)

La réglementation européenne a fixé une limite de migration spécifique (LMS) concernant les migrants de façon individuelle et basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg/kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 kg ingère quotidiennement 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface (**Zaki, 2008**), soit :

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{ mg/dm}^2 \text{ de matériau}$$

c) 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 (**Bach, 2011**).

d) La concentration maximale par unité d'emballage (QMA)

Cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 ppb dans l'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm² de matériau (**Pennarun, 2001**).

II.7.2 Evaluation de la migration.**II.7.2.1. Les tests de migration.**

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 85/572 puis 97/48/CEE précise les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être effectués. Pour cela, des liquides simulant les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions de tests (temps de contact et températures) sont normalisées (**Pennarun, 2001**).

a) Les milieux simulateurs

Les aliments ont une composition complexe qui rend difficile la détermination de la migration des substances chimiques de l'emballage vers le produit alimentaire. Ainsi la directive européenne propose de simuler la migration dans des solvants précis (**Kouame, 2004**). Le tableau suivant présente les différents simulateurs pour les tests de migration.

Tableau II.5: les types d'aliments et leur simulateur pour les tests de migration (**97/48/CEE**).

Types d'aliment	Simulateur d'aliment	Nom du simulateur
Aliments aqueux de pH>4.5	Eau distillée ou de qualité équivalente	A
Aliments acide de pH<4.5	Acide acétique à 3% (p/v) dans l'eau	B

Aliments 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. Sinon elle peut être remplacée par un mélange de triglycérides synthétiques (HB307, Myglyol) ou de l'huile de tournesol ou de maïs	D
Aliments secs	Poly(phénylène oxide)	Néant

b) Les conditions de contacts.

Selon les conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec les denrées alimentaires, La température et la durée du test de migration à prendre en considération sont définies dans les Tableau II.5 et II.6

Tableau II.6: Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE)

Temps de contact réel	Durée de l'essai
$t \leq 0.5 \text{ h}$	0.5 h
$0.5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 j

Tableau II.7 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE)

Température de contact	Température du test
$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	5°C
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20°C
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40°C
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70°C
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100°C
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	121°C
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	130°C
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	150°C
$T > 150^{\circ}\text{C}$	175°C

II.7.2.2. Les tests de substitution

Lorsque pour des raisons techniques, les tests de migration avec les simulateurs classiques ne sont pas réalisables, des tests de substitution peuvent être utilisés. La directive 97/48/CEE modifie la directive 82/711/CEE en définissant les solvants de substitution, les conditions de température et de temps de contact pour ces tests de substitution. Quelques correspondances entre le simulateur D et les solvants de substitution (isooctane et éthanol 95%) sont répertoriées dans le Tableau II.7 (Pennarun, 2001).

Tableau II.8: exemples de conditions de tests de substitution avec l'isooctane et l'éthanol
(97/48/CEE)

Conditions des tests de migration avec le simulateur D	Conditions de substitution avec l'isooctane	Conditions de substitution avec l'éthanol
10 jours à 5°C	0.5 jour à 50°C	10jours à 5°C
10 jours à 40°C	2 jours à 20°C	10 jours à 40°C
2 heures à 70°C	0.5 heure à 40°C	2 heures à 60°C
2 heures à 100°C	1.5 heure à 60°C	3.5 heures à 60°C
2 heures à 175°C	4 heures à 60°C	6 heures à 60°C

CHAPITRE III

Mise en œuvre expérimentale

CHAPITRE III : Mise en œuvre expérimentale

Dans ce chapitre nous présentons le matériel et les procédures utilisés pour préparer les différentes formulations nécessaires à l'étude, ainsi que les diverses techniques de caractérisation. Deux types d'emballage ont été étudiés: les emballages plastiques et les emballages métalliques.

Partie I : Stabilité de polyéthylène et polypropylène destiné aux emballages alimentaires

III.1. Matériaux utilisés

III.1.1 Le Polypropylène

Le polypropylène utilisé dans ce travail est un homopolymère, commercialisé sous la référence **PP 506P Homopolymer for Raffia applications**, produit par la société SABIC (Arabie Saoudite) sous forme granulée destinée pour les applications de contact alimentaire ; dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Les caractéristiques de polypropylène PP 506P.

Propriété	Valeur
Densité à 23°C	905kg/m ³
Indice de fluidité à chaud en masse (à 230°C et 2,16kg de charge)	4,8g/10 min
Température de fusion	250°C-260°C
Forme	Granulée
Couleur	transparente

III.1.2 Les colorants

Quatre colorants (figure III.1) incorporés dans une matrice de polyéthylène, destinés à la coloration de matrice de base (PP) pour confectionner des films pour emballage alimentaire.

Les principales caractéristiques de ces colorants sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.2: les caractéristiques des différents colorants

caractéristiques	Le colorant jaune	Le colorant blanc	Le colorant vert (1 et 2)
Polymère de base	PEBDL	PEBDL	PEBDL
% du colorant	3%	5%	3%
Température de fusion (°C)	240°C	280°C	220°C
Résistance à la lumière	7	7	6
Densité apparente g/cm	0.65 g/cm	1.1 g/cm	0.65 g/cm
Humidité	<0,15 %	<0,15 %	<0,15 %



Figure III.1 : Les quatre colorants utilisés.

III.1.3 Les simulants

Les simulants utilisés dans cette étude sont :

- ❖ Eau distillée à une conductivité qui varie entre 2 à 3 pH=
- ❖ Huile de tournesol : l'huile utilisée est commercialisée par la société agro-industrie Cevital sous l'appellation « Fleurial ». La composition en acides gras de l'huile de tournesol que nous avons utilisée est la suivante (en % massique) :
 - 10% d'acide gras saturés.
 - 30% d'acide gras mono-insaturés.
 - 60% d'acide gras polyinsaturés.

Viscosité est de 40 cP à $T=20^{\circ}\text{C}$.

III.2 Procédures expérimentales

Les techniques de transformation des plastiques dépendent de la nature des polymères et de la destination des produits finis. Parmi les méthodes utilisées pour la fabrication des pièces et des objets en polymère citant : le procédé d'injection, d'injection soufflage, d'extrusion, d'extrusion soufflage, thermoformage, etc.

Dans notre étude, nous avons utilisé la méthode d'extrusion dans le but de préparer les formulations plastiques destinées à être en contact avec des simulants liquides. La procédure suivie est décrite ci-après.

III.2.1 l'extrusion

L'extrudeuse utilisée dans cette étude pour la préparation des différentes formulations est une extrudeuse bi-vis de marque DSM Xplore Netherlands (figure III.2) qui appartient au laboratoire des matériaux organiques (LMO) à l'université de Bejaia. La température de l'extrusion est maintenue à 250°C , avec une vitesse de rotation de 75tr/mn et un temps de séjour de 3 min. une fois les extrudâts sont récupérés, ils sont laissés refroidir à l'air libre, ensuite utilisés dans l'élaboration des films plastiques.



Figure III.2: l'extrudeuse DSM Xplore Netherlands.

III.2.1.1 Préparation des formulations

Les différentes formulations sont préparées avec un mélange de 99.5% du PP vierge et de 0,5% de chaque colorant.

La notation adoptée pour les différentes formulations obtenues est la suivante :

Tableau III.3: la notation et la composition adoptée pour chaque formulation

La notation adoptée	La composition de chaque formulation
Formulation 1	0,5% du colorant vert 1 99,5% du PP vierge
Formulation 2	0,5% du colorant vert 2 99,5% du PP vierge
Formulation 3	0,5% du colorant jaune 99,5% du PP vierge
Formulation 4	0,5% du colorant blanc 99,5% du PP vierge

III.2.2 Préparation des films

La préparation des films a été effectuée à l'université Ferhat Abbas à Sétif et cela avec une presse manuelle à plateaux chauffants de marque POLYLAB (figure III.3).

Après avoir préparé de petits morceaux de chaque formulation, on les dispose entre deux plaques métalliques munies de deux feuilles de téflon à 190°C maintenu sous pression pendant 2 minutes.



Figure III.3: une presse manuelle de marque POLYLAB

Les films obtenus sont représentés dans la figure suivante :

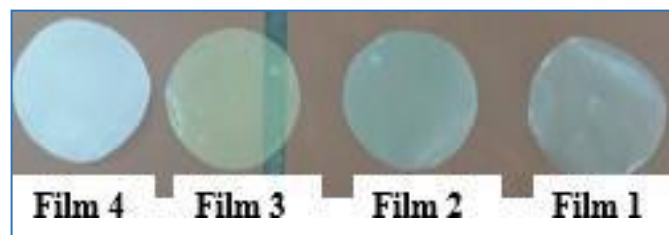


Figure III.4 : Les films obtenus à partir des formulations préparées à base de PP vierge et PEBDL coloré

III.2.3 Étude préliminaire du phénomène de la migration

Dans des tubes à essai, une masse de 0,1g de chaque formulation découpée en morceaux est introduite dans 10ml de chacun des liquides simulateurs (eau distillée et huile de tournesol), ensuite les tubes sont maintenus à une température fixe (23°C, 5°C et 50°C) pendant 2 mois.

L'analyse des simulants s'effectue chaque semaine par le spectrophotomètre UV-visible (pour l'eau) et IRTF (pour huile de tournesol).

Les résultats expérimentaux obtenus seront exposés de façon à mettre en évidence d'éventuelles migrations des colorants sous les conditions du contact (temps et température).

III.3 Les principales techniques de caractérisation

Afin de mettre en évidence le phénomène de stabilité des formulations préparées en contact avec les simulants étudiés, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées durant cette étude :

- ↳ La spectroscopie UV visible
- ↳ La spectroscopie IRTF et ATR
- ↳ Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)
- ↳ La diffraction des rayons X (DRX)
- ↳ Analyse thermogravimétrique (ATG)

III.3.1 La spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie UV-Visible consiste à soumettre une solution à un rayonnement de photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolets (de 190 à 400 nm) et dans celui du visible (de 400 à 700 nm). Sous l'effet de ce rayonnement, les composés en solution sont susceptibles de subir l'excitation de certains de leurs électrons de valence. Il en résulte une absorption à une longueur d'onde donnée. Cette absorption peut être directement reliée à la concentration de l'espèce absorbante par la loi de Beer-Lambert (**Pellegrin, 2013**)

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \quad \text{Eq III.1}$$

Avec :

- λ : la longueur d'onde (nm)
- A_{λ} : l'absorbance
- ϵ_{λ} : le coefficient d'absorption molaire ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- : La concentration molaire de l'espèce absorbante (M)
- : L'épaisseur de la cuve de mesure (cm)

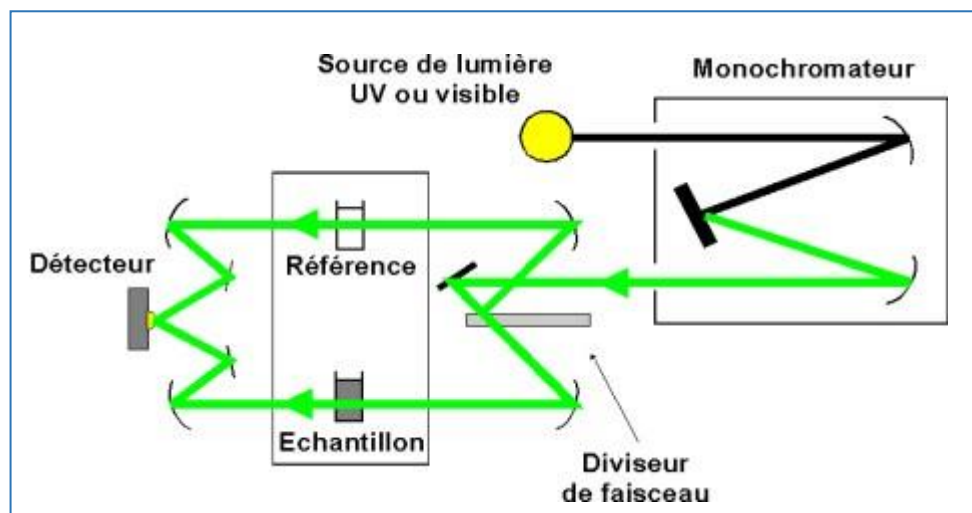


Figure III.5 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont été enregistrées sur un spectrophotomètre Thermo SCIENTIFIC (figure III.6) muni d'un logiciel de traitement « Thermo Insight 2 » selon les conditions opératoires suivantes :

- ❖ La cellule de mesures: cuve en quartz
- ❖ Mode d'analyse : Absorbance;
- ❖ Vitesse de balayage : 1200 nm/min ;
- ❖ Bande passante: 1nm;
- ❖ Étendue : 800 nm- 200 nm ;
- ❖ Temps d'intégration : 0.05 s
- ❖ Intervalle de mesure : 1,00 nm

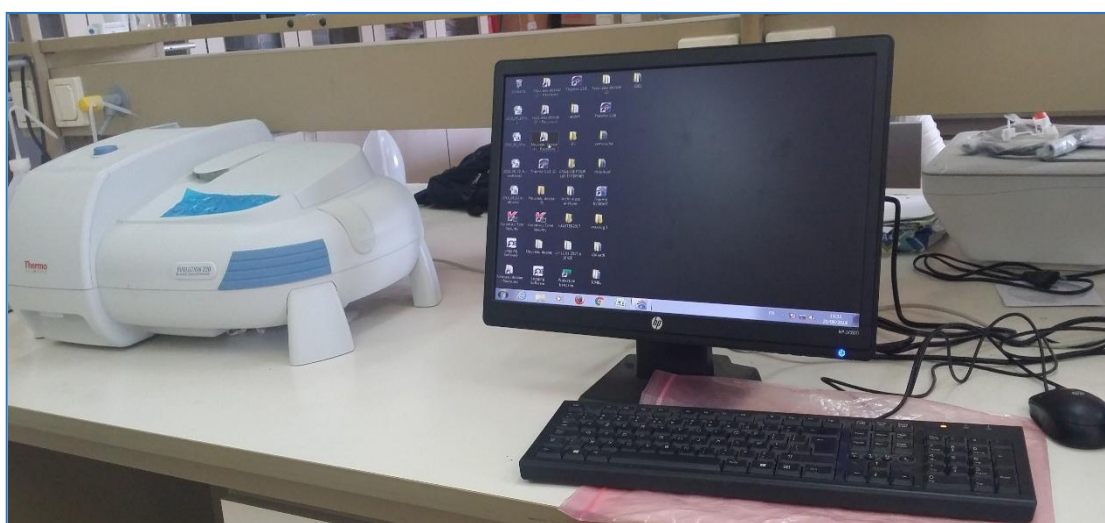


Figure III.6 : spectrophotomètre UV-visible de marque Thermo SCIENTIFIC

III.3.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composants majeurs de différents échantillons. Cette technique analytique consiste à produire un rayonnement infrarouge et lorsque la molécule reçoit ce rayonnement à une fréquence où elle peut entrer en résonance, celle-ci absorbe cette énergie et l'amplitude de ses vibrations se trouve augmentée.

Les spectres IRTF du simulant gras (huile de tournesol avant et après contact), des films élaborés avant et après contact ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier de marque Affinity-1 SHIMADZU (figure III.7) pilotée avec un ordinateur doté d'un logiciel IRsolution par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- ❖ Résolution : 4 cm^{-1}
- ❖ Nombre de scans : 120.
- ❖ Gamme de nombre d'ondes : 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}



Figure III.7 : Spectromètre à transformée de Fourier de marque Affinity-1 SHIMADZU

Les spectres IR des polymères de base et colorants ont été enregistrés en mode ATR (Attenuated Total Reflexion) avec un spectromètre de type Agilent Technologies Cary 630 FTIR. L'avantage de mode ATR est qu'il permet d'analyser les échantillons directement dans leur état naturel (granules dans cette étude).



Figure III.8: Spectrophotomètre type Agilent Technologies Cary 630 FTIR (ATR)

III.3.3 Analyse par DRX

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plan réticulaire plus ou moins dense qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace (**Hanaa, 2009**).

Le dispositif expérimental de diffractomètre est représenté dans la Figure III.9 Il est essentiellement constitué de:

- Un tube à rayons X et un filtre pour avoir un rayonnement monochromatique.
- Un porte-échantillon et un détecteur de rayons X.
- Un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur.

