

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de master en génie des procédés
Option génie des procédés de l'environnement

Thème

Etude et modélisation de l'effet d'une argile naturelle locale (Hammam Debbagh-Guelma) sur la diffusion de l'irganox 1076 dans un emballage alimentaire à base de polyéthylène haute densité.

Réalisé par:

- AIT ATMANE Azeddine
- AFROUN El Hanafi

H.TIGHZERT	Maître de Conférences classe B, Université A. Mira Bejaia	Président
D.KERROUCHE	Maître assistante, Université A. Mira Bejaia	Examinatrice
A. KERKOUR	Professeur, Université A. Mira Bejaia	Promoteur

juillet 2019

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

On remercie dieu tout-puissant, de nous avoir donné la force et la patience de pouvoir mener cette expérience à terme.

Nous exprimons nos remerciements à notre promoteur Mr : A- Hakim KERKOUR et d'avoir accepté de nous encadrer, et de nous avoir dirigé ainsi leurs conseils scientifiques et leur disponibilité.

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

Enfin nos remerciements sont dressés plus particulièrement à nos familles et nos amis qui ont su nous soutenir, nous encourager, nous aider et nous supporter tout au long des années.

Liste des figures

Figure I.1: Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....5

Figure I-2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphique.....5

Figure I-3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....6

Figure I-4: Schéma représentatif du polyéthylène.....6

Figure I.5 : structure du Kaolin12

Figure I.6 : Structure cristallographique de la kaolinite.....13

Figure II.1: Production mondiale des matières plastiques, l'acier, l'aluminium et le Caoutchouc (millions de tonnes)22

Figure II.2 : Principaux domaines d'utilisation des polymères en Europe.....22

Figure II.3 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur26

Figure II.4 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie.....43

Figure II.5: Schéma optique d'un spectromètre UV-visibles double faisceaux.....44

Figure II.6 : Lampe UV au deutérium.....44

Figure II.7 : Lampe à filament de tungstène.....45

Figure II.8 : monochromateur.....45

Figure II-9 : photodiode.....46

Liste des tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques majeurs des différentes familles des polyéthylènes.....7

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques de PEHD.....8

Tableau I.3 : Composition chimique d'échantillons de kaolin DD selon le catégories.....11.

Tableau I-4 : Teneurs massiques des composants du kaolin.....11

Tableau I.5 : Propriétés générales du kaolin.....14

Tableau II.1: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire.....31

Tableau II.2 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères34

Tableau II.3 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfines.35

Tableau II.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C.....36

Tableau II.5 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire.....38

SOMMAIRE

Sommaire

Listes des figures

Listes des tableaux

Liste des abréviations

I-1 Introduction général.....	1
I.1 Généralités sur les Polymères.....	3
I.1.1 Historique.....	3
I.1.2 Définition d'un polymère.....	3
I.1.3 Différentes classes des polymères	3
I.1.3.1 Classificatoïn des polymères selon leurs origines.....	3
I.1.3.1.1 Les polymères naturels.....	3
I.1.3.1.2 Les polymères artificiels.....	3
I.1.3.1.3 Les polymères synthétiques.....	3
I.1.3.2 Classification de polymère selon leur domaine d'application.....	4
I.1.3.2.1 Les polymères de grande diffusion (encore appelés polymères de commodité).....	4
I.1.3.2.2 Les polymères techniques.....	4
I.1.3.2.3 Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction).....	4
I.1.3.3 Selon leur structure (dimensionnalité)	4
I.1.3.3.1 Les polymères linéaires (ou monodimensionnels).....	4
I.1.3.3.2 Les polymères bidimensionnels.....	5
I.1.3.3.3 Les polymères tridimensionnels.....	5
I.2 Le polyéthylène (PE)	6
I.2.1 Définition	6
I.2.2 Structure	6
I.2.3 Les différents types de polyéthylène.....	6
I.3 Polyéthylène haute densité (PEHD).....	7
I.3.1 les propriétés de PEHD.....	7
I.3.2 Domaines d'application du(PEHD)	8
I.3.3 Avantages et inconvénients du PEHD.....	8
I.3.3.1 Avantages	8
I.3.3.2 Inconvénients.....	8
I.4 .Les Kaolins.....	8
I.4.1.Définition du Kaolin de Djebbel Debbagh (Kaolin) DD.....	9
I.4.2. Composition chimique du Kaolin.....	10
I.4.3. Structure cristalline du Kaolin.....	11
I.4.4.Proprietes du Kaolin.....	12
I.4.5. Formation du Kaolin.....	12
I.4.6. Traitement du Kaolin.....	13
I.4.7. Utilisations et applications du Kaolin.....	14
I.5. Vieillessement des polymères.....	15
I.5.1 Définition.....	15
I.5.2 Principes du vieillissement des polymères.....	16
I.5.2.1 Vieillessement physique.....	16
I.5.2.2 Vieillessement chimique.....	16
I.6. Les additif.....	16
I.6.1. Les stabilisants.....	17

CHAPITRE II :

II.1. Introduction	18
II.2 Problèmes potentiels posés par les emballages en matières plastiques.....	20
II.2.1 Sorption.....	20
II.2.2 Désorption.....	20
II.2.3 Perméation.....	20
II.2.4 Photo dégradation.....	21
II.2.5 Modification du polymère.....	21
II.3 Sources de contamination de l'aliment.....	21
II.4 Paramètres influençant les migrations d'additifs.....	22
II.4.1 Les conditions de contact et de conservation	22
II.4.1.1 La nature de l'aliment emballé.....	22
II.4.1.2 La nature du matériau d'emballage	22
II.5 Principe d'inertie et migration.....	22
II.6 Interaction contenant-contenu.....	23
II.7 La diffusion du migrant à travers le polymère.....	24
II.8 Solvatation dans l'interface polymère / aliment.....	25
II.9 les principaux facteurs influant sur la dispersion de la molécule diffusante.....	25
II.9.1 Paramètres influençant le transfert	25
II.9.1.1 Facteurs liés à l'emballage	25
II.9.1.1.1 T_g et volume libre	25
II.9.1.1.2 Cristallinité	26
II.9.1.2 Facteurs liées aux molécules transportées	26
II.9.1.2.1 Poids moléculaire	26
II.9.1.2.2 Polarité et hydrophobicité.....	27
II.9.1.3 Facteurs liés à l'environnement	28
II.9.1.3.1 Température.....	28
II.9.1.3.2 Humidité.....	28
II.10 Le coefficient de la diffusion II.5Conséquences des transferts de masse.....	28
II.10.1 Conséquences sur les produits emballés	29
II.10.2 Conséquences sur les matériaux polymères	29
II-10.3 Conséquences sur les emballages thermoplastiques.....	30
II.11.1 Approche « worst-case »	30
II.11.2 Approche déterministe.....	31
II.11.3 Approche stochastique.....	32
II.12 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires..	33
II.12.1 Directive 2002/72/CE.....	34
II.12.1.1 Les limites de migration globale (LMG)	35
II.12.1.2 Les limites de migration spécifique (LMS)	36
II.12.1.3 La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM)	36
II.12.1.4 La concentration maximale par unité d'emballage (QMA).....	36
II.12.1.5 La restriction (r)	36
II.12.2 Directive 85/572/CEE.....	37
II.12.3 Règlement No. 10/2011.....	37
II.13 Rappels théoriques de la diffusion solide-solide.....	38
II.14.Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible.....	40
II.14.1 Domaine spectral	40
II.14.2 Principe	40
II.14.2.1 Source lumineuse.....	41
II.14.2.2 Monochromateur	42

<i>II.14.2.3 Cuve</i>	43
<i>II.14.2.4 Détecteur</i>	43
<i>II.14.2.5 Photomultiplicateur</i>	43
<i>II.15 Application de la spectrophotométrie</i>	44
<i>II.15.1 Loi d'absorption de la lumière – loi de Beer Lambert</i>	44

CHAPITRE III :

<i>III.1 Présentation des matériaux utilisés</i>	45
III.1.1 <i>Le polyéthylène haute densité</i>	45
III.1.2 <i>Le Kaolin Naturel</i>	45
III.1.3 <i>L'irganox 1076</i>	48
III.1.3.1 <i>Principales propriétés de l'irganox 1076</i>	48
III.1.3.2 <i>Propriétés physiques et chimiques</i>	48
III.1.3.3 <i>Etude toxicologiques (Toxicité aiguë)</i>	49
III.1.3.4 <i>Etude écologiques envers le milieu aquatique</i>	49
<i>III.2 Procédures expérimentales</i>	49
III.2.1 <i>Elaboration des mélanges dans une extrudeuse bi-vis</i>	50
III.2.2 <i>Préparation des films</i>	50
III.2.3 <i>Protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant Irganox 1076 dans les plaques semi-infinies</i>	50
<i>III.3 Résultats et discussions</i>	52
III.3.1 <i>Courbes d'étalonnage</i>	52
III.3.2 <i>Etude de la diffusion</i>	54
III.3.3 <i>Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales</i>	62
Conclusion générale	71

Introduction

L'emballage thermoplastique épouse le quotidien, sa multiplicité lui permet d'être présent dans tous les secteurs de l'industrie : de l'agro-alimentaire, de la cosmétique, de la santé, des produits d'entretien, des produits chimiques, du transport, de la distribution, des produits industriels et agricoles [1].

Les polymères, ou les plastiques représentent, avec un volume global de plus de 290 millions de tonnes, un marché mondial d'environ 1600 milliards de dollars (USD). À l'heure actuelle, ces matériaux sont pour la plupart d'origine fossile (entre 8 et 10 % de la production pétrolière mondiale). Par ailleurs, depuis 1990, la demande globale en matières plastiques croît à un rythme de 5,5% par an en moyenne. Une croissance qui devrait se poursuivre entre 5% et 9% par an selon les projections des experts[2,3].

Depuis sa découverte, le polyéthylène haute densité (PEHD) a su s'imposer dans de nombreuses applications notamment celle de l'emballage alimentaire, du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication. Le plus souvent, ces matériaux plastiques ne sont que rarement employés seuls, mais dans la plupart des cas des additifs leurs sont incorporés et ce, dans le but d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques ou afin d'augmenter leurs durabilité en luttant contre le processus de vieillissement.