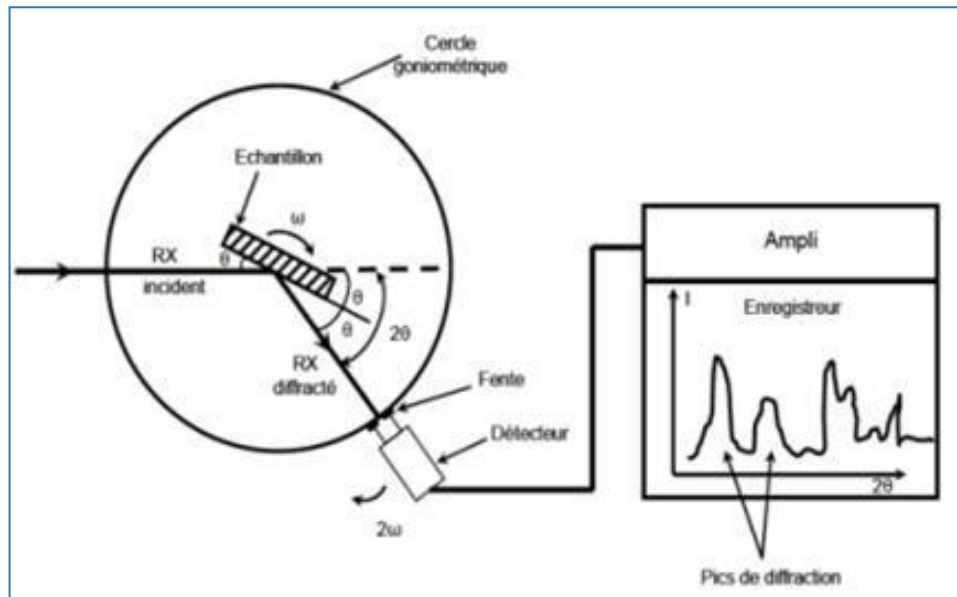


Figure III.9: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

Le principe de la technique est basé sur l'irradiation d'un faisceau monochromatique de rayons X avec un angle d'incidence (θ) sur la surface du matériau à étudier.

Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. Cette dernière a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{eq IV.2}$$

Avec:

- n : ordre de la réflexion.
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.
- d : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance deux plans consécutifs d'indices (hkl).
- θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

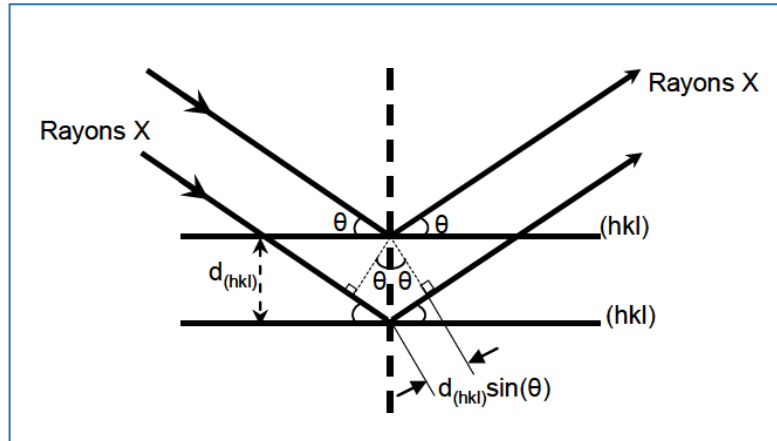


Figure III.10: Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires.

Mode opératoire

Afin de mettre en évidence les métaux présents dans les colorants, nous a fait appel à la calcination, cette étape est importante pour éliminer toute la matière organique présente dans ces colorants et par la suite une caractérisation des matières minérales.

Comme première étape, les échantillons sont mis dans un four à moufle de marque Nabertherm, la température augmente progressivement chaque 10min jusqu'à 550°C. les échantillons sont maintenus à cette température pendant 3heures.

Après calcination, les échantillons sont mis dans un dessiccateur pour les refroidir, puis ils sont analysés par un diffractomètre X'Pert Pro PANalytical (figure III.11)



Figure III.11 : le diffractomètre X'Pert Pro PANalytical

III.3.4 Analyse par l'ICP

Du point de vue sanitaire, il est recommandé de limiter autant que possible la présence de métaux lourds dans les emballages alimentaires. Pour mettre en évidence la présence des métaux lourds dans les colorants, nous avons fait appel à l'analyse par ICP.

Les sources de plasma couplées par induction (sources ICP) peuvent être associées soit à un spectromètre d'émission atomique (spectrométrie de rayonnements visibles), on parlera alors d'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), soit avec un spectromètre de masse, il s'agit alors d'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry). Dans les deux cas, le processus d'excitation est le même, une flamme de plasma d'argon dont les régions internes sont à des températures supérieures à 10 000 K. Ces instruments sont basés sur les propriétés ionisantes d'un plasma d'argon qui permet :

- ❖ avec l'ICP-AES, la mesure des émissions ioniques et atomiques des éléments présents dans l'échantillon, avec des intensités de bruit de fond très faibles.
 - ❖ Avec l'ICP-MS, la séparation avec un spectromètre de masse des ions correspondants aux éléments présents dans l'échantillon, avec un grand pouvoir de résolution.
- (Ludovic, 1998)**

L'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa

concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma où l'application d'un champ issu d'un générateur radio fréquence permet la création d'un plasma. Les températures atteintes par le plasma sont de l'ordre de 5000 à 10000K. Les eaux sont préalablement filtrées et acidifiées. Dans les cas d'échantillons contenant des matières en suspension ou pour des sédiments, une mise en solution est nécessaire. Le principal avantage de l'ICP-AES est d'être pratiquement insensible aux effets de matrice. Cette technique multi-élémentaire se caractérise aussi par une très grande sensibilité jusqu'au $\mu\text{g/L}$ (**Rosado, 2013**). Les principales composantes d'un ICP-AES sont:

- Un système d'introduction d'échantillon (nébuliseur) ;
- Une torche ICP ;
- Un générateur radio fréquence ;
- Un système optique qui permet d'acquérir des spectres d'émission du plasma ;
- Un système de traitement de signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis.

Procédure de caractérisation par l'ICP

Peser une quantité de chaque colorant dans un creuset ;

L'échantillon est calciné selon le même mode opératoire qui est décrit au paragraphe IV.3.3

Retirer le creuset du four et laisser refroidir dans un dessiccateur.

Les cendres obtenues sont soumises à une attaque acide (afin de les solubiliser dans un milieu acide en vue du dosage des métaux lourds par l'ICP), pour cela on prépare une eau régale (mélange de 30 ml d'acide chlorhydrique et 10 ml d'acide nitrique), la quantité de l'eau régale ajoutée pour chaque colorant est de 10ml.

Après la dissolution des échantillons dans l'eau régale, on met le mélange dans une fiole de 50ml et on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

L'analyse par l'ICP est effectuée avec un appareil de marque Thermo SCIENTIFIC, présenté sur la figure suivante :



Figure III.12 : Appareil Spectromètre ICP de marque Thermo SCIENTIC

III.3.5 Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique est une méthode qui permet de tracer l'évolution de la masse de l'échantillon lors d'une montée en température. Cette méthode permet ainsi d'étudier la stabilité thermique des matériaux.

Les mesures sont réalisées avec LINSEIS STA PT 1600 (FIGURE IV.14) sous un flux gazeux inerte d'azote. À l'aide d'une thermobalance, une masse de 5 à 25mg d'échantillon est déposée dans un creuset en alumine. La gamme de température varie entre 25 jusqu'à 700°C avec une rampe de 10°C.min⁻¹



Figure III.13 : la thermogravimétrie LINSEIS STA PT 1600

III.4 Étude du phénomène de migration

Les expériences de migration sont réalisées sur des films des différents matériaux préparés.

Les films préparés sont mis en contact avec les deux simulants, l'eau distillée ainsi l'huile de tournesol. L'épaisseur est mesurée pour chaque film à l'aide d'un micromètre (précision de $\pm 1\mu\text{m}$) de marque Schut, présenté dans la figure III.14.

Son avantage réside dans la vis micrométrique qui lui donne une bonne précision ($\pm 1\mu\text{m}$) ainsi qu'une bonne fidélité.



Figure IV.14 : photo du micromètre Schut

Le volume de simulant et l'épaisseur de chaque film mis en contact sont présentés dans les tableaux suivants :

III.4.1 Simulant aqueux (l'eau distillée)

Tableau III.4 : Quantité de simulant aqueux et l'épaisseur de film mis en contact

Type de film	Quantité de simulant	Épaisseur de film
Film vert 1	50ml	0,0956
Film vert 2	50ml	0,1000
Film jaune	50ml	0,0998
Film blanc	50ml	0,1602

III.4.2 Simulant gras (l'huile de tournesol)

Tableau III.5 : Quantité de simulant gras et l'épaisseur de film mis en contact

Type de film	Quantité de simulant	Épaisseur de film
Film vert 1	50ml	0,0896
Film vert 2	50ml	0,0976
Film jaune	50ml	0,1326
Film blanc	50ml	0,1242

Pour reprendre les mêmes conditions qu'un emballage réel, nous avons juste immergé une seule face du film, c'est-à-dire que l'autre face n'est pas en contact avec le simulant.

Les différentes étapes du travail réalisé sont résumées dans l'organigramme suivant :

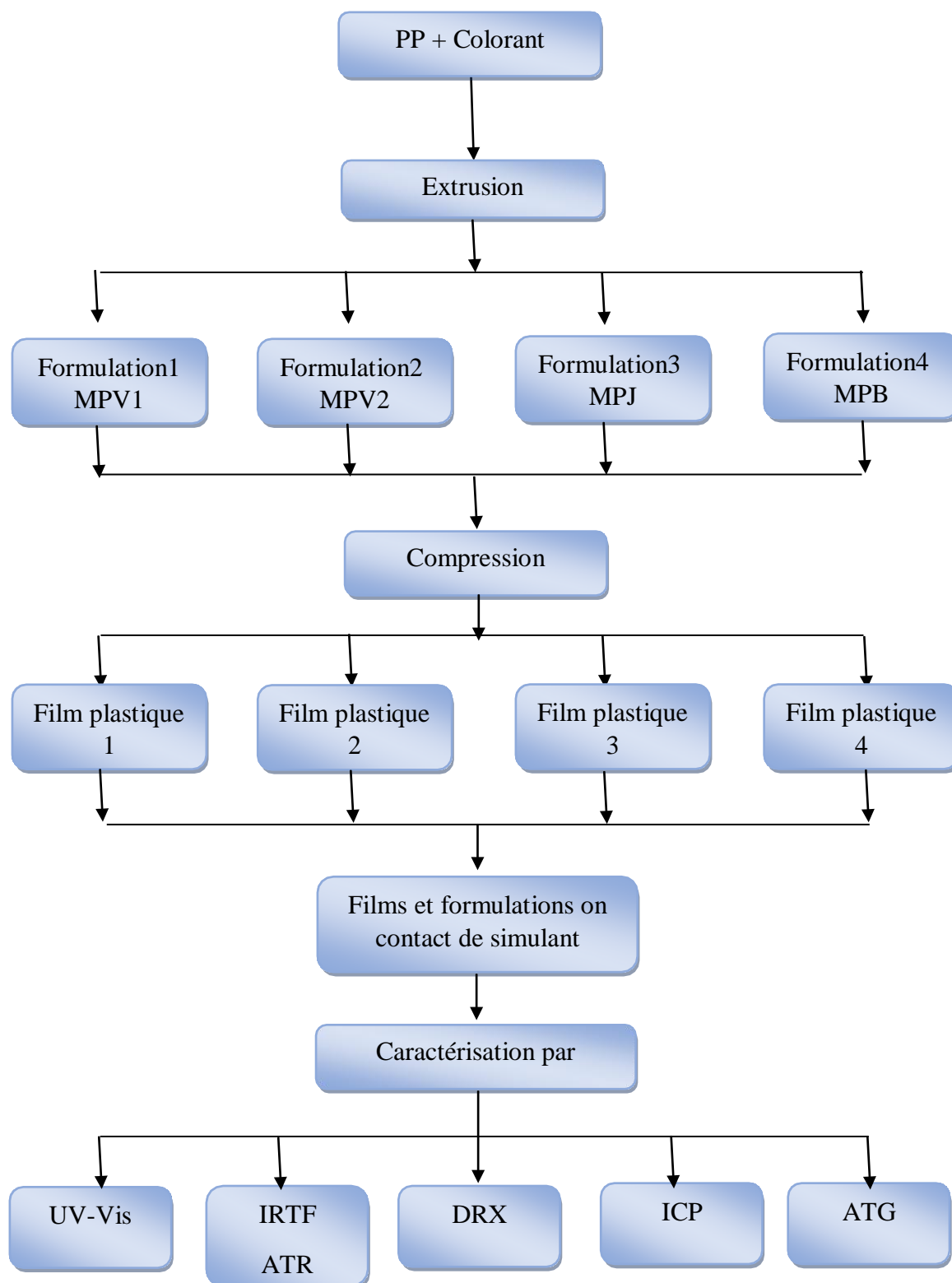


Figure III.15 : Organigramme présentant les différentes étapes de la mise en œuvre expérimentale

Partie II : Évaluation de la qualité des boîtes métalliques d'ananas

Dans cette partie, nous avons examiné un autre type d'emballages qui est du type métallique.

Certains matériaux métalliques comme l'aluminium ou le fer chromé sont souvent vernis sur les deux faces intérieure et extérieure. La fonction essentielle des vernis est de minimiser les interactions des métaux de l'emballage avec les produits conditionnés et le milieu extérieur.

Le problème posé dans cette partie c'est que des boîtes métalliques de conserve contenant des tranches d'ananas ne sont pas vernies sur la surface en contact d'aliment. Pour cela nous avons adopté un protocole expérimental qu'il va nous permettre le dosage des métaux et qui ont pu migrer dans le sirop contenant les tranches d'ananas ou dans les tranches d'ananas, elle-même.

La méthode d'analyse utilisée dans cette partie est la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

III.5 Matériaux utilisés

- Trois boîtes d'ananas de marque Golden Smile représenter dans la figure III.16 à différentes dates de fabrication et de péremption.



Figure III.16 : Boîte de conservation d'ananas de marque GOLDEN SMILE

La notation adoptée pour les différentes boîtes est représentée dans le tableau suivant :

Tableau III.6 : Notation adoptée pour chaque boîte de conservation d'ananas

boîte	Date de fabrication	Date de péremption
A	13/01/2017	13/01/2020
B	03/02/2017	03/02/2020
C	28/11/2016	28/11/2019

III.6 Procédure expérimentale

✓ Les tranches d'ananas

Dans une étuve, deux tranches d'ananas de chaque boîte sont séchées à $T=50^{\circ}\text{C}$ jusqu'à ce qu'une masse stabilise.

Une quantité de tranches d'ananas séchées est pesée et calcinée à 550°C dans un creuset en porcelaine dans un four à moufle pendant trois heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches (figure III.17). Ces dernières sont attaquées par 1ml d'eau régale et le résidu est dissout dans de l'eau distillée et le compléter jusqu'à 5 ml. Puis analysé par l'ICP.



Figure III.17 : Les cendres obtenues après calcination

✓ Le sirop

Le sirop récupéré de chaque boîte est attaqué par 10ml de l'eau régale, la solution obtenue est mise dans une fiole jaugée puis on le complète avec l'eau distillée jusqu'à 50ml (trait de jauge).

Le tableau suivant donne le pH de sirop récupéré de chaque boîte de conservation:

Tableau III.7 : Le pH de sérum contenu dans chaque boîte

Boîte	Le pH
A	3,14 à 21,7°C
B	2,70 à 21,6°C
C	3,11 à 20,9°C

✓ **La boîte d'ananas**

On met dans chaque boîte 200ml d'eau distillée, puis elle est laissée pendant 10jours.
L'eau est alors récupérée et analysée par ICP.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

Ce dernier chapitre est consacré dans un premier temps à la caractérisation des films élaborés afin d'évaluer la stabilité en contact des deux simulants étudiés (eau et huile de tournesol), et dans un deuxième temps l'évaluation de la qualité des boîtes de conserve métallique destinée à contenir des tranches d'ananas.

1^{er} partie : emballage polymères

IV.1 Étude préliminaire de phénomène de migration

IV.1.1. Simulant aqueux

➤ A : simulant contact formulation

Pour mettre en évidence l'éventuelle migration des colorants et d'autres adjuvants polymères dans l'eau à des différentes températures de stockage (T_{emb} , $T=50^{\circ}\text{C}$, $T=6^{\circ}\text{C}$), nous avons analysé par spectrophotomètre UV-visible, l'eau mise en contact avec les formulations préparés. Le temps de contact formulation-eau varie entre 13 jours et 67 jours.

Les spectres obtenus par spectrophotométrie UV-Vis pour les différentes formulations sont présentés dans les figures suivantes :

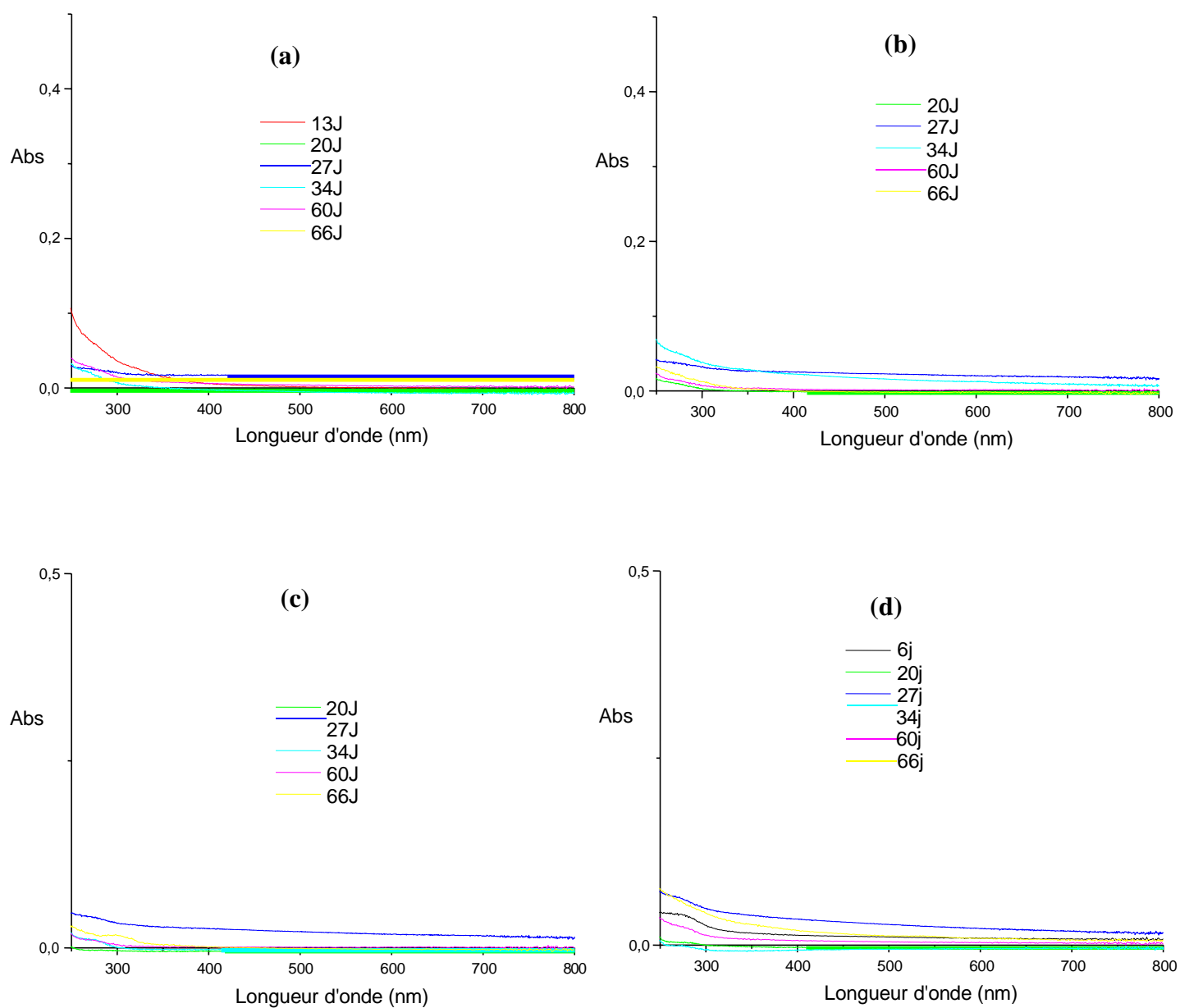


Figure IV.1 : Les spectres d'absorbance UV-Visible des simulants aqueux après contact avec les différentes formulations à 6°C. (a) : formulation1, (b) :formulation2, (c) formulation3, (d):formulation4.

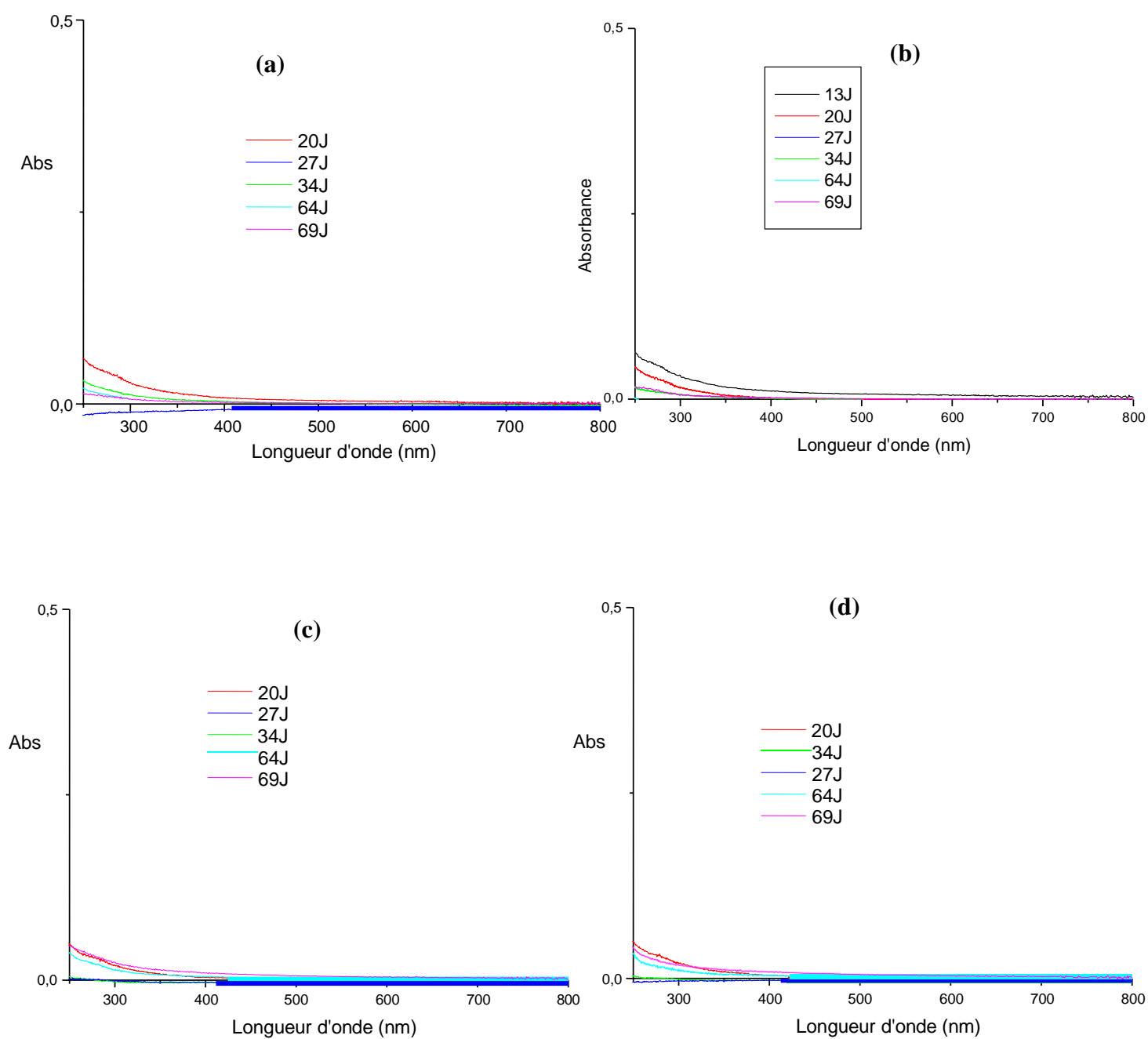


Figure IV.2: Les spectres d'absorbance UV-Visible des simulant aqueux après contact avec les différentes formulations à T ambiante. (a) : fomulation1, (b) :fomulation2, (c):fomulation3, (d):fomulation4

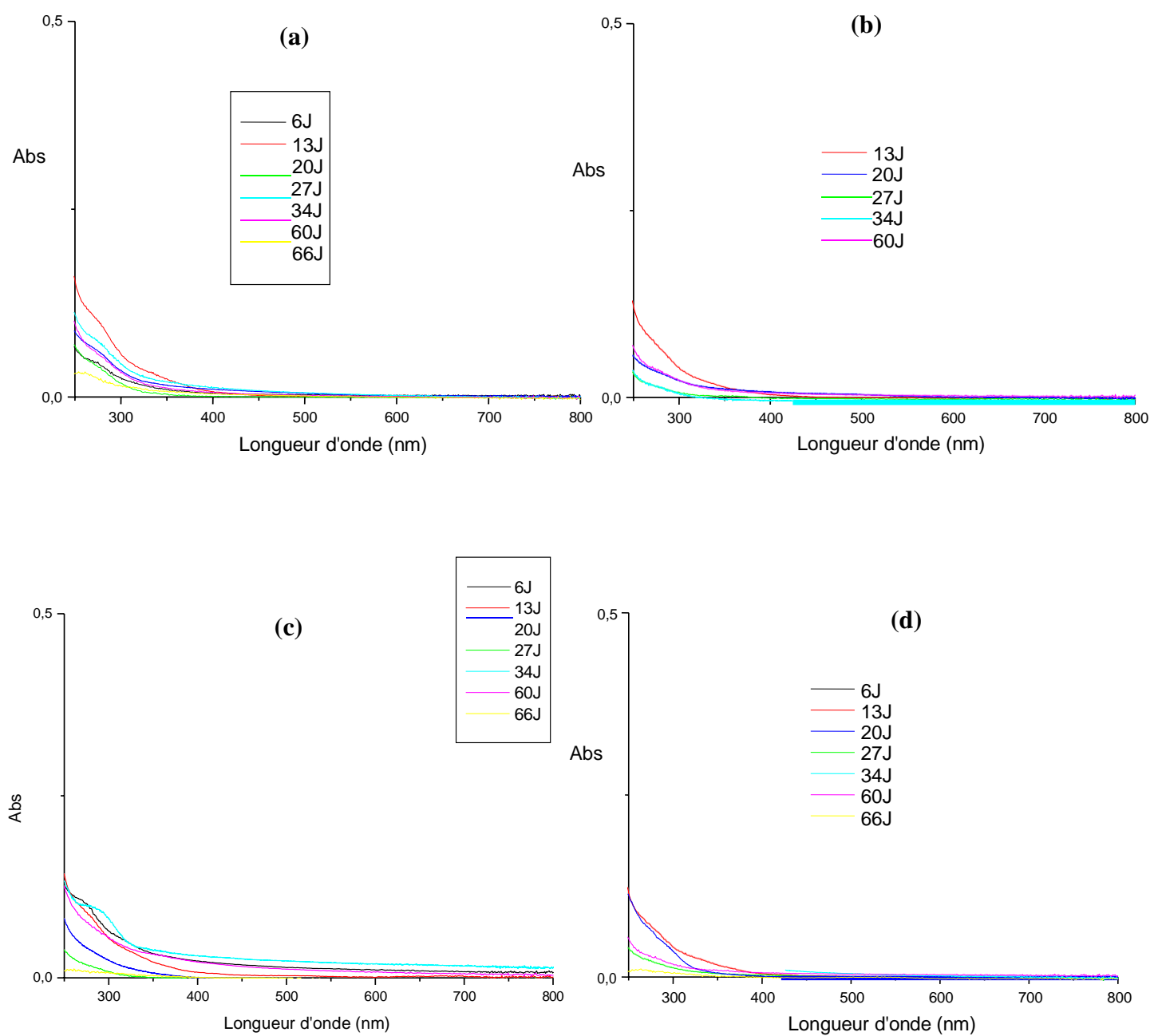


Figure IV.2: Les spectres d'absorbance UV-Visible des simulant aqueux après contact avec les différentes formulations à 50°C. (a) : fomulation1, (b) :fomulation2, (c):fomulation3, (d):fomulation4

D'après les figures IV.1, IV.2 et IV.3, nous remarquons que l'absorbance est très faible, dire nul. Aucun changement n'est enregistré.

Pendant toute la période de mise en contact, nous pouvons conclure que les formulations restent stables, aucun absorbant (en particulier les colorants) dans l'UV-Visible n'a été relargué dans l'eau

➤ **B : simulant contact film**

La figure IV.4 présente les spectres d'absorbance de simulant aqueux après contact des films au bout de 25 jours.

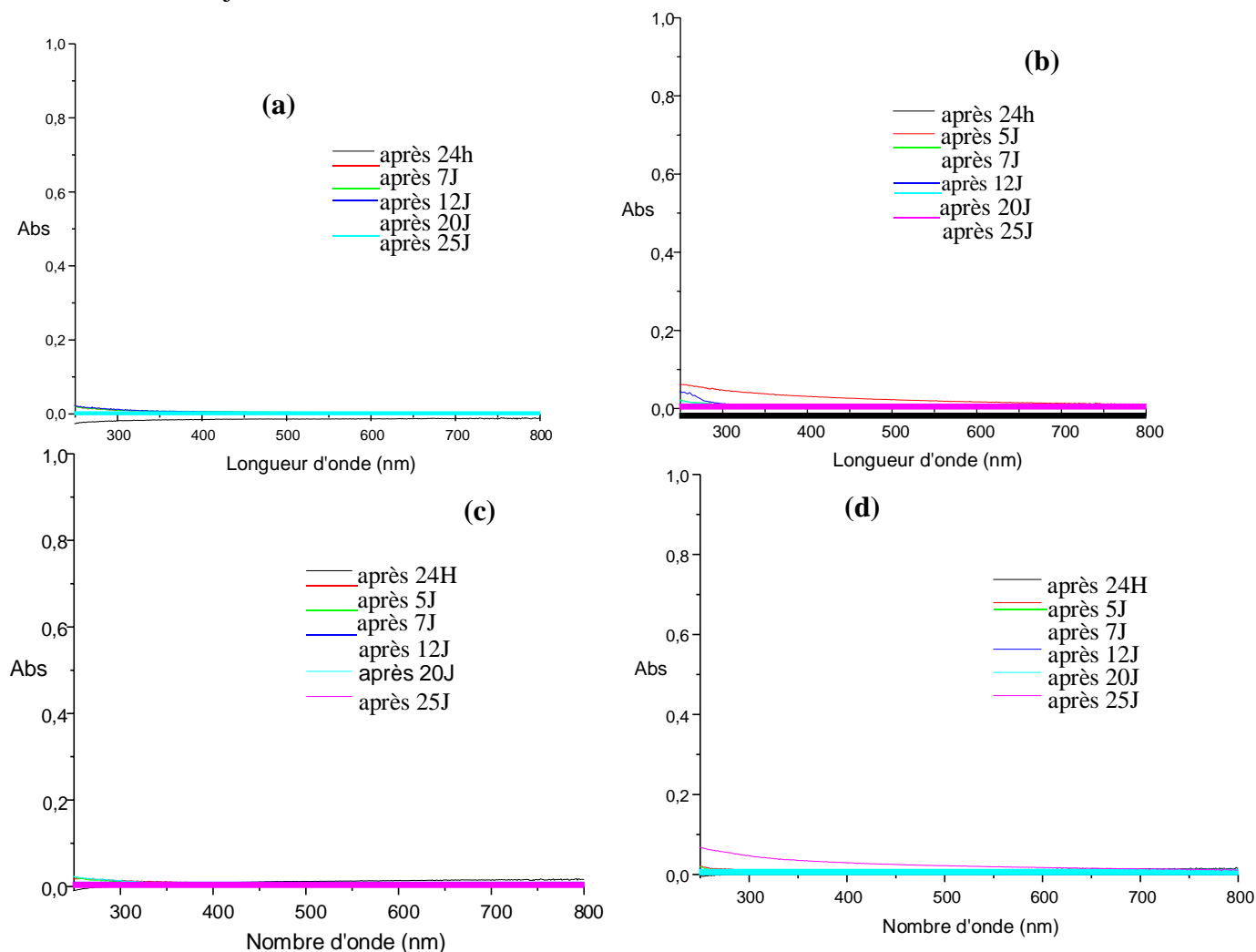


Figure IV.4: Les spectres d'absorbance UV-Vis des simulant aqueux en contact avec les films polymères à Température ambiante. (a) : fomulation1 (b) :fomulation2 (c) fomulation3 (d):fomulation4.