Cependant, l'incorporation d'adjuvants ou d'additifs au sein d'une matrice polymérique dont ils ne sont liés aux chaînes macromoléculaires qu'avec des liaisons physiques faibles n'est pas sans risque pour l'homme et son environnement. En effet, certains additifs sont cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques. Ceux-là sont totalement bannis du contact avec l'aliment. D'autres adjuvants présentent, quant à eux, des risques de toxicité lorsqu'ils dépassent un certain seuil appelé Limite Spécifique de Migration (SML en anglais). Ceux-là, ne sont autorisés que lorsque leur migration n'atteint pas ce seuil [4]

Pour diminuer cette migration, l'ajout d'une charge minérale à un emballage en polymère présente des effets bénéfiques sur ses propriétés barrières envers les gaz et l'humidité. De plus, les vitesses de diffusion et de migration des molécules toxiques ralentissent du fait entre autres de l'encombrement stérique engendré par la présence de ces poudres minérales finement broyées.

Les charges ayant montrées leur efficacité sont cependant onéreuses ce qui freine leur utilisation à grande échelle. Il sera alors intéressant de prospecter d'autres charges plus abordables et localement disponibles. C'est le cas du Kaolin extrait du gisement de Hammam Debbagh (Guelma).

Dans ce mémoire, les travaux seront conduits à étudier puis à modéliser la diffusion dans un emballage alimentaire à base de PEHD chargé à 1% d'argile naturelle (Kaolin) locale Hammam Debagh (Guelma) contenant 1% d'un antioxydant phénolique (l'Irganox 1076). Ce dernier présente une certaine toxicité pour l'homme et son environnement (SML=6mg/kg). Le traitement des résultats obtenus nous permettrons de voir à quelle mesure l'usage de cette argile naturelle pourrait avoir des effets positifs sur le phénomène de diffusion

Afin d'atteindre notre objectif, le travail a été divisé dans ce mémoire en deux parties distinctes :

- Une première partie consacrée à la recherche bibliographique que nous scinderons en deux chapitres :
 1. Un premier chapitre intitulé « les polymères : vieillissement et stabilisation. Application au polyéthylène haute densité ».
 2. Un second chapitre intitulé « les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et techniques d'analyses ».
- Une seconde partie consacrée à l'étude expérimentale dans laquelle nous allons exposer principalement les matériaux utilisés (PEHD, Irganox 1076 et Kaolin naturel), les conditions d'analyse, les modes opératoires utilisés, les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les résultats de la modélisation appliquée.

Une conclusion générale clôturera ce travail.

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

I.1 Généralités sur les polymères

I.1.1 Historique

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité allié à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées. Leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels), leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques les rendent de plus en plus utiles [5].

I.1.2 Définition d'un polymère

Un polymère est défini comme étant une molécule à très longue chaîne qu'on appelle macromolécule. Elle est formée par la répétition d'entités chimiques simples appelées monomères reliées par des liaisons. Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes : ce sont les réactions de polymérisation [6].

I.1.3 différentes classes des polymères

I.1.3.1 Classificatoire des polymères selon leurs origines

On peut les classer en trois catégories :

I.1.3.1.1 Les polymères naturels

Ils sont issus du règne végétal ou animal, leur importance est considérable. On peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie....), le caoutchouc naturel, etc [7].

I.1.3.1.2 Les polymères artificiels

Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose....) ont toujours connu une certaine importance économique [7].

I.1.3.1.3 Les polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite [7].

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

I.1.3.2 Classification de polymères selon leurs domaines d'applications

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

I.1.3.2.1 Les Polymères de grande diffusion (encore appelés polymères de commodité)

La production annuelle des polymères s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable [7].

I.1.3.2.2 Les Polymères techniques

Ils ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses application ; les polyamides, les poly acétals...font partie de cette famille [7].

I.1.3.2.3 Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)

Ils présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes [7].

I.1.3.3 Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent être classés selon leur structure en trois catégories :

I.1.3.3.1 Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu Divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.1).

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

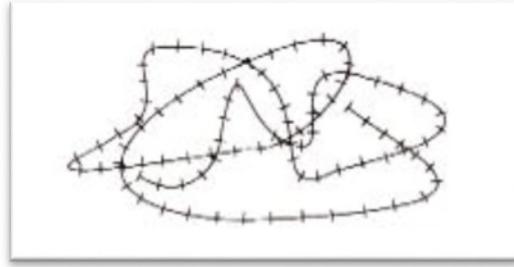


Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [7].

I.1.3.3.2 Les polymères bidimensionnels

Certains polymères bidimensionnels peuvent être produits par la nature comme le carbone graphique et la kératine. Ces polymères se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.2).

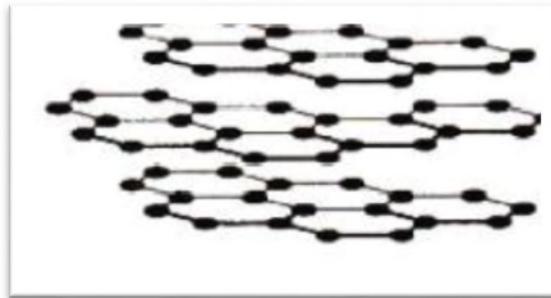


Figure I.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphique [7].

I.1.3.3.3 Les polymères tridimensionnels

Ils résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule [7].

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la figure I.3.

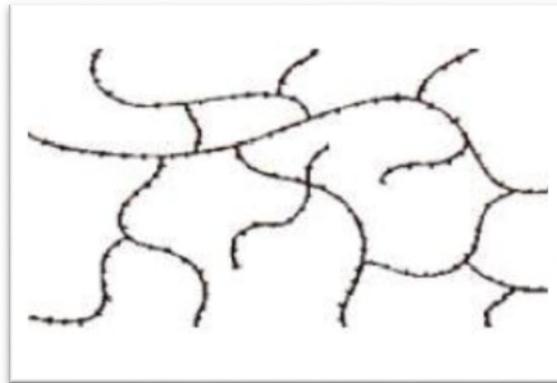


Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [7].

I.2 Le polyéthylène (PE)

I.2.1 Définition

Le polyéthylène, ou polythène (sigle générique PE), est un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un matériau semi-cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène [8].

I.2.2 Structure

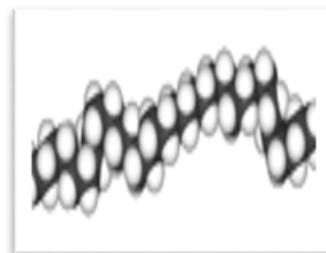
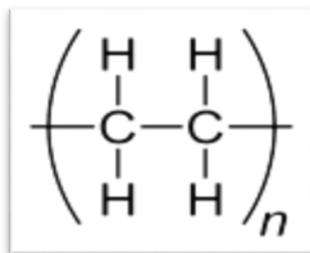


Figure I.4 : Schéma représentatif du polyéthylène [8].

I.2.3 Les différents types de polyéthylène

Il existe différents types de polyéthylènes qui sont classés en fonction de leurs densités qui dépendent du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires :

- PEBD, polyéthylène basse densité (en anglais LDPE, low-density Polyéthylène)
- PEBDL, polyéthylène à basse densité linéaire (en anglais LLDPE, linear low-density Polyéthylène).
- PEHD, polyéthylène haute densité (en anglais HDPE, high-density polyéthylène)

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

- PEUHPM, polyéthylène à masse molaire élevée (en anglais UHMWPE, ultrahigh-molecular-weight polyéthylène).
- PER, polyéthylène réticulé (en anglais PEX, cross-linked polyéthylène).
- PERHD, polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE, high-density cross-linked polyéthylène).
- PEMD, polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE, medium-density polyéthylène).
- PETBD, polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE, very low-density polyéthylène) [8].

Tableau I.1 : Caractéristiques majeurs des différentes familles des polyéthylènes [9].

<i>Type de polyéthylène</i>	<i>Masse volumique (g/cm³)</i>	<i>Taux de cristallinité (%)</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>	<i>Température de transition vitreuse (°C)</i>	<i>Module d'Young en traction (MPa)</i>
PEBD	0,915 -0,935	41 – 58	95 – 117	-133 à -103	120 – 135
PEMD	0,930 -0,945	55 – 65	125 -130	-	350 – 800
PEHD	0,945 -0,970	65 – 80	130 – 138	- 120	800 – 1300

I.3 Polyéthylène haute densité (PEHD)

I.3.1 Les propriétés du PEHD

Le PEHD est solide, opaque en forte épaisseur. Il est résistant à l'humidité et a la plupart des produits chimiques (sauf ceux ayant un contenu aromatique et une teneur en chlore). Le PEHD peut être soumis à des températures pouvant atteindre 120°C, ce qui permet de l'utiliser comme emballage stérilisé par vapeur. Il est apte à la congélation (jusqu'à -40°C), il est cependant perméable aux gaz [10].

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

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

<i>Propriétés</i>	<i>Unités</i>	<i>PEHD</i>
<i>Masse volumique</i>	<i>g/cm³</i>	<i>0,945 – 0,970</i>
<i>Contrainte au seuil d'écoulement (traction)</i>	<i>MPa</i>	<i>26 – 34</i>
<i>Contrainte à la rupture</i>	<i>MPa</i>	<i>26 – 40</i>
<i>Allongement rupture</i>	<i>%</i>	<i>20 – 1 000</i>
<i>Module d'élasticité (traction)</i>	<i>MPa</i>	<i>800 – 1 300</i>
<i>Dureté de shore D</i>	<i>/</i>	<i>63 -67</i>

Tableau I-2 : Propriétés mécaniques du PEHD [11].

I.3.2 Domaines d'applications du PEHD

Le PEHD doit répondre à plusieurs applications aux usages très variés et qui sont :

- **Films :**
 - La sacherie ;
 - L'industrie : les emballages, films pour la construction ;
 - L'hygiène : couches-bébés .
- **Objets moulés :** Dans le domaine des objets moulés, le polyéthylène haut densité s'est développé dans le secteur industriel : manutention, eaux, bouchonnage, et dans les applications techniques telles que le mobilier urbain.
- **Extrusion-soufflage :** Le domaine de l'extrusion-soufflage est réservé principalement au polyéthylène haute densité pour fabriquer des : bouteilles, flacons, bidon de lait, récipients pour lessive, détergents...
- **Tuyaux :** Dans l'application des tuyaux, le polyéthylène haut densité est employé pour la réalisation de tuyauteries de gaz, et pour les tuyaux sous pression, eau chaude, chauffage par le sol [11].