D'après la figure IV.4, nous ne remarquons aucune apparition d'une bande d'absorbance dans le simulant aqueux après contact avec les films même au bout de 25 jours.

Pendant toute la période de mise en contact, nous pouvons conclure que les films reste stables, absorbant (en particulier les colorants) dans l'UV-Visible n'a été relargué dans l'eau.

IV.1.2 Simulant gras (l'huile)

L'huile contact film, comme simulant gras, est analysée par l'infrarouge. Les spectres obtenus sont représentés dans les figures IV.5, IV.6, IV.7 et V.8.

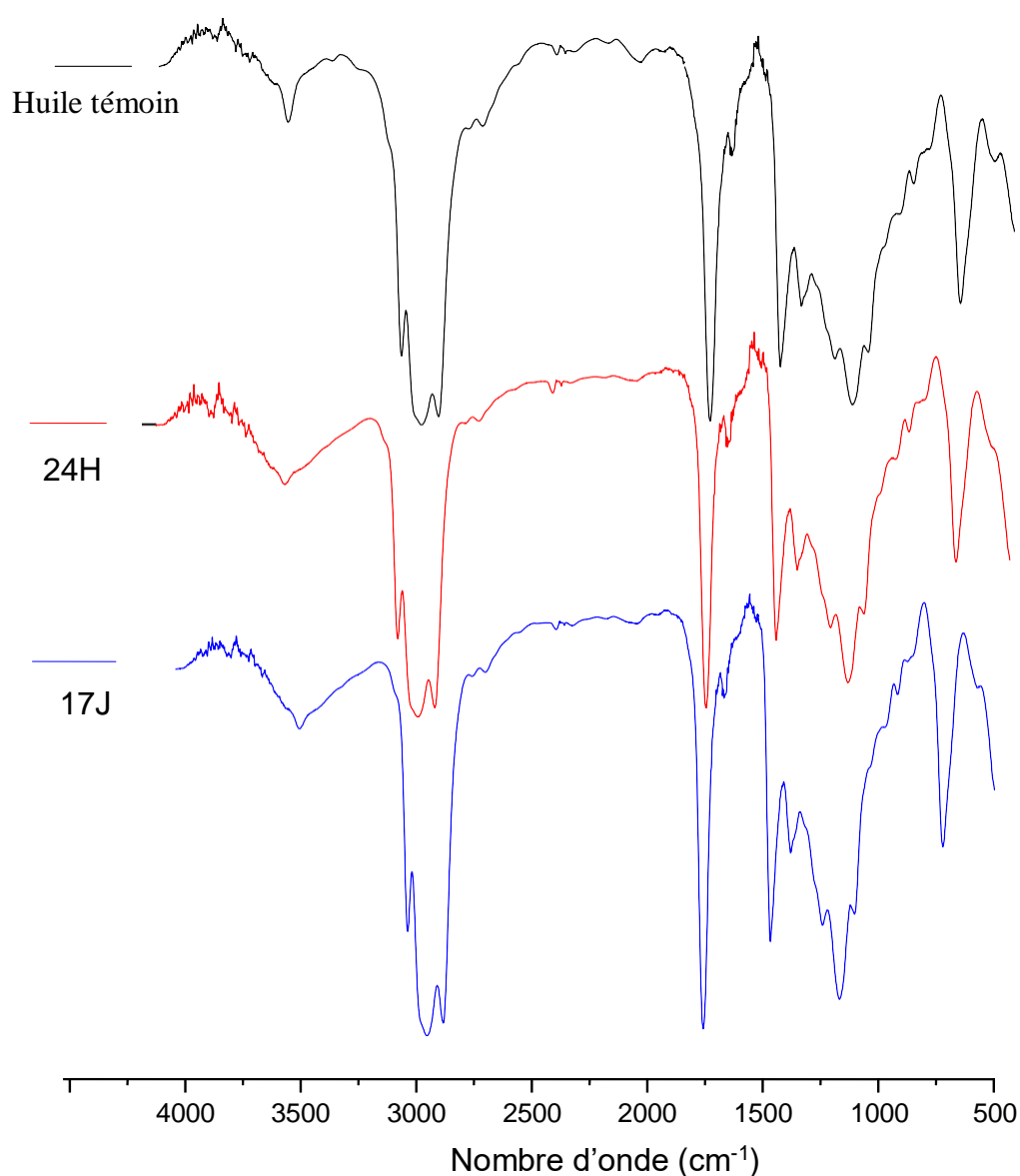


Figure IV.5 : Spectre IR de l'huile de tournesol avant et après contact avec le film1

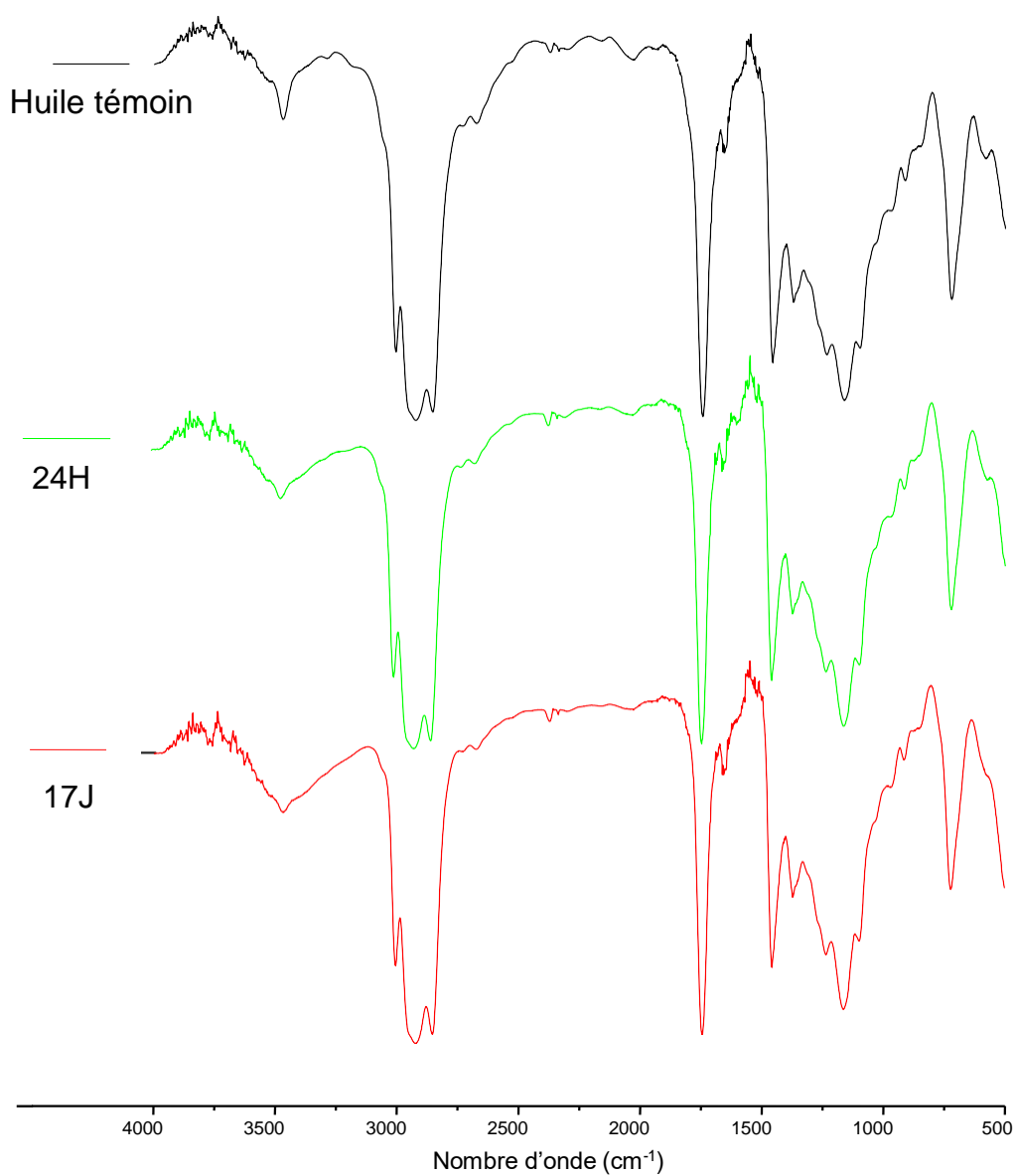


Figure IV.6 : Spectre IR de l'huile de tournesol avant et après contact avec le film2

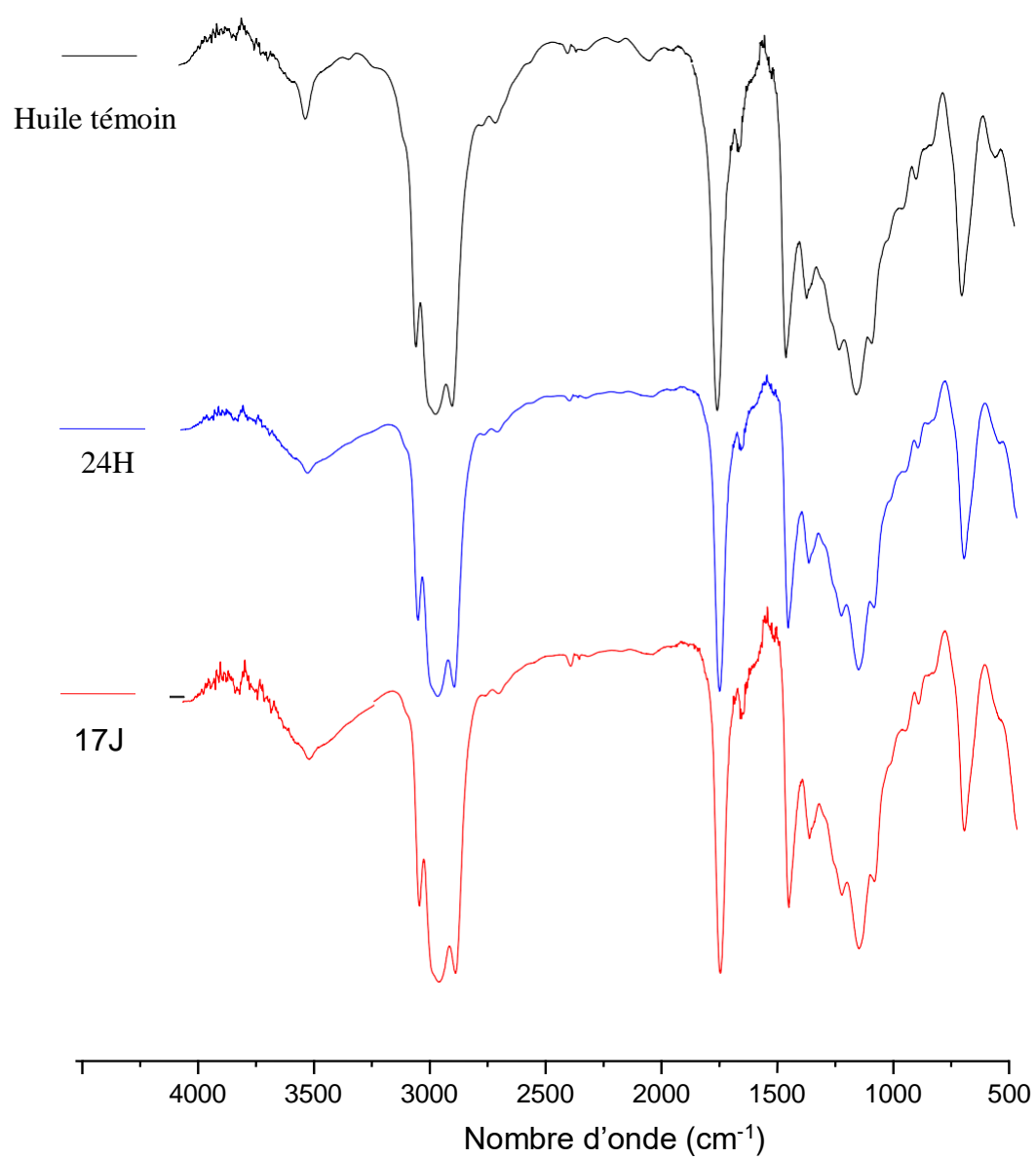


Figure IV.7 : Spectre IR de l'huile de tournesol avant et après contact avec le film3

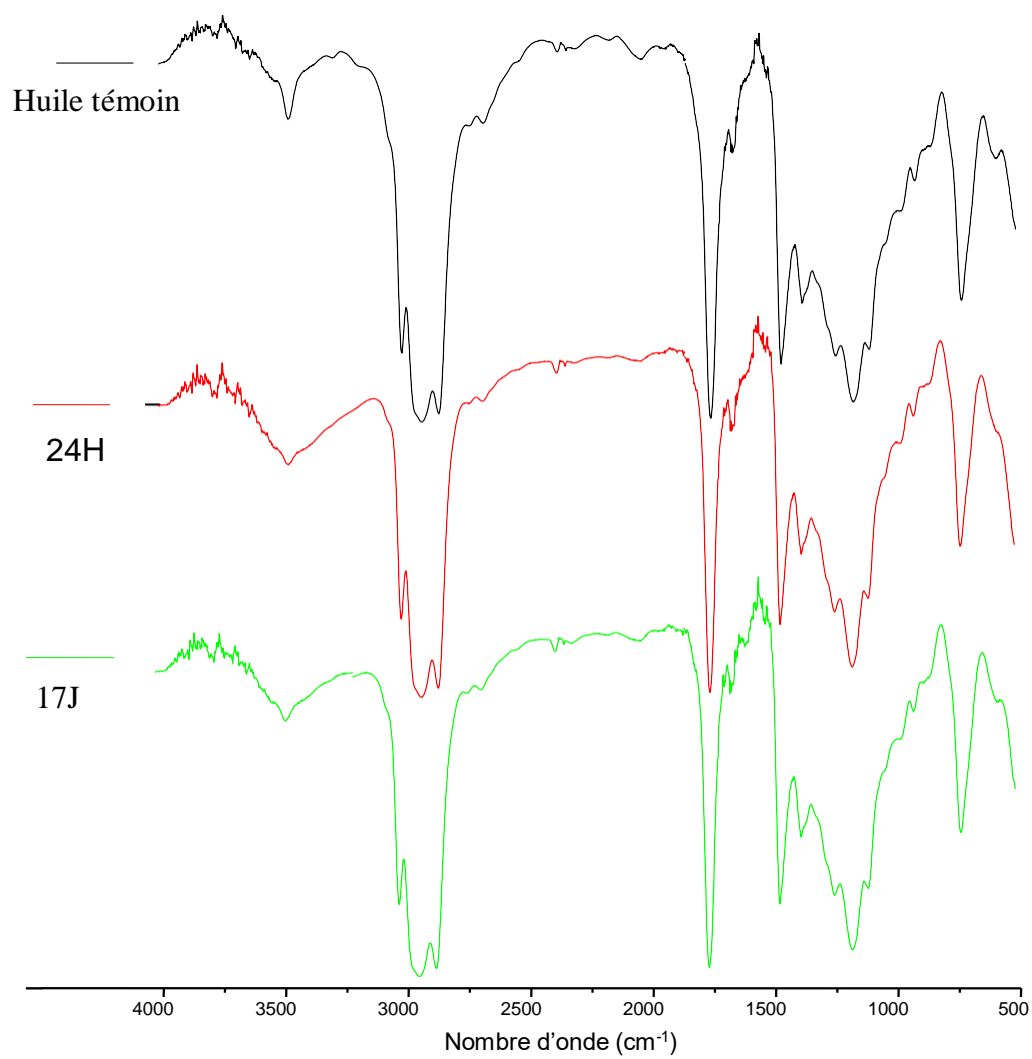


Figure IV.8 : Spectre IR de l'huile de tournesol avant et après contact avec le film4

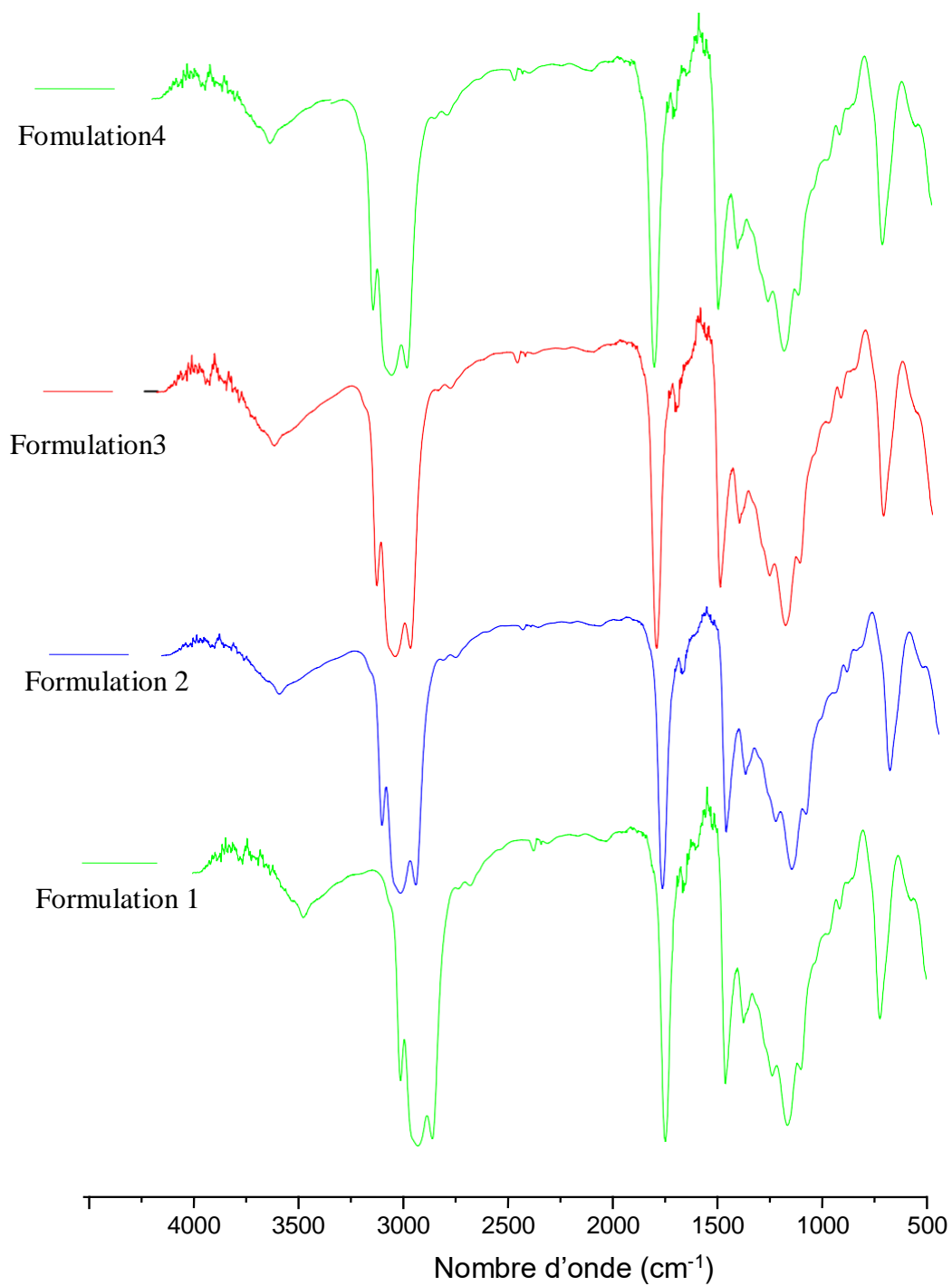


Figure IV.9 : Spectre IR de l'huile de tournesol après contact avec les formulations pendant 67jours

Nous remarquons, la superposition des spectres même avec variation du temps, pour chaque film, on prend par exemple le cas du film 1 dans la figure IV.5, le spectre enregistré après 24h de contact huile –film même après 17 jours de contact.

Cela indique que l'huile reste intacte même après 67 jours de contact avec les granulés, cela peut être confirmé d'après la figure IV.9., ou on remarque l'allure des spectres huile contact film est identique avec les spectres huile contact granulé.

Les figures IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13, représentent les spectres IR des films avant et après contact avec les deux simulant :

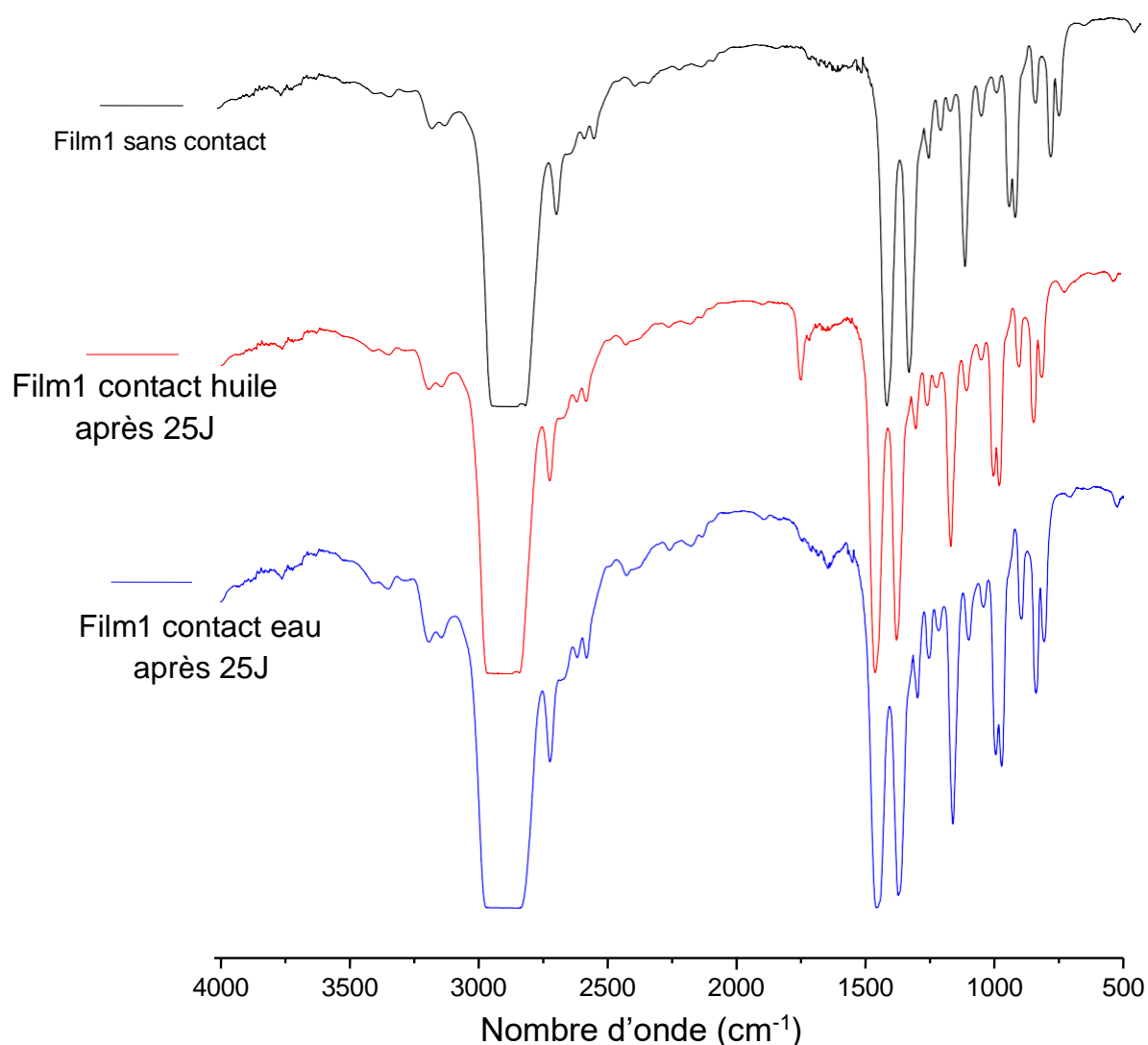


Figure IV.10 : Le spectre IR de Film1 avant et après contact avec les deux simulant

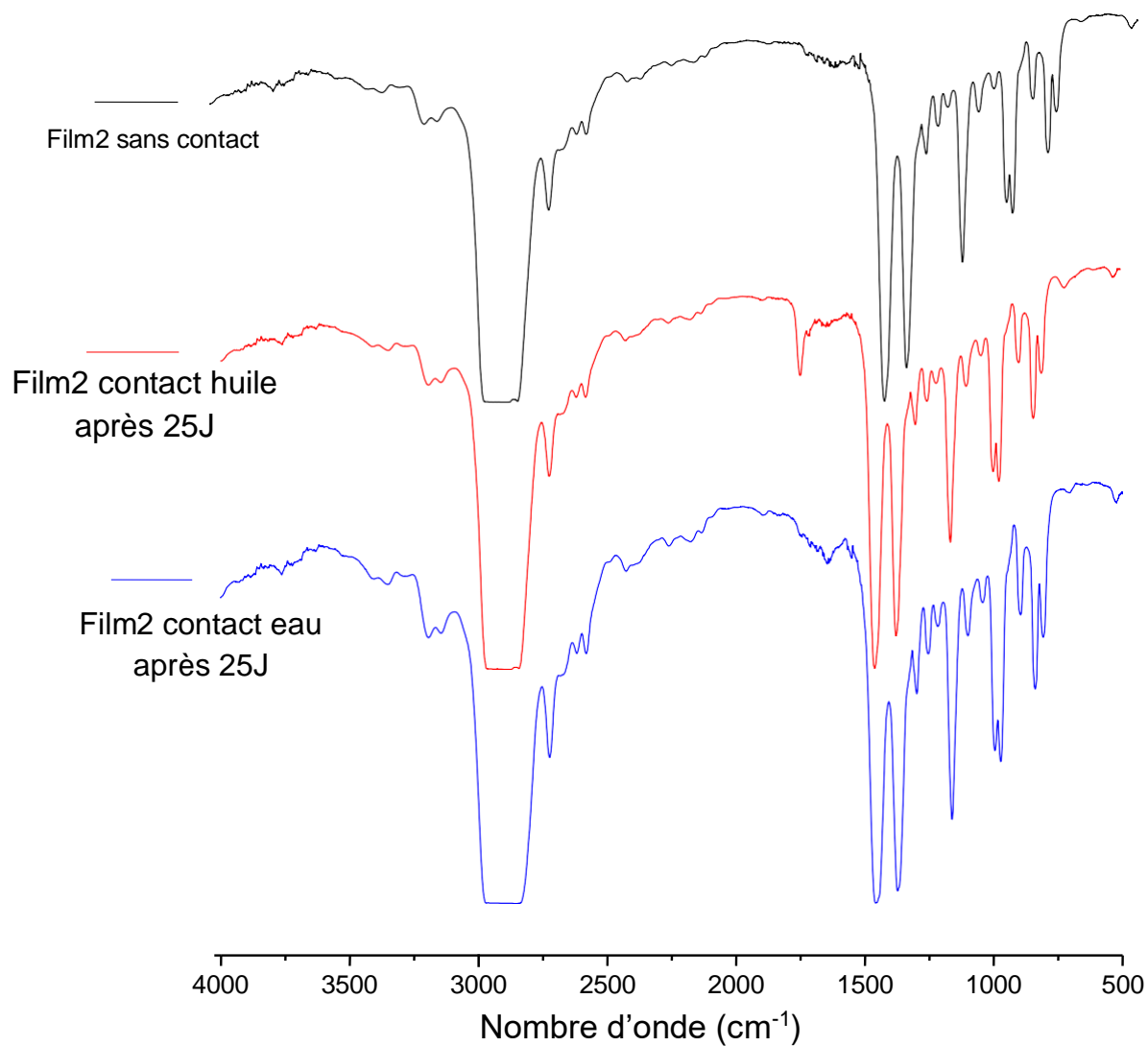


Figure IV.11 : Le spectre IR de Film2 avant et après contact avec les deux simulant

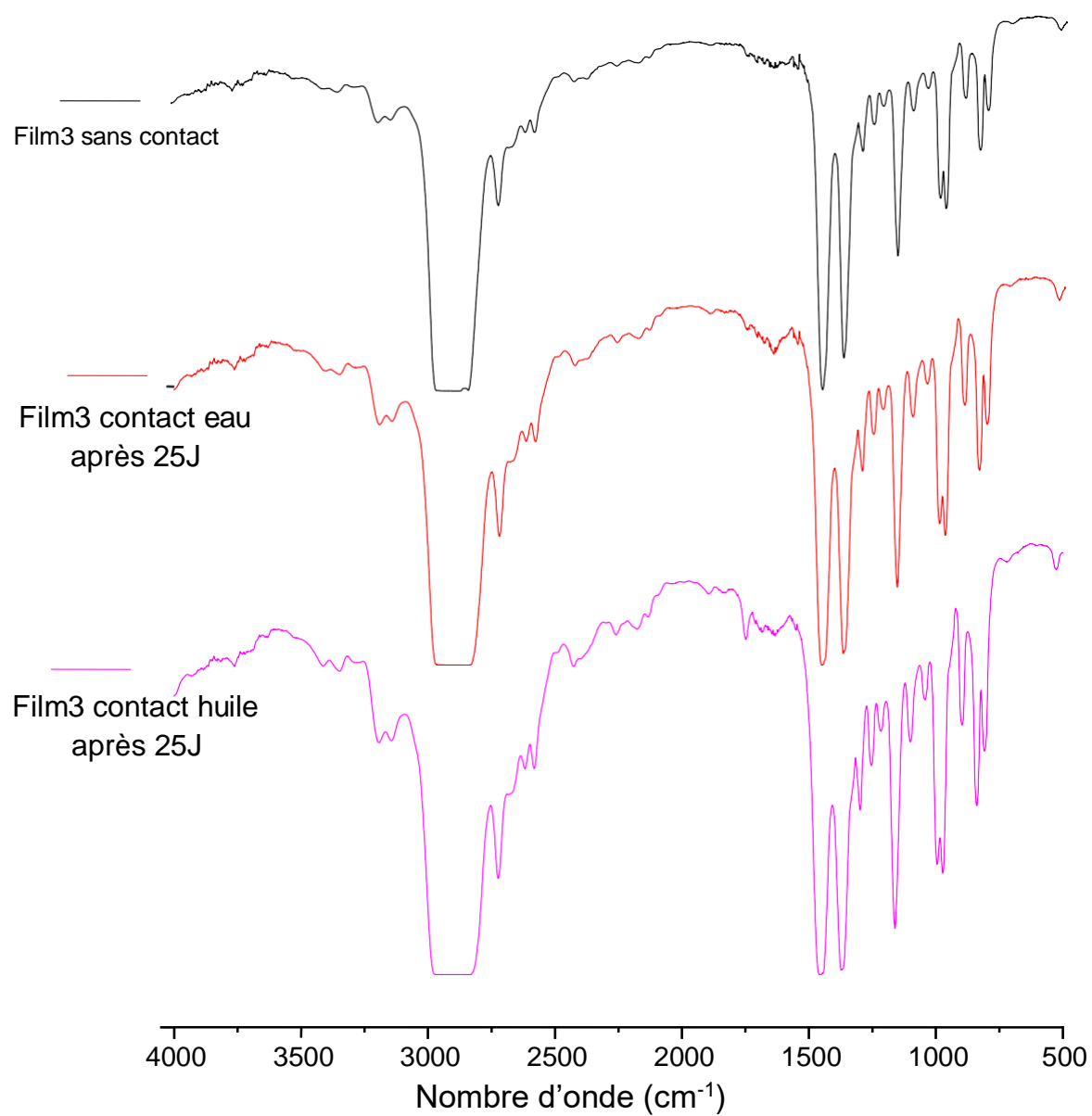


Figure IV.12 : Le spectre IR de Film3 avant et après contact avec les deux simulant