I.3.3 Avantages et inconvénients du PEHD

I.3.3.1 Avantages

- Mise en œuvre aisée ;
- Excellentes propriétés d'isolation électrique ;
- Résistance aux chocs ;
- Qualité alimentaire ;

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [8].

I.3.3.2 Inconvénients

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène ;
- Mauvaise tenue à la chaleur ;
- Collage important [08].

I.4 .Les Kaolins:

Ces kaolins ont une origine géologique, elles ont été formées par dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques. La nature des produits argileux formés dépendra de la nature de la roche mère. Donc parmi les matières premières argileuses, les argiles kaolinitiques sont couramment employées dans l'industrie : leurs compositions chimiques et minéralogiques et leurs propriétés seront détaillées[12].

Son nom est dérivé du nom d'une ville chinoise Kao-Ling par comparaison avec les matières premières de cette région de chine employées pour la fabrication de la porcelaine [13]. C'est l'une des matières premières les plus répandues dans le monde.

Les kaolins font partie de la famille des argiles avec les montmorillonites, les illites. La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ (avec $n \geq 4$). Souvent ce sont les roches anciennes, initialement riches en feldspath, qui se décomposent, sous l'influence d'agents réducteurs tel l'anhydride carbonique, en kaolins et en argiles.

Tout kaolin, formé de gisements primaires, contient à côté de l'hydrosilicate d'alumine, kaolinite ou halloysite des débris importants de la roche primitive et non décomposée et les résidus non enlevés de la décomposition qui sont essentiellement des minerais et d'autres impuretés difficilement destructibles.

La qualité d'un kaolin dépend beaucoup des composés, autres que la kaolinite, qu'il contient ainsi que de la nature et de la concentration des impuretés. Souvent les kaolins bruts sont directement utilisable à l'état naturel (cas du kaolin de Djebbel Debbagh, Est algérien) mais ils peuvent être également enrichis en kaolinite par élimination de tout ou en partie de certains composés.

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

I.4.1. Définition du kaolin de Djebbel Debbagh (kaolin) DD:

Le kaolin de Djebbel Debbagh (Guelma), ou kaolin DD est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées.

Certains filons donnent un kaolin très pur (kaolin, DD 1^{ère} nuance), mais tous les filons ne donnent pas la même qualité de kaolin.

D'une manière générale, les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en quatre catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques (tableau I.1).

Le kaolin DD est un mélange de deux phases : la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ et l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$.

- La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extraction certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métalliques inférieures à 1% en poids et parfois des concentrations inférieures à 0,5% en poids (Tableau I.3)

Tableau I.3 : Composition chimique d'échantillons de kaolin DD selon les catégories

Catégories	P.F	SiO ₂	AlO ₃	FeO ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	MnO ₂	SO ₃
Kaolin DD 1 ^{ère} nuance	15.36	45.31	38.85	0.01	0.00	0.15	0.23			
	15.78	41.19	38.44	0.04	0.00	0.15	0.11			
		43.12	39.01.	0.13						
	15.00	44.82	37.74	0.09		0.10	0.30			
Kaolin DD 2 ^{ème} nuance	15.98	43.4	38.89	0.11	0.02	0.21	0.31	0.16	0.57	0.34
	15.83	43.62	38.78	0.10	0.01	0.20	0.28	0.07	0.02	
		43.32	35.14	0.16		0.01	0.08			0.19
	15.04	45.31	38.10	0.82		0.20	0.60			
Kaolin DD 3 ^{ème} nuance	16.50	42.96	37.70	0.32	0.03	0.74	0.23		0.47	0.56
		42.82	34.55	0.17		0.04	0.80			0.14
	13.42	42.49	37.26				0.48			4.40
Kaolin DD 4 ^{ème} nuance	16.01	40.99	38.71	0.32	0.06	0.24	0.18	0.16	2.68	0.43
	16.25	42.23	37.31	0.17	0.01	2.20	0.55	0.06	0.92	

. P.F : perte au feu

Ce type de kaolin a une apparence très blanche et il «happe» à la longue. Les tailles des grains sont inférieures à 2 μ m. Cette grande dispersion des grains lui donne un grand pouvoir de liaison à froid. Il est considéré comme un produit de qualité.

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5% selon la catégorie (tableau 1). La dernière catégorie, qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin : elle est d'apparence noirâtre et les grains sont gros et friables ; la principale impureté qui donne cette couleur noirâtre est le dioxyde de manganèse (MnO_2).

I.4.2. Composition chimique du kaolin:

La formule chimique du kaolin est ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) qui correspond aux teneurs massiques théoriques suivantes :

Tableau I-4 : Teneurs massiques des composants du kaolin.

Composants	Teneur massique
Al_2O_3 ,	36,53%,
$2SiO_2$	46.50%
H_2O	13.95%

Dont la masse molaire est de $258g.mol^{-1}$.

Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère le meilleur type de kaolin celui qui contient 45,5% en pourcentage massique d'alumine et qui est rare dans nature.

I.4.3. Structure cristalline du kaolin :

la kaolinite se trouve dans la nature sous forme de feuillets constitués par l'association d'une couche octaédrique *al* sous -jacentes à une couche hexagonale de tétraèdre de *si*. les sommets des octaèdres, qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des ions hydroxydes (*ohp*).

elle se cristallise dans le système triclinique, dont les paramètres cristallins sont : [14]

$$a=5,119 \text{ \AA} \quad b=8,932 \text{ \AA} \quad c=7,391 \text{ \AA}$$

$$\alpha=91,60^\circ \quad \beta=104,8^\circ \quad \gamma=89,9^\circ$$

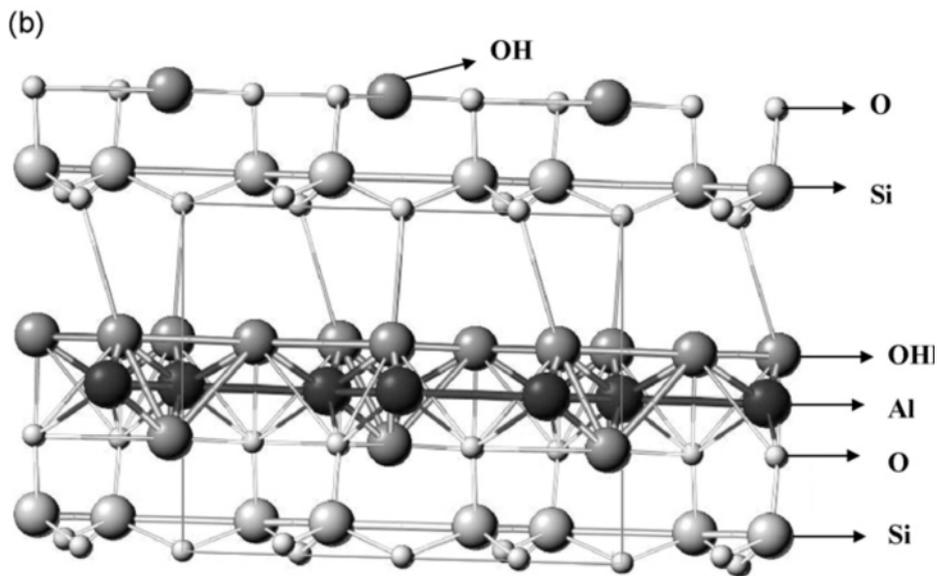


Figure I.5 : structure du Kaolin

Les kaolins ne constituent pas une matière définie et unique mais ils sont composés des associations complexes des minéraux. Ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet [15].

Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets.

Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristique physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

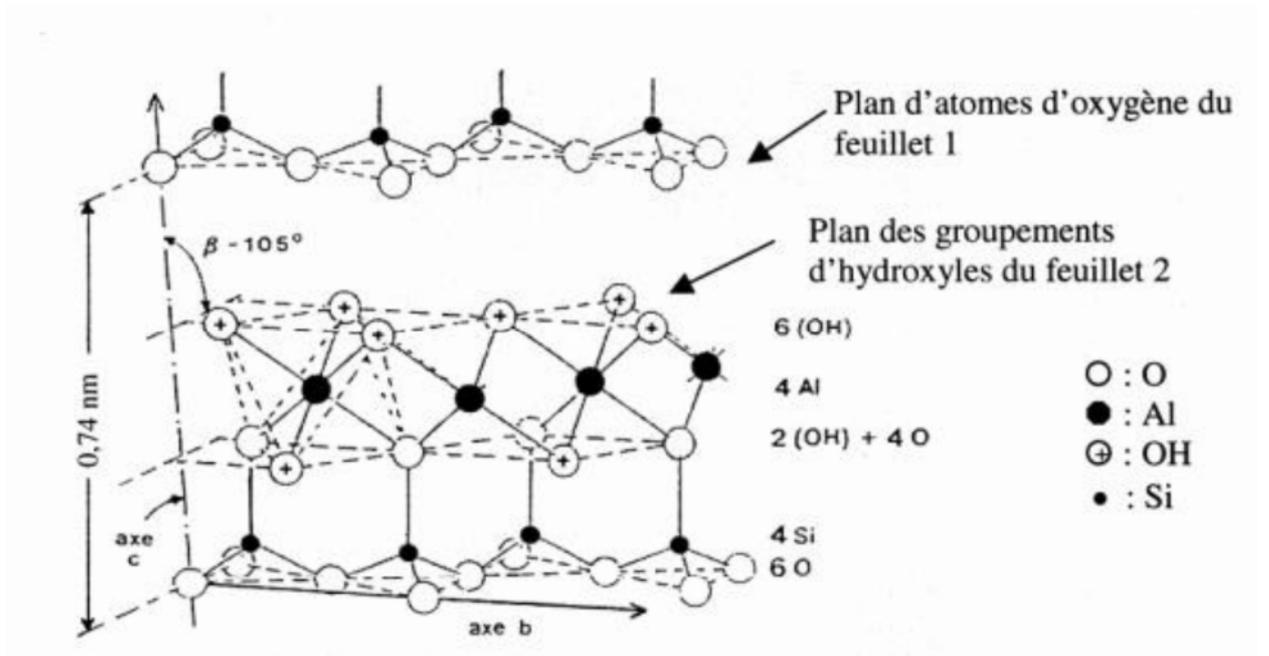


Figure .I.6: Structure cristallographique de la kaolinite.