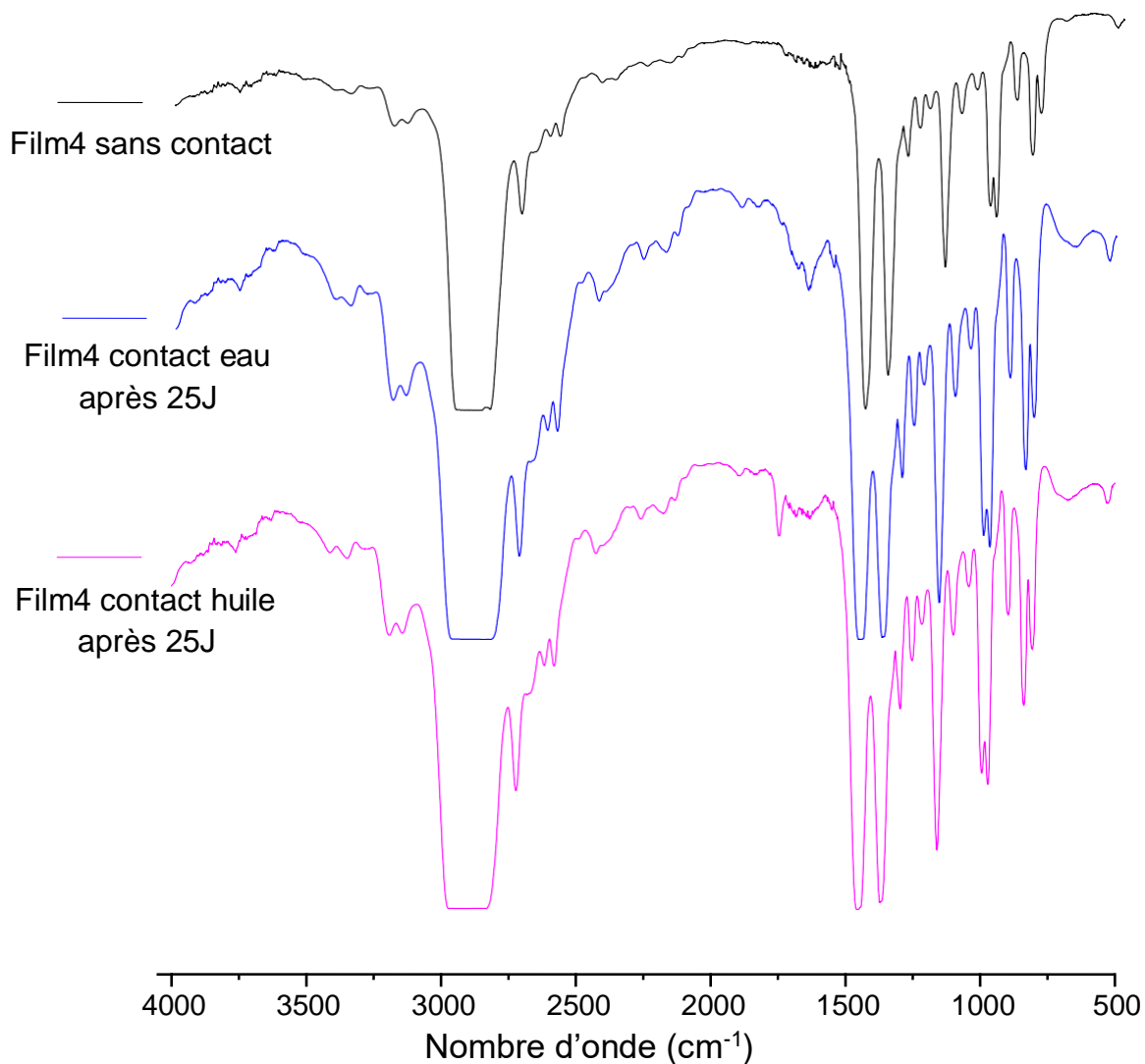


Figure IV.13 : Le spectre IR de Film4 avant et après contact avec les deux simulant

La superposition des spectres nous a permis de constater l'apparition d'un pic d'une intensité très faible dans les deux spectres film contact huile et film contact eau, pour le spectre film contact eau, le pic se situe vers 1700 cm⁻¹ et pour le spectre film contact huile, le pic se situe vers 1750 cm⁻¹. Ce pic revient à la présence d'un constituant organique après contact avec le film voir que le film témoin ne présente pas un pic caractéristique vers 1700 ou 1750 cm⁻¹.

IV.2 Résultats de l'ICP

Comme première étape, nous avons calciné les colorants dans un four à moufle à une température de 550°C pendant trois heures, les résultats de calcination sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Résultat de la calcination des colorants

Type de colorant	Colorant vert1	Colorant vert2	Colorant jaune	Colorant blanc
Taux de calcination	60.33%	44.98%	49.94%	31.81%

Le taux de calcination présente le pourcentage massique de la matière organique dans les colorants selon les conditions précédentes ($T=550^{\circ}\text{C}$, $t=3\text{h}$). D'après ces résultats, on peut dire que le colorant vert 1 avec un taux de calcination élevé est un colorant de nature organique, par contre les autres colorants sont éventuellement de nature minérale vu que leurs faibles teneurs en matières organiques. Ces résultats seront confirmés par l'analyse par DRX.

Le résidu après calcination est soumis à une attaque acide par l'eau régale pour dissoudre la matière minérale, et dans une fiole de 50ml, on ajoute l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le mélange et par la suite est analysé par l'ICP.

Les résultats de l'ICP pour chaque échantillon sont représentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.2 : La teneur en métaux présente dans les quatre colorants.

Élément	Teneur en (ppm)			
	Colorant1	Colorant2	Colorant3	Colorant4
Cd	0.001	0.001	abs	0.001
Co	0.183	0.244	abs	0.020
Cu	17.084	17.439	0.013	0.027
Cr	0.018	0.014	abs	0.036
Fe	0.532	2.364	1.787	0.757
Pb	0.030	0.042	599.973	0.098
Mn	0.038	0.156	0.111	0.058
As	0.001	0.001	0.015	0.002
Ba	0.877	0.074	abs	0.040
K	0.741	1.881	1.032	0.808
Sr	0.557	0.844	1.151	0.354
Zn	4.468	0.123	11.059	9.453

Dans la bibliographie, nous avons trouvé en ce qui concerne les métaux lourds que les colorants et pigments doivent répondre aux critères de pureté suivants :

Métaux lourds

La teneur en éléments solubles dans l'acide chlorhydrique 0,1M présentée dans le tableau ci-après, déterminée en pourcentage du colorant :

Tableau IV.3 : Critères de pureté de pigments et colorants (GARLANDA, 1972)

métaux	concentration
Arsenic	0,01%
Baryum	0,01%
Cadmium	0,01%
Chrome	0,1%
Plomb	0,01%

Nous avons donc calculé les pourcentages massiques des éléments indiqués dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Pourcentage massique de quelques métaux présents dans chaque colorant

Métaux	Colorant 1	Colorant 2	Colorant 3	Colorant 4
Arsenic	0.00001%	0.00001%	0.0002%	0.00002%
Baryum	0.016%	0.001%	-	0.0005%
Cadmium	0.00001%	0.00001%	Abs	0.00001%
Chrome	0,0003%	0.0002%	Abs	0.0005%
plomb	0.0005%	0.0007%	11.93%	0.001%

D'après les tableaux IV.2, I V.3 et IV.4, on constate :

Pour le colorant 1 et le colorant 2, on constate une teneur élevée en Cuivre.

Pour le colorant 3, avec sa teneur très élevée en plomb il ne présente aucun critère de pureté de pigments et colorants, avec son pourcentage élevé en Plomb à savoir que le plomb sur le plan sanitaire est un produit nocif à effet cumulatif agissant sur les systèmes nerveux, digestifs, sanguins et sur les reins.

Le colorant 4, il contient le Zinc comme élément majeur.

Tous ces résultats seront confirmés par l'analyse par le DRX

Pour confirmer les résultats de la stabilité des formulations étudiés lors de la mise en contact avec l'eau, nous avons fait appel aussi à l'analyse par l'ICP, pour cela nous avons analysé l'eau mise en contact avec des formulations préparées, les résultats sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.5 : Teneur de quelque élément métallique présent dans une eau mis en contact avec des différentes formulations

Éléments métalliques	Teneurs en ppm				Norme algérienne de journal officiel N°24
	L'eau contact formula	L'eau contact formula	L'eau contact formula	L'eau contact formula	L'eau potable
	1	2	3	4	
Cd	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003
Co	abs	Abs	Abs	Abs	
Cu	Abs	Abs	Abs	Abs	2
Cr	0.007	0.008	0.010	0.007	0.05
Fe	0.005	0.004	0.011	0.005	0.3
Pb	Abs	Abs	0.001	Abs	0.01
Mn	0.007	0.001	0.001	0.001	0.05
As	0.004	0.005	0.005	0.005	0.01
Ba	0.061	0.123	0.108	0.113	0.7
Sr	0.173	0.217	0.116	0.061	
Zn	3.139	0.047	0.276	0.200	5
K	1.115	1.656	1.202	0.755	

D'après ce tableau, la stabilité des formulations polymères, une fois mise en contact avec l'eau, les teneurs des éléments métalliques présents dans l'eau sont considérées comme très faibles par rapport aux valeurs limites décrites par le journal officiel dans l'eau potable (0.01ppm). Dans le cas de colorant3, la teneur en plomb est de 0.001ppm

IV. 3 Diffraction des rayons X DRX

L'analyse par diffraction des rayons X effectuée sur la poudre des colorants obtenus après calcination nous donne les diffractogrammes de chaque colorant et grâce au logiciel X'Pert Highscore il est possible d'identifier les minéraux présents dans ces colorants.

Les composants minéralogiques les plus présents dans les colorants sont présentés dans les figures suivantes (IV.14 → IV.17)