I.4.4. Propriétés du Kaolin:

Résumons les propriétés du kaolin dans le tableau suivant : [16], [17], [18], [19] :

Tableau I.5 : Propriétés générales du kaolin.

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Masse volumique	2,60 - 2,63
Duretés (mohs)	2- 2,5
Coefficient de dilatation linéaire (20–700°C)	$5-7.10^{-3}$
Conductivité thermique (cal /cm.s. °C)	$4-5. 10^{-3}$
Température d'utilisation (°C)	1400
Résistance de flexion (kg/cm ²)	50-210
Couleur	Blanc
Système cristallin	Triclinique
Surface BET (m ² /g)	13,69 (m ² /g)

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

I.4.5. Formation du Kaolin:

➤ Les Kaolin primaires ou Kaolins résiduels:

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie[20], ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite.

Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la transformation de la kaolinite [21].

Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusions [22].

➤ Les Kaolins secondaires ou sédimentaires :

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement.

- ✓ Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses.
- ✓ Ils constituent des kaolins dits secondaires ou sédimentaires.
- ✓ Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

❖ En eau douce:

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau, ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à se sédimenter. Les particules les plus lourdes, se déposant en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite.

Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite.

❖ En eau de mer:

Au contact de l'eau de mer, riche en cation, près de 90% des argiles chargées négativement floculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaolinitiques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, ...etc.).

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

I.4.6. Traitement du Kaolin:

Compte tenu, de la sensibilité du processus de kaolinisation à la modification des niveaux de circulation hydrothermale, aux variations de température dans la masse granitique et aux hétérogénéités de composition du granite, un kaolin présente généralement des caractéristiques différentes dans un même gisement. Pour avoir un produit commercialisable, aux propriétés constantes, il faut donc lui faire subir après extraction toute une série de traitements.

Un kaolin commercialisé, doit satisfaire généralement les conditions suivantes :

- ◆ Rester blanc après cuisson à 1400°C;
- ◆ Présenter un diamètre maximum des grains (généralement de 20µm), qui n'excède pas 50- 63 µm ;
- ◆ Contenir au moins 80% en poids de kaolinite.

Plusieurs études ont été faites au sujet du comportement du kaolin au cours d'un traitement thermique [23]. La première étape dans cette série de transformation est la réaction endothermique située dans le domaine de température entre 450 - 600° C chez la majorité des auteurs, elle est due en effet au dégagement de la totalité de l'eau de structure compris dans la kaolinite contenus dans le kaolin avec la formation d'une kaolinite déshydroxylée définie comme le méta kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) [12].

Quand il s'agit de la réaction exothermique située dans la limite du 980°C, elle représente un point d'inflexion chez les différents chercheurs, le premier groupe suppose que cette réaction soit due à la formation de l'alumine phase spinelle ($Al_2O_3 \cdot Y$) [26,16], ou la nucléation de la mullite et associées [24,25].

Le deuxième groupe suppose uniquement la nucléation de la mullite [26,27], cependant la supposition du premier groupe est prédominante [23,28].

Donc la transformation entre 1100-1200° C qui est due à la formation du mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) [12], ne traduit pas forcément la formation du mullite à partir de 1100°C mais peut débuter à des températures inférieures de 1100°C [12,29].

I.4.7. Utilisations et applications du Kaolin:

Au niveau microscopique, le kaolin est composé de cristaux qui ont une forme feuilletée.

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

Ce type de structure cristalline est à l'origine des propriétés (comme la viscosité) du kaolin, qui en font un minéral utile à usages multiples.

- Le kaolin fond à des températures élevées ; par conséquent, on l'utilise comme isolant thermique.
- La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, la lisseur et la blancheur du papier tout en prévenant le dégorgeement de l'encre. Le kaolin est également utilisé comme matière de charge et revêtement pour les articles en carton et les l'encres.
- En raison de sa plasticité, de sa couleur pale et de sa résistance, le kaolin est utilisé dans la fabrication de porcelaine :

Le kaolin qui est en quelque sorte l'argile par excellence et la pure de toutes : on sait que cette terre est employée pour la fabrication de la porcelaine.

- Il est utilisé dans l'industrie du papier à la fois comme charge dans la masse du papier et comme revêtement de surface. Sa blancheur augmente l'éclat et l'opacité à la surface du papier, tandis que la taille et la forme des particules individuelles de kaolin lui procurent le brillant et la qualité d'impression requis pour certains types de papier. Citons comme exemples les papiers pour magazines et brochures, le papier couché, certains emballages ou boîtes, etc.
- Le kaolin se transforme en mullite et en verre lorsqu'il est cuit à des températures dépassant 1000°C. Il est utilisé dans les faïences, la vaisselle, les appareils sanitaires, et les carrelages. Il procure la résistance et la plasticité nécessaires pour la mise en forme de ces produits et réduit le degré de déformation pyroplastique lors de la cuisson.
- Le kaolin peut améliorer les propriétés optiques, mécaniques et rhéologiques d'une peinture. Les kaolins calcinés sont largement utilisés dans les peintures satinées et mates dont ils augmentent l'opacité.
- Le kaolin augmente la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion et la rigidité du caoutchouc.
- Le kaolin est utilisé dans les plastiques pour leur apporter finesse d'aspect, stabilité dimensionnelle et résistance aux attaques chimiques, pour dissimuler les structures de renforcement par fibres et pour réduire le retrait et la fissuration pendant la polymérisation et la mise en forme.

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

- Le kaolin entre dans la fabrication des fibres de verre utilisées comme armature de renforcement dans de nombreuses applications: des produits pour voitures et pour bateaux, du matériel sportif et des produits de loisirs, des produits pour l'aérospatial...etc.
- Le kaolin est utilisé dans les produits cosmétiques et produits pharmaceutiques.

I.5. Vieillissement des polymères

I.5.1 Définition :

Le vieillissement est défini comme étant une dégradation provoquant un processus irréversible qui entraîne un changement significatif dans la structure du matériau. Le changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation. Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes [30].

I.5.2 Principes du vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...).

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique [31].

I.5.2.1 Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface [31].

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

I.5.2.2 Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage [31]

I.6 Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonction: développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de transformation du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques [1].

6. Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement, c'est à- dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. On distingue deux principaux types de stabilisants:

- **Les antioxydants** : ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxyde et enfin des groupements hydroperoxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxyde pour donner des hydroperoxydes, inhibent l'arrachement de l'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydroperoxydes en les transformant en alcools. Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car ils sont complémentaires.
- **Les anti lumières** : ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant

Chapitre I : Les polymères : stabilisation et vieillissement physique application au polyéthylène à haut densité

la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur [1].

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

II.1. INTRODUCTION

Les polymères occupent une place importante au sein des matériaux. En 2000, 180 millions de tonnes (MT) de matières plastiques synthétiques ont été produites dans le monde, dont 5 MT en France. Par comparaison la production d'acier était de 750 MT et celle d'aluminium de 20 MT. La production des fibres textiles est de l'ordre de 20 % de celle des plastiques. La croissance de la production des plastiques est de l'ordre de 8 à 10 % par an depuis 10 ans [32].

Les matériaux plastiques, ou matériaux polymères, sont des matériaux constitués de macromolécules obtenues par polymérisation à partir d'un ou plusieurs motifs unitaires. Les motifs les plus simples permettent d'obtenir les plastiques de base que sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) et le polystyrène (PS).) [33].

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrèrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, ...etc. [34].

L'utilisation des polymères dans les emballages connaît de plus en plus un essor particulier, tel que le tiers des articles sont emballés dans du plastique [35].

L'agroalimentaire est le secteur le plus utilisateur de ce type d'emballage (65%) [36].

Par type de matière première, le PE représente 62% du marché de l'emballage plastique en Europe pour l'année 2000, Comme le montre la fig. II-1 ci-dessous [36].

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

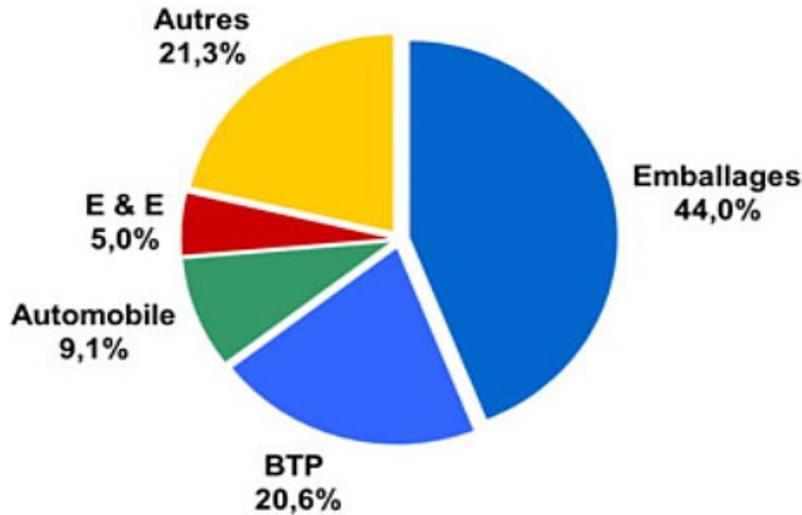


Fig. II-1 : Demande européenne de plastique - [37]

Les statistiques qui ont été faites montrent que la majorité des utilisateurs de ces emballages sont l'agroalimentaire, en grande partie (avec deux tiers du marché : 65%) devant les produits d'entretien, l'hygiène-santé-beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ 13%, 12% et 10% du marché.

Par type de matière première, le PE représente 62% du marché de l'emballage plastique en Europe pour l'année 2000, Comme le montre la fig. ci-dessous [38].