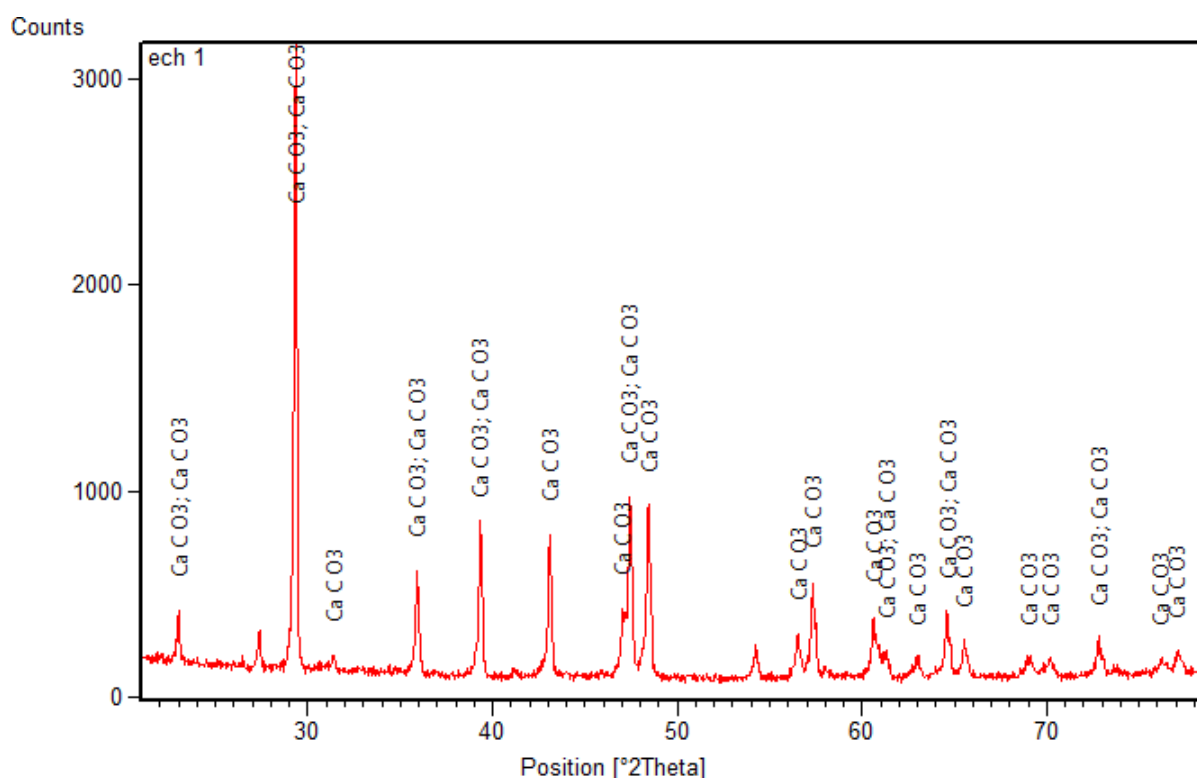


Figure IV.14: diffractogramme DRX du colorant1

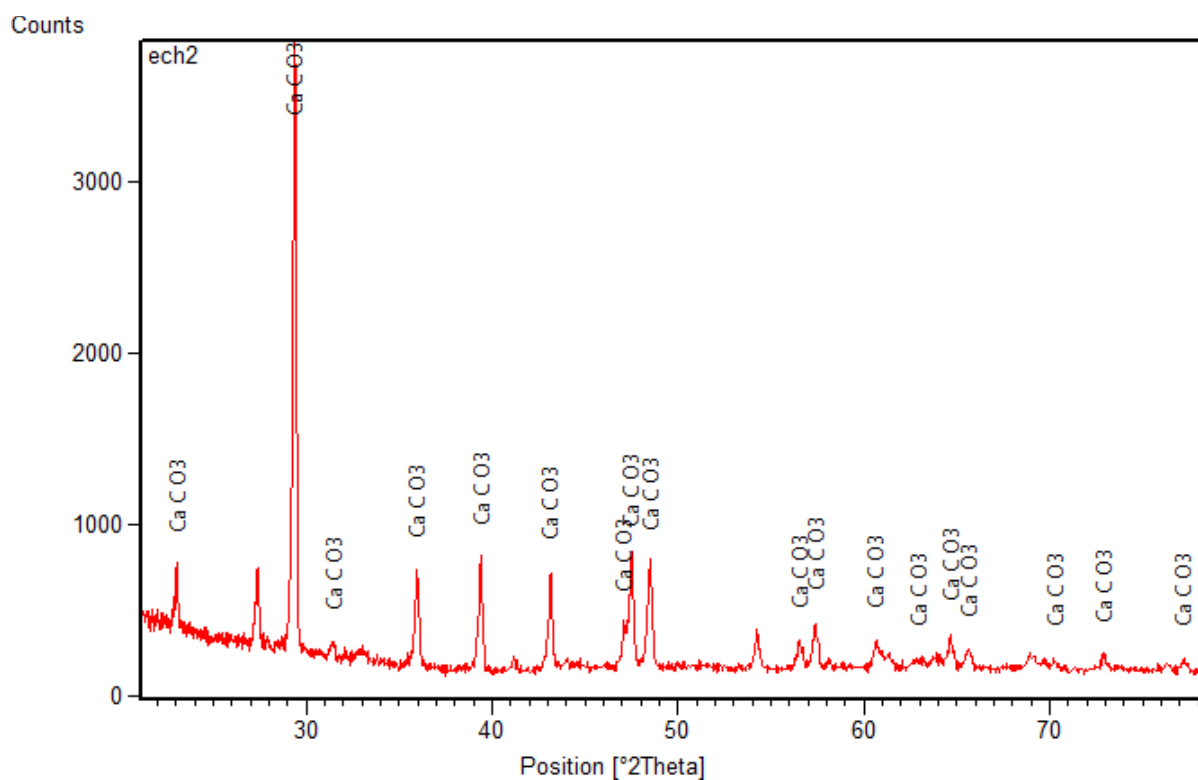


Figure IV.15: diffractogramme DRX du colorant2

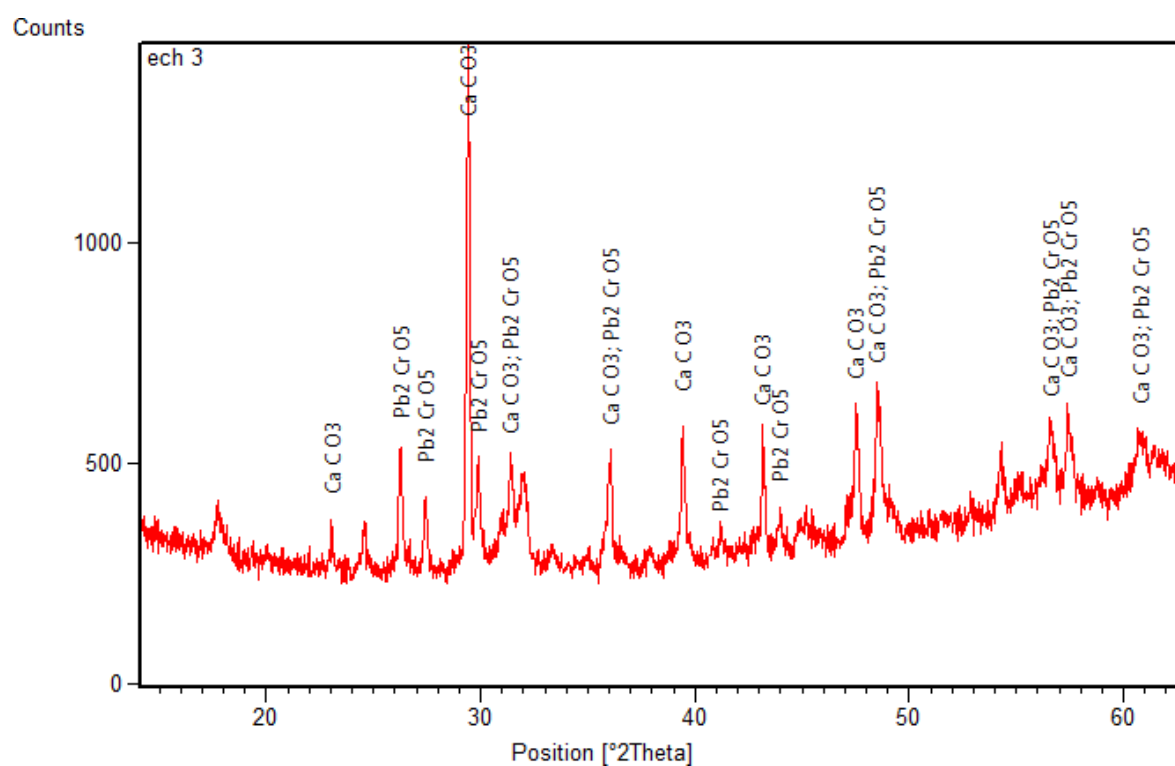


Figure IV.16: Diffractogramme DRX du colorant3

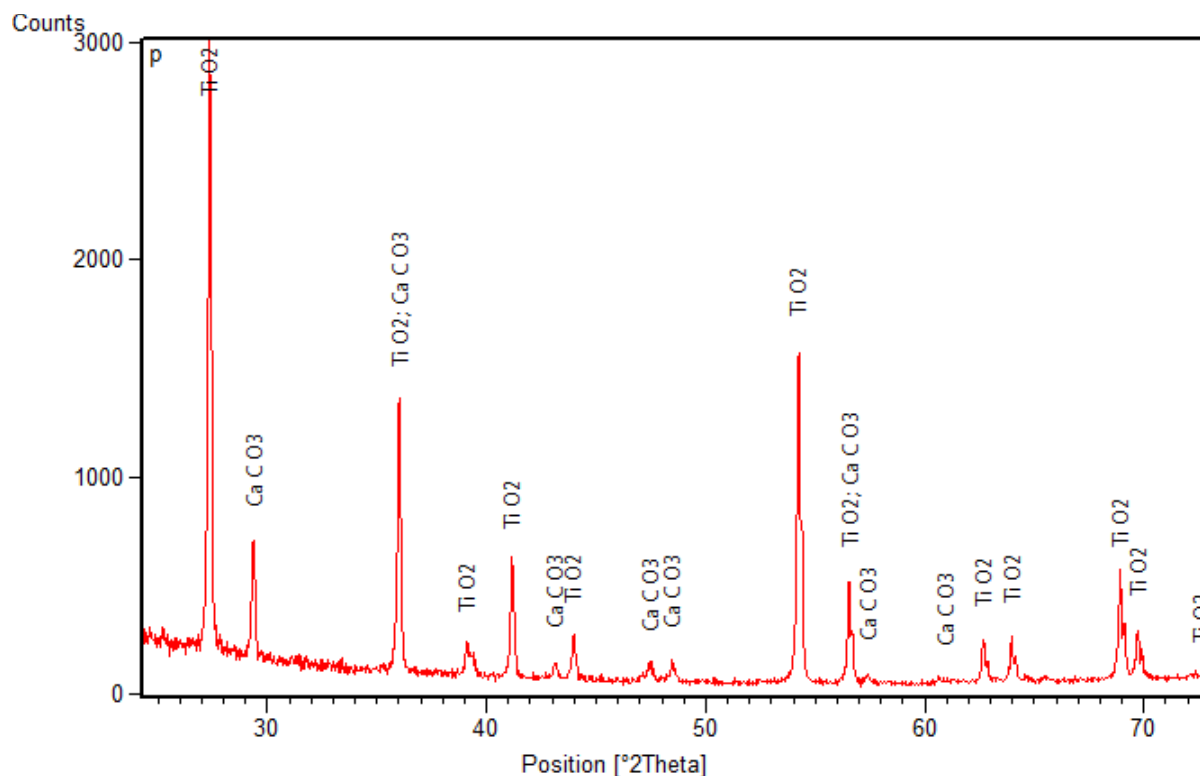


Figure IV.17: Diffractogramme DRX du colorant4

Sur les diffractogrammes des différents colorants, on note que la majorité des pics attribués calcite. On remarque aussi sur les diffractogrammes des colorants 3 et 4 la présence des pics relatifs au chromate de plomb à des pics de diffraction : 27.507° ; 39.673° ; 41.187° ; 43.917° ; 48.624° et des pics relatifs au dioxyde de titane à des pics de diffraction : 27.447° ; 36.086° ; 41.226° ; 44.052° ; 54.323° ; 56.642° ; 62.742° ; 64.040° ; 69.010° ; 69.790° .

On peut conclure que la présence de chromate de plomb et dioxyde de titane sont responsable de la coloration orange et blanche pour les colorants 3 et 4. Et on peut conclure aussi l'accord des résultats avec celle obtenue dans l'ICP.

IV. 4 Analyse thermogravimétrie ATG

L'étude du comportement thermique des plastiques par ATG permet de prévoir l'intervalle thermique optimal de décomposition des plastiques, principalement la température initiale de décomposition, la température maximale de décomposition, la température du pic de décomposition, le taux de conversion de la masse. Ces paramètres sont fortement dépendants des proportions en matières premières (%PP et % PE) et du mode opératoire (la vitesse de chauffe, et le débit d'azote) (Brrich et al., 2014).

Les résultats de la stabilité thermique des formulations préparées sont présentés sur les figures IV.18 et IV.19 qui montrent également le pourcentage de la perte de masse par rapport à la température.

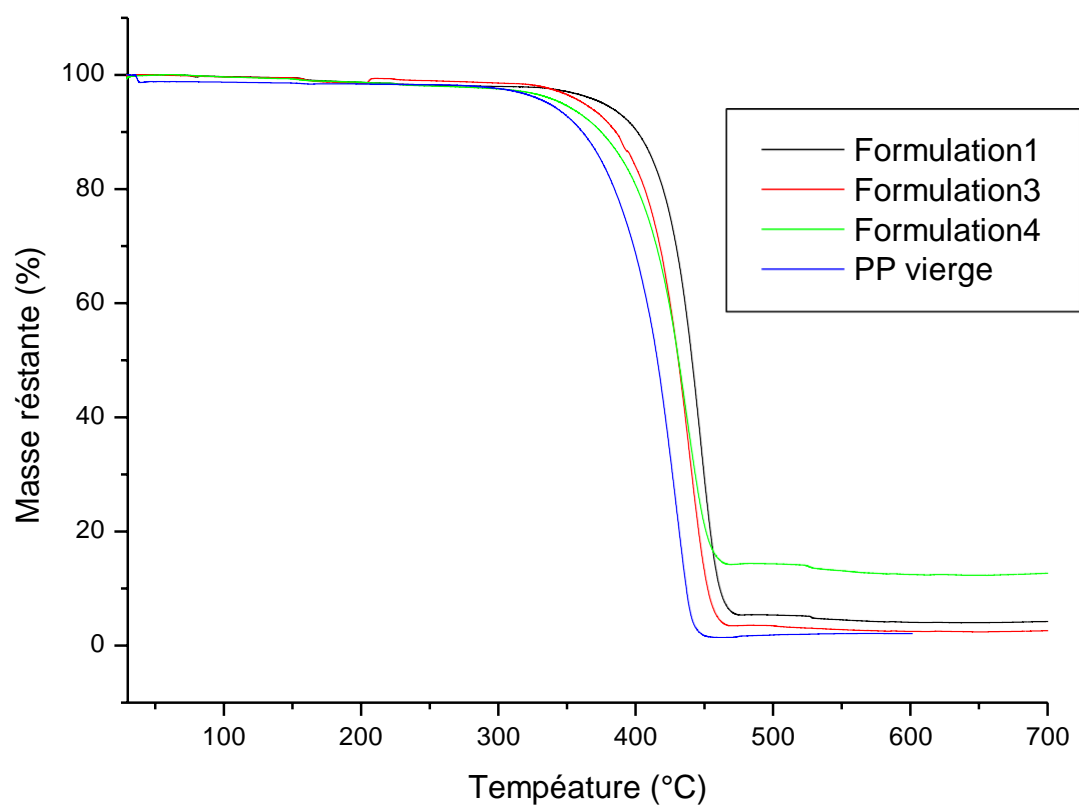


Figure IV.18: Évolution de la perte de masse en fonction de la température pour les formulation1, 3 et 4.

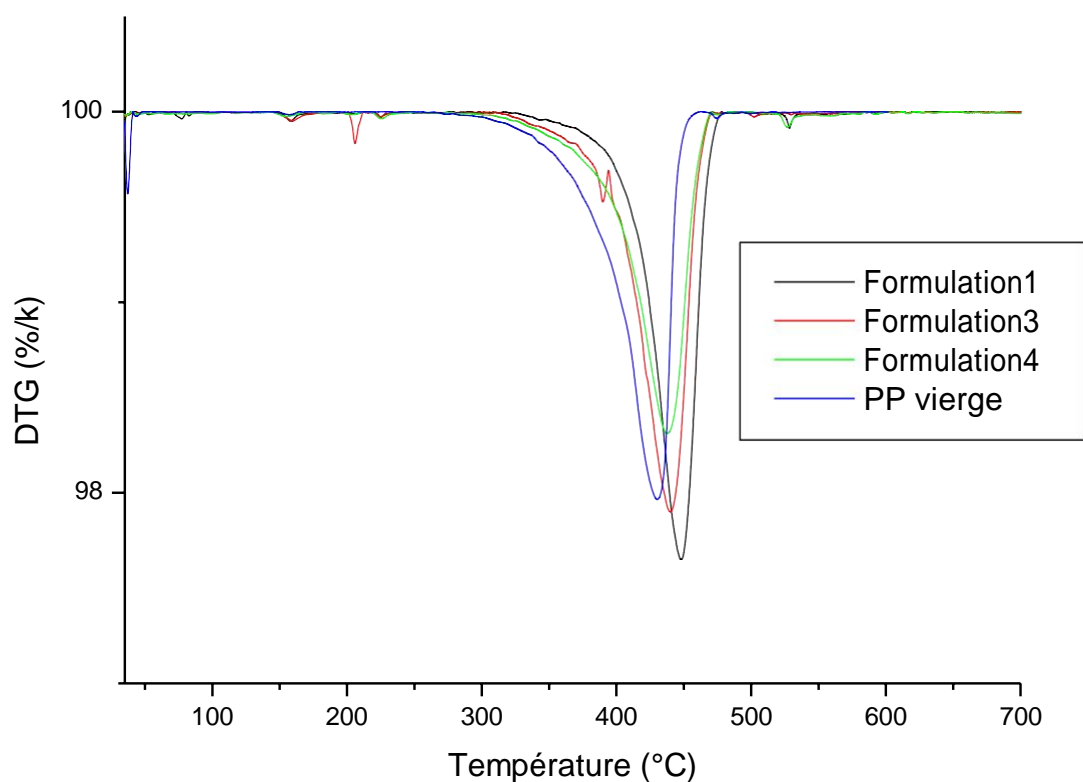


Figure IV.19: Les courbes DTG des 3 formulations (1 ,3 et 4).

L'analyse thermogravimétrique DTG nous a permis de déterminer les températures de dégradation thermique (la température initiale de décomposition, la température maximum de dégradation, la température de fin de dégradation) ainsi le taux de résidu (%), tableau (IV.6)

Tableau IV.6 : Résultats d'analyse thermique

Échantillon	T début de décomposition	Tmax de dégradation	T fin de décomposition	Résidu à 500°C (%)
Formulation1	340°C	445.6°C	472°C	5.39%
Formulation3	334°C	437.9°C	465°C	3.5%
Formulation4	332°C	435.5°C	463°C	12%
PP vierge	320°C	428°C	452°C	1.9%

Nous remarquons sur la figure IV.18 relative aux formulations 1, 3, 4 et le PP vierge une bonne tenue thermique allant jusqu'à une température initiale de décomposition environ 335°C, puis une perte de masse brutale jusqu'à atteindre la température de fin de décomposition dans les environs 465°C. Cela peut être attribué à la décomposition de la chaîne du polymère.

Les courbes DTG de formulation 1, 3, 4 et PP vierge présentent des maximums de perte de masse à 445.6°C, 437.9°C, 435.5°C et 452°C respectivement, ces températures peuvent être associées à la température maximum de décomposition de la chaîne de polymère.

2ème partie : emballage métallique

IV.5 Résultat d'ICP

Pour mettre en évidence le phénomène de migration ainsi la non-toxicité dans une boîte de conserve d'ananas non revêtus, nous avons fait appel à l'analyse par l'ICP des trois types d'échantillons : le sirop, le fruit et la boîte.

Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.7 : Teneur des éléments métalliques présents dans l'eau mise en contact avec les boîtes

Élément métallique	Boîte A (teneur en ppm)	Boîte B (teneur en ppm)	Boîte C (teneur en ppm)	Norme algérienne de journal officiel N°24 (teneur en ppm)
Zn	0,019	0,027	0,081	5
Cu	N/D	N/D	N/D	2
Cr	0,033	0,012	0,037	0.05
Fe	21,517	5,953	22,758	0.3
Mg	0,03	0,163	0,5	
Mn	0,103	0,019	0,12	0.05
K	0,202	0,138	2,982	
Na	1,09	1,013	1,129	
Pb	0,005	0,025	0,042	0.01
Ba	0,025	0,02	0,014	0.7
Ni	0,003	0,002	0,002	0.07
Sr	0,011	0,015	0,01	

Tableau IV.8 : Teneur des éléments métalliques présents dans le sirop

Élément métallique	Sirop A	Sirop B	Sirop C	L'eau potable
Zn	0,136	0,151	0,067	5
Cu	0,043	0,019	0,016	2
Cr	0,017	0,016	0,023	0.05
Fe	0,54	1,037	0,315	0.3
Mn	1,302	3,668	1,097	0.05
Pb	0,024	0,015	0,142	0.01
Ba	0,093	0,072	0,042	0.7
Ni	0,023	0,006	-0,005	0.07
Sr	0,122	0,197	0,095	

Tableau IV.9 : représente la teneur en élément métallique présent dans les tranches d'ananas

Élément métallique	Ananas (A) 13/01/2017 13/01/2020	Ananas (B) 3/02/2017 3/02/2020	Ananas (C) 28/11/2016 28/11/2019
Zn	0,107	0,184	0,086
Cu	0,223	0,074	0,127
Cr	0,017	0,052	0,025
Fe	0,543	0,556	0,309
Mn	0,809	2,57	0,806
Pb	0,064	0,024	0,012
Ba	0,035	0,042	0,026
Ni	0,014	0,016	0,001
Sr	0,085	0,129	0,072

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.7 et le tableau IV.8, on remarque :

Des teneurs élevées en manganèse pour le sirop et le fruit par rapport à la valeur limite dans l'eau potable, la même chose pour le Fer. Pour le Zinc, Cuivre, chrome, Baryum, le Nickel, la teneur est faibles. On constate aussi une teneur du plomb qui est supérieure à celle décrite par le journal officiel algérien N°24.