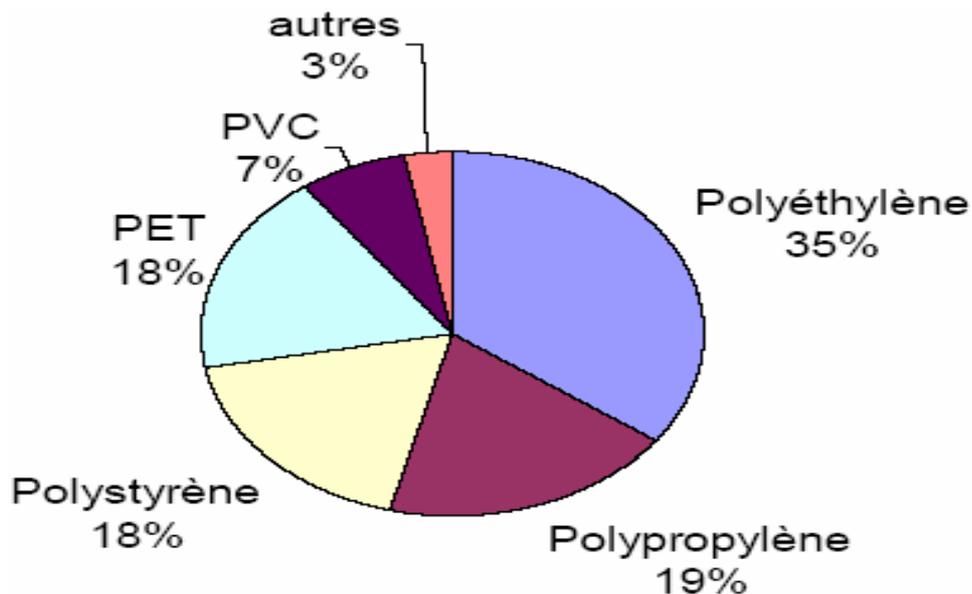


Fig. II-2 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire [39].

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

II.2 Problèmes potentiels posés par les emballages en matières plastiques

A première vue, la multiplicité des polymères et des additifs utilisables pour l'emballage semble rendre les interactions inévitables. En réalité, la situation n'est pas si grave, à condition d'être suffisamment renseigné sur le comportement général des plastiques et d'élaborer un programme d'expérience approprié pour la sélection initiale et le contrôle de la qualité des lots d'un récipient déterminé. L'essentiel est que l'aliment soit protégé contre l'environnement auquel il sera normalement exposé avant et pendant l'emploi, c'est à dire contre les effets de la vapeur d'eau, des gaz ou de la lumière, et que toute réaction éventuelle avec les constituants du récipient soit suffisamment atténuée pour ne pas compromettre l'innocuité, l'efficacité ou la stabilité du contenu [35]

II.2.1 Sorption

La liaison qui s'établit entre un soluté et un plastique est un phénomène physico-chimique qui dépend des propriétés du plastique et de la nature chimique de l'aliment ou des autres composants solubles de la préparation. On peut déceler les interactions de ce type en mesurant la déperdition de soluté au profit du plastique, à l'équilibre et à température constante.

II.2.2 Désorption

La désorption concerne la fuite de composants du plastique vers le contenu du récipient. La toxicité potentielle des substances extraites a conduit les autorités à imposer certaines normes. La désorption a lieu surtout avec des formes liquides et semi solides Elle se produit à un rythme et dans une proportion qui dépendent du système solvant de la préparation, de son pH et des conditions de températures auxquelles elle a été soumise pendant la fabrication et le stockage. Les substances extraites peuvent entraîner des variations de pH ou avoir une action oxydante ou réductrice. Des réactions chimiques peuvent se produire entre un additif extrait et un aliment.

II.2.3 Perméation

En considérant la stabilité des aliments dans les récipients en plastique, il est faut prendre compte la perméabilité de ces derniers à l'humidité, aux gaz et à la lumière. Une déperdition ou une acquisition excessive d'eau, d'oxygène ou de composés organiques volatils peut entraîner une détérioration physique ou chimique du produit.

Lorsqu'on évalue la qualité d'un récipient, il est indispensable de réunir des données sur sa

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

Perméabilité à un contenu déterminé, même si des renseignements utiles peuvent être trouvés dans la littérature ou fournis par les fabricants. D'autres essais peuvent aussi renseigner sur le potentiel d'oxydation ou sur la volatilité.

Alors que des matériaux poreux autorisent un passage massif, la diffusion activée a un effet régulateur sur le transport à travers les polymères. La substance se dissout dans le polymère perméable du côté de la plus forte concentration, puis diffuse à travers le polymère vers la face de moindre concentration, processus qui est théoriquement conditionné par les espaces libres dans le réseau de chaînes moléculaires.

Enfin, la désorption se produit sur la face de moindre concentration. La vitesse de diffusion augmente avec la température, mais reste indépendante de la pression hydrostatique [35]

II.2.4 Photo dégradation

Les groupements fonctionnels de la plupart des polymères, comme les carbonyles (C = O) et les noyaux aromatiques absorbent les rayons UV et il s'ensuit un état d'excitation instable, il se forme des produits de dégradation à fonctions carbonyle, hydroxyle et peroxyde qui tendent à accroître l'absorption UV et à accélérer les réactions. Outre l'effet direct de cette absorption, les modifications chimiques et physiques du polymère lui-même peuvent influencer sur la stabilité de l'aliment

II.2.5 Modification du polymère

Dans une large mesure, les capacités protectrices ou fonctionnelles du récipient sont directement liées à ses propriétés mécaniques. Il arrive que celles - ci soient satisfaisantes au départ, mais que des changements résultant d'interactions surviennent progressivement et obligent à pratiquer des essais de stabilité

II.3 Sources de contamination de l'aliment

Elles sont au nombre de trois [36] :

- La première source de contamination est due à l'emballage et en particulier aux additifs ajoutés au polymère en vue d'améliorer sa qualité, de le stabiliser, de le rendre plus souple, ou encore de le teinter. Des monomères peuvent aussi être transférés à l'aliment ; ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique.
- La deuxième source est due à l'aliment lui-même. En effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

- La troisième source est une contamination par l'environnement ; les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique

II.4 Paramètres influençant les migrations d'additifs

Ils sont regroupés comme suit [40,41] :

II.4.1 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.

II.4.1.1 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.

II.4.1.2 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.

II.5 Principe d'inertie et migration

L'emploi d'une matière plastique dépendra d'abord du haut polymère de base qui la constitue. C'est lui qui forme la trame du composé macromoléculaire et l'inertie chimique dont il est doué doit conférer à ce composé l'essentiel de sa résistance chimique [42].

La matière plastique est un mélange (polymère + adjuvants) et non une combinaison et si certains d'entre eux (catalyseurs, limiteurs de chaînes ...) font partie intégrante de la macromolécule, tous les autres (plastifiants, stabilisants,...) peuvent se déplacer à l'intérieur de la matière plastique et parvenir alors au contact du milieu contenu; comme ce sont des substances à faibles poids moléculaires et généralement très réactives, elles pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact ou s'y solubiliser d'où la

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

contamination éventuelle par la matière plastique. L'aspect toxicologique sera donc fonction de deux facteurs conjugués:

- Toxicité éventuelle des constituants de la matière plastique.
- Cession éventuelle d'une quelconque partie de ces constituants au milieu au contact.

Le matériau au contact de l'aliment doit assurer sa protection et sa conservation, sans modifier ses caractéristiques organoleptiques ou physico-chimiques : c'est le principe d'inertie qui dépend en particulier des interactions contenant/contenu

II.6 Interaction contenant-contenu

La mise en contact d'un contenu (denrée alimentaire) et d'un contenant (emballage), dans des conditions définies de temps, de température, de surface relative, entraîne presque inéluctablement une éventualité de migration réciproque, aussi faible soit-elle, des produits en présence, c'est-à-dire passage de substances d'un milieu à l'autre.

En effet, au début de la migration, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre, le matériau est complètement pénétré, et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux [43].

Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption et la migration. Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans figure II-3

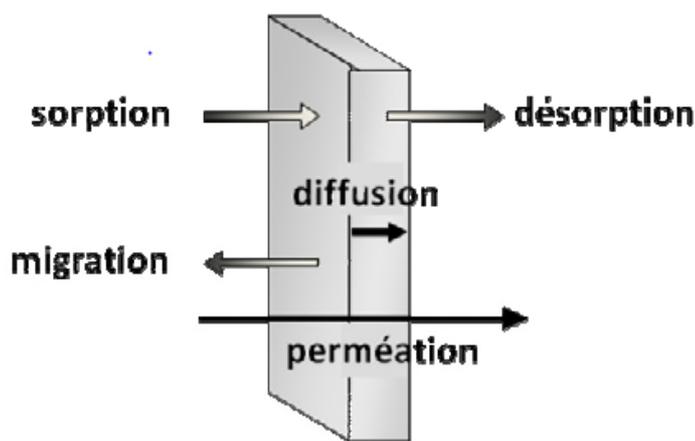


Figure II.3 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur [44]

Le terme migration désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en mg/kg

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

d'aliment ou en mg/dm² de surface en contact avec l'emballage. On distingue deux types de migrations [45] :

- La migration spécifique d'une substance donnée, qui est un critère toxicologique ; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

- La migration globale est la masse totale cédée par un emballage aux aliments à son contact. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants.

Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé.

La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique.

L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...), qui peuvent également altérer l'aliment. En règle générale, la migration augmente avec la durée et la température de stockage [46].

II.7 La diffusion du migrant à travers le polymère

La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique. Le coefficient de diffusion (D_p) représente la vitesse de migration d'une substance à travers chaque phase. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment peut être modélisée par la deuxième loi de Fick suivant l'équation (II.1): [47,48]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (\text{II.1})$$

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

Avec:

- C : Concentration du diffusant.
- t : Temps de diffusion.
- D_P : Coefficient de diffusion.
- x : Direction de diffusion.

La diffusion dépend de la température, de la pression et de la taille des particules

II.8 Solvatation dans l'interface polymère / aliment

Le coefficient de partage est l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment polymère. Le coefficient de partage (K) de chaque migrant est défini par la relation entre la concentration en équilibre dans le polymère (C_p) et dans l'aliment (C_s), représenté par

$$K_p = \frac{C_p}{C_s} \quad (\text{II.2})$$

En termes de sécurité alimentaire, même si une valeur de K élevée limite la migration de substances de l'emballage vers l'aliment, il est souhaitable d'avoir des coefficients de partition bas pour éviter la perte de arômes et le goût des aliments conditionnés [49]

II.9 les principaux facteurs influant sur la dispersion de la molécule diffusante

Chaque molécule diffusante est animée d'un mouvement propre et aléatoire du fait de l'agitation du produit conditionné ou de le mélanger pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique et cela se résulte de la marche au hasard (sans direction privilégiée) des molécules à partir d'une distribution initiale non uniforme

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

II.9.1 Paramètres influençant le transfert

II.9.1.1 Facteurs liés à l'emballage

Il existe trois paramètres essentiels pour les transferts de masse à travers des matrices polymériques. Ce sont ; le volume libre, la température de transition vitreuse et la cristallinité du polymère, qui sont fonction des caractéristiques intrinsèques des emballages. Celles-ci sont le poids moléculaire du polymère, la symétrie de la chaîne

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

principale, la présence de groupements polaires, l'orientation des chaînes latérales (branchement), le degré d'insaturation des chaînes, la présence de groupements polaires, l'orientation des chaînes, le degré de réticulation, l'énergie cohésive du polymère et la présence d'additifs. [50]

II.9.1.1.1 T_g et volume libre

Une transition de phase d'un polymère est un changement de comportement observé dans certaines conditions, tels le passage de l'état caoutchouteux à l'état visqueux à chaud et le passage à un état soit vitreux, soit cristallin à basse température. Les polymères sont des matériaux utilisés dans des applications variées, déterminées par leurs propriétés et leur mise en forme, dont le comportement change avec la température ou les sollicitations, quand le polymère est refroidi en –dessous de sa T_g , il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère utilisé a une température supérieure à sa T_g , il devient mou et flexible (état caoutchouteux).

En effet, le volume libre du PE augmente avec la T_g lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux (Muramatsu et al, 2013). Plusieurs auteurs ont étudié l'effet du volume libre et la T_g sur les transports dans les matériaux polymères, en générale, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre (Hu et al, 2003 ; Ito et al, 2001 ; Krizan et al, 1990)

La diffusivité change d'une façon très importante au niveau de la T_g , (Duda et al, 1994), par exemple la plastification par l'eau réduit la T_g et provoque une augmentation du volume libre ce qui entraîne une augmentation des transferts, inversement un anti-plastifiant induit une augmentation de la T_g et une diminution du volume de libre, qui se traduisent par une diminution du transfert [50]

II.9.1.1.2 Cristallinité

La sorption et la diffusion ont lieu (presque) exclusivement dans les régions amorphes. Les zones cristallines agissent comme des volumes exclus de processus de sorption et sont des barrières imperméables pour le processus de diffusion. Plus exactement, ces zones cristallines ont deux effets sur la diffusion des molécules. D'un côté, elle augmente la longueur du chemin effectif pour la diffusion et d'un autre côté elles semblent réduire la mobilité des chaînes de polymère dans la phase amorphe (car les terminaisons des chaînes

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

sont piégées dans les lamelles de cristallines environnantes) et ce qui entraîne donc une énergie d'activation de diffusion plus haute. [50]

II.9.1.2 Facteurs liées aux molécules transportées

L'état des composés volatils transportés (liquide ou vapeur) ainsi que les propriétés physico-chimiques (poids moléculaire, la polarité, hydrophobicité) ont un effet sur les phénomènes de sorption et de diffusion. la concentration des molécules peut également moduler ces phénomènes de transferts. [50]

II.9.1.2.1 Poids moléculaire

La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids et le volume molaire est faibles, plus la diffusion est importante.

La sorption est également influencée par le poids moléculaire des molécules qui sont transporté mais de façon inversée à la diffusion : au sein d'une même famille chimique, plus elles présentent un poids moléculaire important, plus leur sorption est grande (Arora et al, 1991 ; Johansson et Leufven, 1994).

Les molécules linéaires sorbent facilement dans la matrice du polymère que les molécules cycliques car leur volume molaire est plus petit (Jasse et al, 1999 ; Kwan et al, 2003).

Il est important de connaître l'identité des principaux migrants potentiels, ou du moins, de ceux qui font l'objet de limites ou de restrictions de migration. Nous les classerons d'après leur masse molaire par la suite.

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

Tableau II.1: Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids molaire [51]

<i>Poids molaire (PM) du migrant (g/mole)</i>	<i>Type de migrant</i>	<i>Caractéristiques</i>
<i>PM < 250 – 300</i>	<i>Monomères les plus communs. Quelques additifs (p.ex. BHT).</i>	<i>Migration spontanée due à la volatilité des composés.</i>
<i>200 < PM < 1200</i>	<i>Peu de monomères. Additifs communs. Produit de dégradation.</i>	<i>Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux/gras).</i>
<i>1PM > 1200</i>	<i>Autres additifs. Oligomères. Produits de dégradation des additifs de grande masse.</i>	<i>Migration très basse.</i>

II.9.1.2.2 Polarité et hydrophobicité

L'hydrophobicité d'une molécule peut être évaluée par une valeur sans dimension représentant le coefficient de partage P et la polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et elle est caractérisé par sa constante de diélectrique, les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou la constante de diélectrique (ϵ) du composé et du polymère sont proche (Van Willige et al, 2002). [50]

II.9.1.3 Facteurs liés à l'environnement

II.9.1.3.1 Température.

Barrer(1937) a été le premier à montrer que la diffusion de petites molécules dans les polymères caoutchouteux était un processus activé thermiquement. Un grand nombre de donnée dans la littérature suggère que les coefficients de transport dépendent de la température à une pression donnée, via la loi d'Arrhenius sur une gamme étroite de température. L'effet de la température sur la perméabilité et principalement déterminé par

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

l'impact de la température sur la diffusivité et la sorption. La diffusivité augmente généralement avec la température aussi bien pour les gaz permanents que pour les gaz condensables et les composés organiques volatils. Comme la sorption montre plus de variations avec la température, si la variation du coefficient de diffusion avec la température prime sur celle de la sorption, la perméabilité augmentera avec la température et vice versa.

II.9.1.3.2 Humidité

Les molécules d'eau absorbées par certains polymères à haute humidité relative se combinent aux groupements hydroxyles dans la matrice du polymère et affaiblissent les liaisons hydrogène existant entre les molécules polymériques. En conséquence, la distance entre les chaînes augmente, ainsi que le volume libre, facilitant la diffusion de l'oxygène ainsi d'autres gaz.

En effet la perméabilité du polymère diminue avec la température, et cela est dû à l'effet prépondérant de la température sur la diffusion de l'eau. L'énergie d'activation apparente de la perméation de l'eau augmente avec la différence de l'humidité relative car ce paramètre tient compte de tous les phénomènes qui ont lieu pendant la perméation (sorption de l'eau, gonflement, solubilisation) et correspond à la sensibilité de film vis-à-vis de l'eau.

II.10 Le coefficient de la diffusion

La théorie la plus approuvée pour décrire la diffusion dans les polymères est sans doute la théorie du volume libre. Elle attribue la migration à la probabilité du migrant de trouver un trou voisin suffisamment large pour pouvoir se déplacer et migrer. Cependant, les équations permettant de prédire le coefficient de diffusion basées sur cette théorie comportent plusieurs paramètres qui sont difficiles à prédire ou mesurer [52-53]. C'est pour cette raison que nous recourons actuellement, pour les applications pratiques, à l'utilisation de relations semi-empiriques du coefficient de diffusion comme une fonction de la masse molaire du migrant et de la température. Elles sont discutées ci-après.

L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température par contre, d'après les innombrables travaux en particulier celui de T. Naylor et coll. [54], est régit par une équation type Arrhenius :

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

$$D_p = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

Avec :

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

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

II.11 Conséquences des transferts de masse

II.11.1 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 [55]. Plusieurs études [56]-[57] ont montré que des quantités considérables de composés aromatiques peuvent être absorbées par les emballages en plastique. Ces interactions peuvent aussi influencer la qualité sensorielle et la durée de vie du produit et même conduire à une perte totale de l'odeur ou à un changement du caractère de l'arôme.

II.11.2 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 traduit par une altération lente et irréversible de ses propriétés [58]. Cette altération peut concerner la structure chimique de ses molécules, la composition du matériau ou son état physique [59]. Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder :

II-11.3 Conséquences sur les emballages thermoplastiques :

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

Les emballages subissent les mêmes conséquences que les matériaux dont ils sont constitués. En effet, des études ont montré que suite à un contact avec un produit liquide, les propriétés mécaniques des emballages avaient évolué au cours du temps, en fonction notamment de la durée du contact [60], [61].

Parmi les propriétés affectées, on peut citer la chute du module d'Young, l'augmentation de la déformation à la rupture ou encore la diminution de la résistance à la compression verticale. Le contact plus ou moins prolongé peut provoquer également la fissuration sous contrainte. Outre une coloration du matériau d'emballage lorsque le contenu est pigmenté, nous pouvons observer un jaunissement ou une opacification des tubes ou des flacons au cours du vieillissement. Toute détérioration du contenant rejaille sur l'image du contenu, même si les caractéristiques de ce dernier sont inchangées. Les modifications d'aspect des matériaux d'emballage affectent donc la perception qu'a le consommateur de la qualité du produit.

II.12.1 Approche « worst-case »

L'utilisation de la modélisation pour des objectifs de réglementation doit toujours se situer du côté de la sécurisation de la consommation de l'aliment emballé. Il est inacceptable que le matériau d'emballage soit accepté par un modèle de prédiction, quand il est rejeté par les expériences de migrations réelles. Une contribution significative dans ce domaine a été donnée par O. Piringer et ses collaborateurs qui ont développé un modèle pour prédire la valeur de la migration qui est toujours plus élevée que les résultats expérimentaux. C'est l'approche appelée en anglais "worst-case" ou en français "le pire des cas". Dans ce but, ils ont collecté des centaines de coefficients de diffusion mesurés et des résultats de migration expérimentaux reportés dans la littérature en particulier celle de P. Mercea et K. Hinrichs et coll. . A partir de cela, ils ont proposé l'équation suivante :

$$D_p = 10^4 \cdot \exp\left(A'_p - 0,1351M^{2/3} + 0,003M - \frac{\tau + 10454}{T}\right) \quad (\text{II.4})$$

Avec : A'_p et τ : Paramètres spécifiques pour chaque polymère.

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

Cette équation est adaptée pour différents polymères et cela en utilisant une valeur appropriée de A'_p . Cette dernière est déterminée pour un large nombre de polymères différents incluant le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le polyamide (Tableau II-2). Les valeurs de A'_p ont été déterminées directement à partir des valeurs du coefficient de diffusion ou indirectement à partir des expériences de migration. Pour tenir compte de l'effet de la température sur le polymère, le paramètre τ (Tableau II.2) est mis égal soit à 0 soit à 1577 en fonction du type de polymère [62, 63].