La présence des métaux même si à des teneurs faibles dans la boîte, le sirop, ainsi la tranche d'ananas peuvent être expliqué par :

- La teneur en pH du sirop (pH acide)

Tableau IV.10 : La teneur des pH dans les sirops de différente boîte.

Boîte	pH
Boîte de conserve A	3.14 à T= 21.7°C
Boîte de conserve B	2,70 à T= 21,6°C
Boîte de conserve C	3,11 à T= 20,9°C

- Le métal rentre dans la formule chimique le cas par exemple de la teneur élevé en Fer à savoir que cette boîte de conserve est un alliage en Fer blanc
- La contamination lors de fabrication ou le l'entreposage

CONCLUSION GENERALE

Conclusion et perspective

Le travail mené dans ce mémoire est l'étude de la stabilité de deux types d'emballage : Polymère (mélange PP-PE) et métallique, mis en contact avec des simulants alimentaires dans le but de n'a pas présenter un danger pour la santé humaine, ni entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celles-ci.

Pour cela, nous avons adopté un protocole expérimentale qui nous a permet d'évaluer la migration et la caractérisation des films préparés à partir de PP et colorant incorporés dans une matrice PE.

Pour faire, les essais de migration ont porté sur 4 formulations, en contact avec deux simulant, à savoir, l'eau distillée comme simulant aqueux et l'huile de tournesol comme simulant gras, sur une durée de 67j et des température de contact allant de 6 à 50°C

Pour examiner l'éventuelle migration des constituants des formulations, nous avons fait appelle à plusieurs méthode de caractérisation : l'UV-visible, pour évaluer la migration dans l'eau, l'infrarouge pour examiner l'huile, l'ICP, pour déterminer la teneur en métaux, le DRX, pour identifier les métaux et confirmés les résultats relatifs aux métaux, l'ATG pour la stabilité des polymères

L'ensemble des résultats obtenus permet d'énoncer les conclusions suivantes :

L'analyse par l'UV, nous a permet de conclure la non migration de composés qui absorbent dans l'UV-vis en particulier, les colorants, vers le simulant aqueux, par contre, L'analyse par l'infrarouge des films, nous a permis de constater une éventuelle migration d'un composé du simulant vers le film plastique.

L'analyse par l'ICP a montré que le colorant jaune est le seul contient une quantité très important en plomb, nous pouvons donc dire que mis à part le colorant jaune, les autres colorants sont évalués positivement pour le contact alimentaires selon les méthodes étudiés, ce résultats est confirmés par le DRX, ou nous avons constaté la présence de chromate de plomb, responsable de la coloration jaune

L'analyse thermogravimétrique ATG nous a permis de déterminer les températures de dégradation thermique (la température initiale de décomposition, la température maximum de

dégradation, la température de fin de dégradation) pour chaque formulation, donc prévoir la stabilité thermique pour chaque formulation préparer

Pour le deuxième type d'emballage, qui est métalliques, nous avons constaté des teneurs très élevés en Fer aussi bien dans le sirop que dans le fruit, cela est lié à l'absence d'un revêtement à l'intérieure de la boîte qui conduit à des interactions entre le sirop qui est acide et la paroi intérieure de la boîte, cela est pour effet, des teneurs élevée en cuivre et fer même dans le sirop et la tranche d'ananas

La sécurité de ces matériaux doit être évaluée dans la mesure où des substances chimiques peuvent migrer de ces matériaux dans les aliments. Ils doivent être fabriqués conformément aux réglementations de l'UE – y compris les bonnes pratiques de fabrication de façon à ce qu'un transfert potentiel vers les aliments n'entraîne pas de problème en termes de sécurité, ne modifie pas la composition des aliments de façon inacceptable ou n'engendre pas d'effet indésirable sur la qualité organoleptiques des aliments.

Perspectives

A partir de cela, il serait intéressant de voir d'autre méthode comme extraction d'additifs à partir d'emballage pour analyse GC/MS, augmenter le temps de contact pour mettre en évidence la cinétique de migration ainsi la modélisation par la loi de Fick pour bien cerner l'impact potentiel des contaminants. En outre, d'autres contaminants méritent d'être recherchés tels que les oligomères, pour une meilleure évaluation des risques sanitaires liés à l'alimentation humain.

*Références
bibliographiques*

A

Addiego, F., Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique et en traction et en fluage, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, France, 2006.

Aurélié, P.B., Interactions vin/emballage/environnement, thèse de doctorat, centre international d'études supérieures en sciences agronomiques, Montpellier, France, 2009.

Azzi, N., Effet du vieillissement thermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.

B

Bach, C., Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, France, 2011.

Berlinet, C., Etude de l'influence de l'emballage et de la matrice sur la qualité du jus d'orange, thèse de doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires (ENSIA), France, 2006.

Berrahou, N., Calcul Des Propriétés Physiques Par Modélisation Moléculaire Des Copolymères, thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2016.

Berrich, Emna., Alkhartibi Radwan., Crespo, Noelia., Tazerout, Mohand., Etude de comportement de dégradation de déchets thermoplastiques, Termotecnica, 2014.

Blaise, A., Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomographie X et diffusion de lumière polarisée, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy I, 2011.

Boussoum, M. O., Etude de méthodes de traitement pour diminuer la migration à partir des emballages en PVC, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure polytechnique(ENP), 2012.

Bouterfa, M., Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique « effet du comptabilisant sur ce paramètre », mémoire de magister en génie des polymères, université Farhat Abbas, Setif, 2011.

Brunazzi, G.; Parisi, S.; Pereno, A., The Importance of Packaging Design for the Chemistry of Food Products, Springer, 2014.

C

Cherfa, N., Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé, mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, 2007.

Coles, R., Kirwan, M.J., Food and beverage packaging technology, second edition, Blackwell publishing Ltd, 2011.

Coles, R., McDowell, D., Kirwan, M. J., Food packaging technology, Blackwell publishing CRC Press, Vol. 5, 2003.

D

Douminge, L., Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, thèse de doctorat, Université de La Rochelle, France, 2010.

F

Farhi, R., Morel, C., Cheron, J., Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité, institut national de recherche et de sécurité (INRS), 2006.

G

Garlanda, T., Migration des matières colorantes, Ann. Inst. Super Sanità, (1972) **8**, 461.

Ghali, S., Nanotechnologie et emballages alimentaires : enjeux, acteurs et impacts, mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en science de l'environnement, Université du Québec à Montréal, Canada, 2017.

H

Hamza, D., Synthèse et caractérisation de NANOBLEND Polyéthylène haute densité-Polystyrène/monmorillonite (PEhd-PS/MMT) et Polyéthylène basse densité-Polystyrène/monmorillonite (PEbd-PS/MMT), mémoire de magister en physicochimie analytique, université Mentouri Constantine, 2009.

Hanaa, F., Propriétés mécaniques et physico-chimiques de bétons autoplaçants exposés à une température élevée, these de doctorat, université de cergy-pontoise, France, 2009.

Harris, R. M., Coloring technology for plastics, William Andrew, 1999.

K

Kleniewski, A., Emballage métalliques, 3^e édition, Techniques de l'ingénieur, 1995.

L

Larouche, R., Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de klason extraite de l'épinette blanche, mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en ressources renouvelables, université du Québec, Canada, 1993.

Liao, J.-D., Modifications physico-chimiques et mécaniques du polyéthylène et du polypropylène par implantation ionique, plasma micro-ondes, bombardement d'électrons et irradiation gamma, thèse de doctorat, école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne , France, 1995.

M

Maou, S., Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation, mémoire de magister, université Kasdi Merbah, Ouargla, 2012.

Marcel, H., Conception d'emballage, 3^e édition Techniques de l'ingénieur, 2002.

Multon, J.L., L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, collection sciences et techniques agroalimentaires, 2^e édition technique et documentation 1998.

Multon, J.P., L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, collection sciences et techniques agroalimentaires, 2^e édition technique et documentation 1998.

Nazanin, S.A., Visual Communication Elements in Fresh Milk Labels: Investigating Purchase Decision-Making Processes in Australia, Queensland University of Technology, 2016.

O

Oldring, P.K; Nehring, U., Packaging materials: Metal packaging for foodstuffs, ILSI Europe, 2007.

P

Pellegrin, B., Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone / poly(N-vinyl pyrrolidone) en conditions d'usage, thèse de doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, 2013.

Pennarun, P.-Y., Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, thèse de doctorat, Université de Reims-Champagne Ardenne, France, 2001.

Piergiovanni, L.; Limbo, S., Food packaging materials, Springer, 2016.

Pradeau, D., Interactions emballages plastiques-aliments Migration dans les aliments de composants des matériaux plastiques, Elsevier Masson SAS, p350-357, 2006.

R

Riou, M., Etude de l'effet des colorants sur les propriétés d'un thermoplastique, mémoire de maîtrise présenté à l'université du Québec, 1987.

Rocher, E., Conditionnement et emballage, EYROLLES édition d'organisation, 2008.

Rosin, C., Applications du couplage torche à plasma/ spectrométrie de masse à la recherche d'éléments traces en eau potable et dans des saumures, thèse de doctorat, université de NancyI, France, 1993.

Rayes, L., Étude des interactions PET - Eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires, Chimie analytique. Université Claude Bernard - Lyon I, France, 2013.

S

Severin, I.; Riquet, A.-M.; Chagnon, M.-C., Évaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire, Cahiers de nutrition et de diététique, p60-66, 2011.

T

Trupin, S., faisabilité d'un capteur spectroscopique proche infrarouge pour la détermination chimiométrique de caractéristique physico-chimique de matériaux plats en cours de fabrication, Instrumentation et Analyses avancé, thèse de doctorat, université des sciences et technologies de Lille, France, 2007.

V

Virginillo, M. G., Méthode d'analyse du cycle de vie des emballages, mémoire pour l'obtention du grade maitre des sciences, Université Laval, Québec, Canada, 2011.

Z

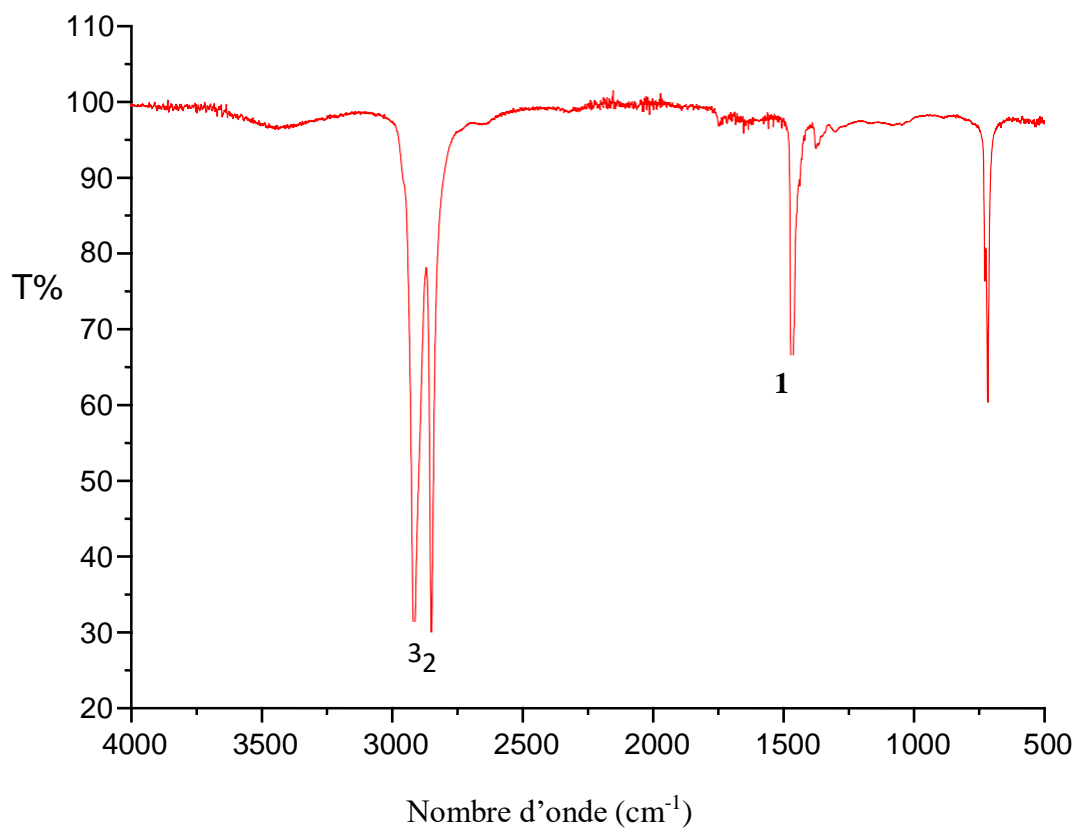
Zaki, O., Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène, thèse de doctorat, université Paris Est, France, 2008.

W

Wang, Z.-W.; Li, B.; Lin, Q.-B.; Hu, C.-Y., two-phase molecular dynamics model to simulate the migration of additives from polypropylene material to food, International Journal of Heat and Mass Transfer, p695, 705, 2018.

ANNEXE

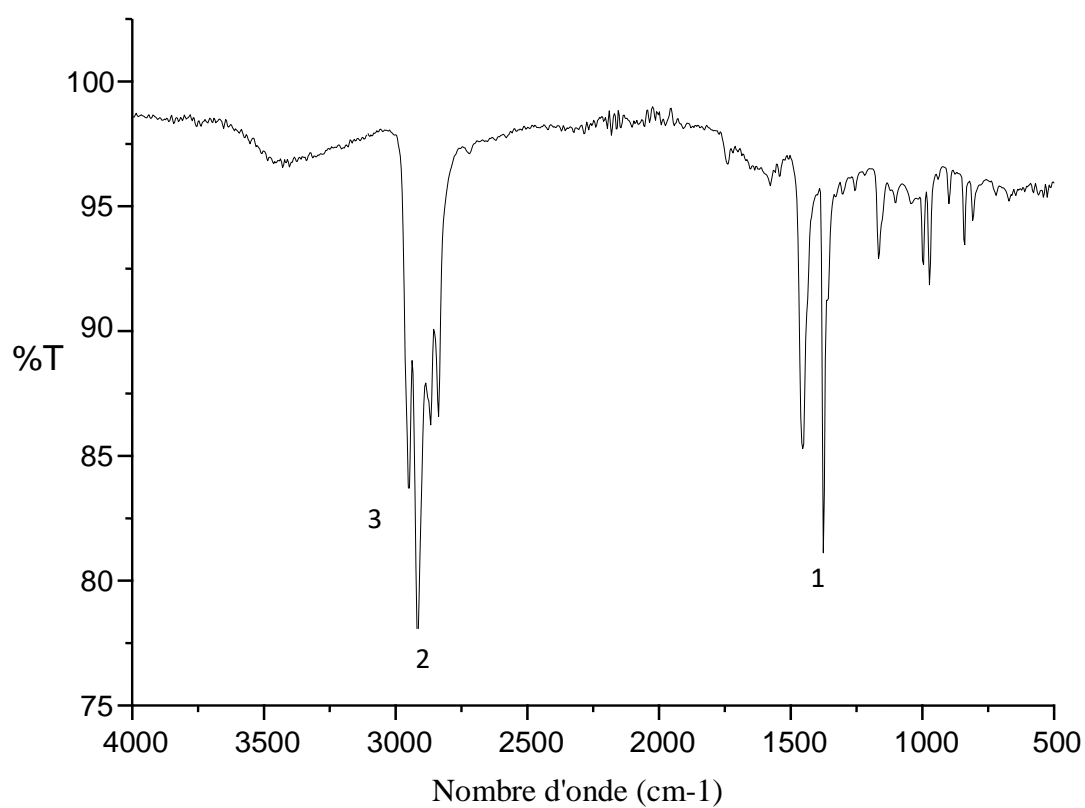
ANNEXE



Spectre ATR du PEBD

Tableaux présentant les Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PEBD

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	1460-1470	Déformation de la liaison C-H
2	2850	Elongation symétrique CH₂
3	2910-2920	Elongation asymétrique CH₂



Spectre ATR de PP

Tableaux présentant les Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PP

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	1375	Déformation de la liaison CH ₂
2	2850	Elongation symétrique CH ₂
3	2910-2920	Elongation asymétrique CH ₂