Tableau II.2 : Valeurs des paramètres du modèle "worst-case" pour différents polymères.

Polymère	A'_p	τ (K)
Polyéthylène basse densité et très basse densité; LDPE, LLDPE	11,5	0
Polyéthylène haute densité; HDPE	14,5	1577
Polypropylène; PP (homo et random)	13,1	1577
Polypropylène; PP (rubber)	11,5	0
Polystyrène; PS	0,0	0
Polystyrène choc; HIPS	1,0	0
Polyéthylène téréphtalate; PET	6,0	1577
Polybutylène téréphtalate; PBT	6,0	1577
Polyéthylène naphate; PEN	5,0	1577
Polyamide; PA	2,0	0
Polychlorure de vinyle; PVC	0,0	0

II.12.2 Approche déterministe

W. Limm et H. Hollifield [45] ont proposé une équation pour la détermination du coefficient de diffusion dans les polyoléfines. Celle-ci a été développée à partir de la théorie de la diffusion physique. Elle est exprimée par :

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

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

(II.5)

Avec :

- M : La masse molaire ; (g/mol).
- T : La température; (K).
- D_0 , α' et K : paramètres d'ajustement

Les paramètres D_0 , α' et K sont spécifiques pour chaque polymère (Tableau II-3). Ils sont déterminés à partir des coefficients de diffusion calculés à partir des données de migration des antioxydants Irganox 1010 et Irganox 1076 à partir de PP, HDPE et LDPE vers l'huile de maïs .Ce modèle a été testé pour un large nombre de coefficients de diffusions trouvés dans la littérature. En général, il donne une prédiction variant entre approximativement 2 fois plus faible et 8 fois plus grande, avec un extrême de 4 fois plus faible et 37 fois plus haut que les valeurs expérimentales [65].

Tableau II.3 : Valeurs des paramètres du modèle de Limm et Hollifield pour les polyoléfinés.

Polymère	$\ln D_0$	α'	K
PP	-2,10	0,597	1335,7
HDPE	+0,90	0,819	1760,7
LDPE	-4,16	0,555	1140,5

II.12.3 Approche stochastique

C'est un modèle isotherme (à $T=23^\circ\text{C}$) proposé par E. Helmroth et coll ,à trois paramètres M_0 , a et b . Ce modèle se repose sur le calcul de la probabilité pour laquelle une limite de migration donnée est dépassée. Le coefficient de diffusion proposé est calculé à partir de l'équation suivante : concorder

Avec :

$$D_p = a \cdot \exp\left(-\left(\frac{M}{M_0}\right)^b\right) \quad (\text{II.6})$$

- M : Masse molaire ; (g/mol)
- M_0 : Une valeur de référence de 1 g/mol;

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

- *A et b : Paramètres spécifiques pour chaque polymère et température.*

Les paramètres a et b et la probabilité de distribution du coefficient de diffusion sont dérivés à partir des données expérimentales des valeurs des coefficients de diffusion dans les polyoléfines à la température ambiante de 23°C [35, 47]. Celles-ci sont représentées dans le Tableau II-4.

Tableau II.4 : Valeurs des paramètres du modèle de Helmroth et coll. pour les polyoléfines à 23°C.

Polymère	A	B
LDPE, LLDPE	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,37
MDPE et HDPE	$7,2 \cdot 10^{-7}$	0,39
PP	$1,9 \cdot 10^{-8}$	0,36

II.13 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments [67].

Depuis le 17 octobre 2004, l'aptitude des matériaux à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement CE N°1935/2004. L'article 3 de cette réglementation impose un principe d'inertie pour tous les matériaux destinés à entrer en contact avec les aliments. Les matériaux et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne puissent pas :

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

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

- Des listes de substances autorisées «listes positives» pour la fabrication,
- Des critères de pureté,
- Des conditions particulières d'emploi des substances ou du matériau fini,

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

- Des limites migration spécifiques à certains composés,
 - Des limites de migration globale,
 - Des spécifications quant aux moyens d'analyse,
 - Des dispositions sur la traçabilité,
 - Des dispositions particulières sur l'étiquetage.
- Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité. Dans les cas des matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire, la directive 2002/72/CE établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types des matériaux; complétée par la directive 82/711/CEE sur le contrôle de la migration et par la directive 85/572/CEE sur les simulants. Depuis le 1 avril de 2011, le règlement (EU) N° 10/2011 publié au Journal Officiel de la Commission Européenne le 14 janvier a abrogé ces directives. Cette nouvelle législation est entrée en vigueur le 1 mai 2011 et implique un élargissement au niveau du champ d'application et de la liste de constituants autorisés, ainsi qu'une modification des dispositions générales pour les contrôles de conformité (essais de migration et liste de simulant) [67]. Sa mise en place comporte une période d'adaptation aux nouvelles dispositions, qui prendra fin le 31 décembre 2015. Les essais de migration sont réalisés selon la directive 82/711/CE jusqu'au 31 décembre 2012. Ci-après, seront décrites les principales dispositions de la directive 2002/72/CE ayant servi d'appui pour la partie expérimentale de ce travail de recherche.

Ensuite, les principales modifications du nouveau règlement N°10/2011 seront exposées.

II.13.1 Directive 2002/72/CE

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

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

inférieures à 0,05 mg/kg d'aliment seuls des tests de génotoxiques sont présentés au tableau II-5

Tableau II.5 : Informations toxicologiques demandées par l'EFSA pour l'évaluation des substances utilisées dans les matériaux à contact alimentaire. [52]

<i>Migration</i> < 0.05 mg /kg (minimum dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (test for gene mutations in bacteria ; test for induction of gene mutation in mammalian cells ; test for induction of chromosomal aberrations in mammalian)
<i>0.05</i> < migration < <i>5</i> mg/kg (inter médiate dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (as above).
	90- day oral toxicity studies (in 2 species).
	Data to demonstrate the absence of potential for accumulation in man.
<i>5</i> < migration < <i>60</i> mg/kg (full dossier)	3 Mutagenicity studies in vitro (as above).
	90- day oral toxicity studies (in 2 species).
	Studies on absorption, distribution, metabolism and excretion.
	Studies on reproduction (1 species) and developmental toxicity (2 species)
	Studies in long-term toxicity carcinogenicity (2 species)

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

II.13.1.1 Les limites de migration globale (LMG)

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

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.

II.13.1.2 Les limites de migration spécifique (LMS)

La migration spécifique est la masse totale d'un constituant connu et bien identifié qui migre de l'emballage vers l'aliment, on parle de migrant. La LMS est basée sur des critères toxicologiques et peut s'exprimer en mg de migrant / kg d'aliment ou bien en mg de migrant/dm² de matériau. Cette limite est liée à la dose journalière tolérable (DJT), calculée selon la relation: $LMS \text{ (mg/kg aliment)} = 60 \times DJT \text{ (mg/kg poids corporel/jour)}$ ou $LMS \text{ (mg/kg)} = 6 \times LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)}$ ou $LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)} = 10 DJT$.

II.13.1.3 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.

II.13.1.4 La concentration maximale par unité d'emballage (QMA)

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

II.13.1.5 La restriction (r)

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

- ✓ Directive 82/711/CE (modifiée par les directives 93/8/CEE puis 97/48/CE):
Établit les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être réalisés (temps de contact et température). Dans les cas de l'eau embouteillée en PET, pour laquelle le temps de contact réel est supérieur à 24h, le test de migration doit être

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

réalisé pendant 10 jours à 40°C.

- ✓ 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.

II.13.2 Directive 85/572/CEE

Précise la liste des simulant 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. Dans le cas de l'eau embouteillée qui a habituellement un pH supérieur à 4,5, le simulant A (l'eau distillée ou l'eau de qualité équivalente) doit être utilisé pour la réalisation des tests de migration.

II.13.3 Règlement No. 10/2011

Dans ce nouveau texte, le champ d'application de la législation a été élargi aux couches en matières plastiques des matériaux et objets multicouches. Cette nouvelle réglementation concrétise le statut de certaines substances et/ou constituants des matières plastiques.

Il est précisé que les auxiliaires de polymérisation tels que les catalyseurs, les réactifs de transfert, allongement et arrêt de chaînes du polymère qui ne sont pas destinés à rester dans le polymère final ne sont pas soumis à la procédure d'autorisation de l'Union Européenne. Il est spécifié que les matériaux et objets en matières plastiques peuvent contenir des substances ajoutées involontairement (SAI ou NIAS en anglais pour «Non-Intentionally Added Substances»).

Il peut s'agir d'impuretés présentes dans les produits de départ, des produits de réaction ou de dégradation formés lors de la fabrication des matériaux ou objets en matières plastique. Cependant, le règlement établit l'impossibilité de prendre en compte et de lister toutes ces molécules. Par conséquent, des impuretés peuvent être présentes sans être inscrites sur la liste de l'Union Européenne. Pour les matériaux multicouches en matière plastique contenant une barrière fonctionnelle, il est établi que des substances non autorisées peuvent être utilisées derrière cette barrière fonctionnelle. Cependant, une limite maximale de

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

migration de 10 µg/kg a été fixée pour la migration d'une substance non autorisée vers l'aliment à travers cette barrière. Il a été interdit d'utiliser des substances mutagènes, cancérogènes ou toxiques pour la reproduction. L'utilisation de nanoparticules pour la fabrication des matières plastiques et les risques toxicologiques associés doivent être évalués au cas par cas. Ces nanoparticules artificielles ne sont pas englobées dans ce règlement. En ce qui concerne, la liste de substances approuvées et les conditions d'essai de migration pour la conformité des matériaux plastiques:

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

II.14 Rappels théoriques de la diffusion solide-solide

La diffusion dans un régime non permanent et en absence de transport et de réaction chimique d'un diffusant d'un solide vers un autre solide de la même espèce dans la direction x est exprimée par la 2^{ème} loi de Fick (II.1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- C : Concentration du diffusant.
- T : Temps de diffusion.
- D_p : Coefficient de diffusion.
- X : Direction de diffusion.

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

La résolution analytique de l'équation (II.1), appliquée à une plaque semi-infinie, d'un diffusant mis en sandwich et suivant les conditions aux limites indiquées en (II.7), est exprimée, selon J. Crank (1975) par la relation (II.8) :

- Conditions aux limites :

$$\text{À } t=0 \left\{ \begin{array}{l} |x| > |h| ; \quad C = 0 \\ |x| \leq |h| ; \quad C = C_0 \end{array} \right\}. \quad (\text{II.7})$$

- Equation de diffusion :

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{D \cdot t}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right]. \quad (\text{II.8})$$

Avec :

- H : Épaisseur de la couche du diffusant dans l'un des deux côtés de la plaque.
- X : Distance par rapport au centre de la plaque.

Où erf : Fonction d'erreur exprimée par l'équation (II.9) :

- Fonction d'erreur $\operatorname{erf}x$:

$$\operatorname{erf}x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr \quad (\text{II.9})$$

La schématisation de la diffusion dans une plaque semi-infinie découlant de l'équation (II.9) est illustrée dans la Figure II.4.

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

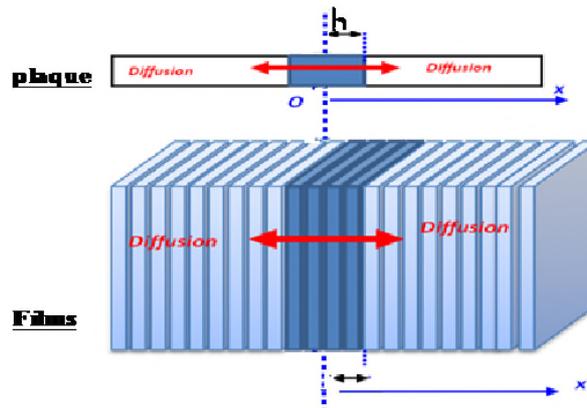


Figure II.4 : Schématisation de la diffusion unidirectionnelle d'un additif mis en sandwich dans une plaque (ou films) semi-infinie. [68]

II.15. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

II.15.1 Domaine spectral

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

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

II.15.2 Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [69].

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

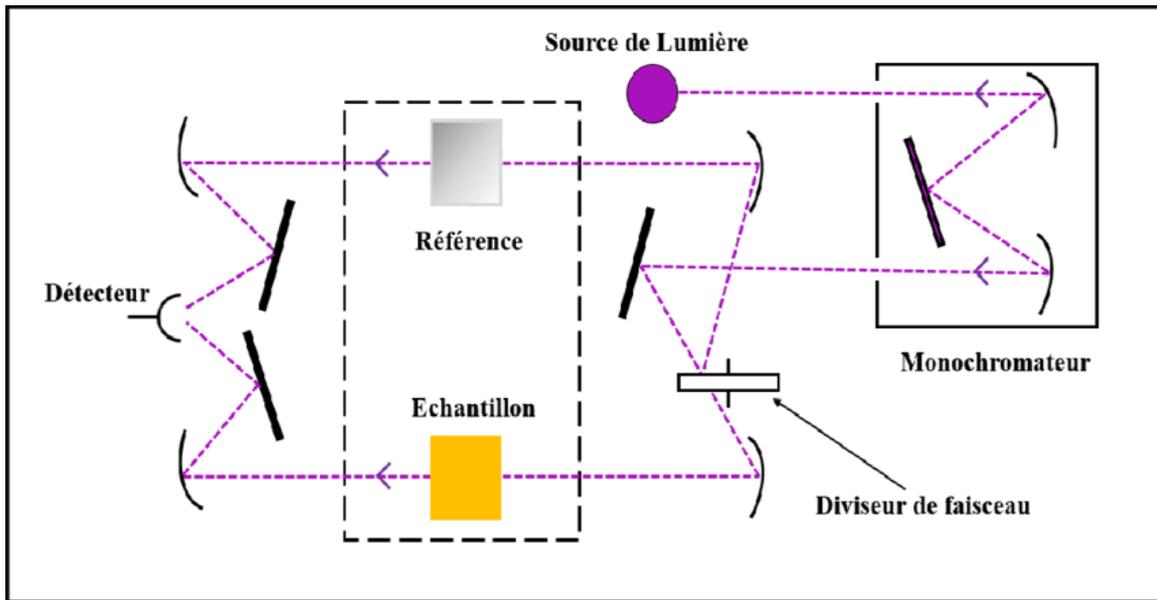


Figure II.5: Schéma optique d'un spectromètre UV-visibles double faisceaux [70].

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles :

II.15.2.1 Source lumineuse

Il existe deux sources de rayonnement :

Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652 nm (figure II.7)



Figure II.6 : Lampe UV au deutérium [70]

Une lampe à filament de tungstène alimenté en basse tension (6 à 12 V) pour la région allant de 350 à 800 nm (figure II.8)

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

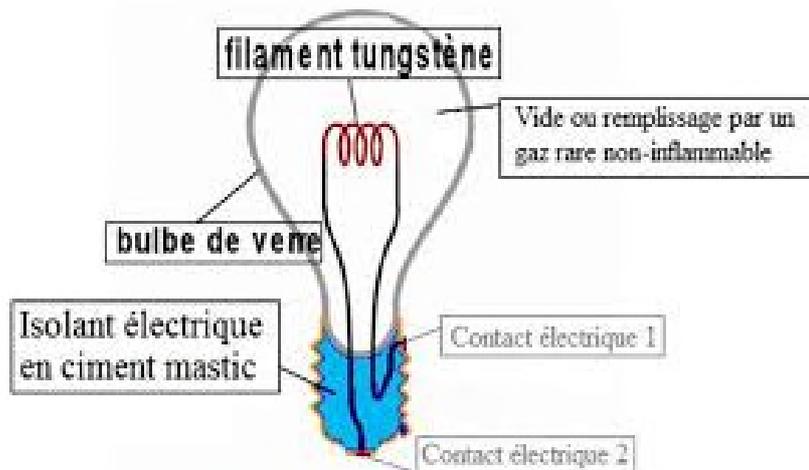


Figure II.7 : Lampe à filament de tungstène [72]

II.15.2.2 Monochromateur

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée, et d'une fente de sortie (figure II.9).

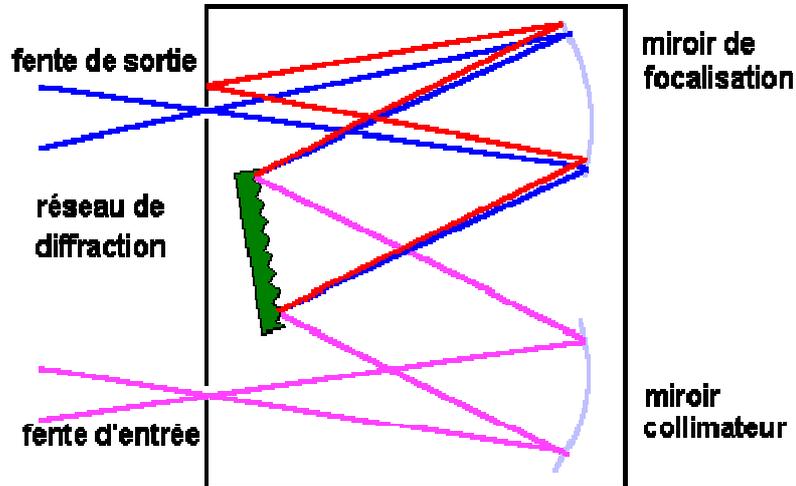


Figure II.8 : monochromateur [69]

II.15.2.3 Cuve

Elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations d'étude. En UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

II.15.2.4 Détecteur

Photodiode semi-conducteur :

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron-trou. Le nombre de paires électrons-trous est fonction de la quantité de la lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique (figure II.10) [69].



Figure II.9 : photodiode [65]

II.15.2.5 Photomultiplicateur

Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à 10⁶ électrons sur l'anode [69] (figure II.11)

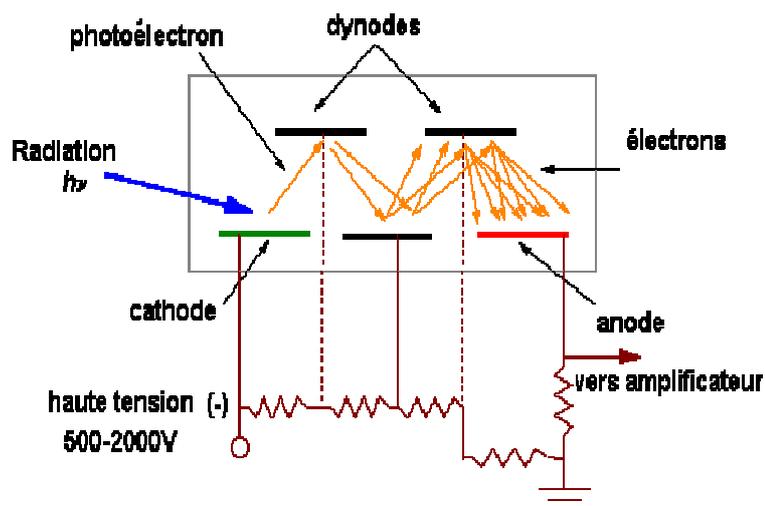


Figure II.10: photomultiplicateur [69]

II.16 Application de la spectrophotométrie

La technique de la spectrophotométrie exige l'utilisation d'un spectrophotomètre. Elle permet de caractériser des molécules, de déterminer des concentrations d'espèces chimiques en solution et des films et par extension de réaliser des suivis cinétiques.

II.16.1 Loi d'absorption de la lumière – loi de Beer Lambert

Lorsque la lumière arrive sur un milieu homogène de longueur ℓ (trajet optique), une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbé par le milieu et le reste noté I est transmis. La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C de longueur ℓ est donnée par la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log(I_0/I) = \varepsilon \ell C \quad (\text{II-10})$$

Avec :

- A : absorbance (densité optique);
- ℓ : l'épaisseur de la substance;
- ε : coefficient d'extinction.
- B : constante

On définit également la transmission T comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente:

$$T = (I/I_0), \quad A = \log(1/T) \quad (\text{II-11})$$

Le pourcentage de la transmission ($T\%$) est la transmittance

Chapitre II : Les polymères dans les emballages alimentaires : description, toxicité, modélisation et technique d'analyse

Dans ce chapitre, nous allons suivre l'effet de l'ajout du Kaolin naturel de Djebel Debbagh-Guelma sur la diffusion de l'Irganox 1076 dans le PEHD. Des Films de PEHD/ Kaolin naturel ont été préparés par extrusion. Le Kaolin naturel utilisé a été au préalable calciné à différentes températures ; à savoir : 100°C, 350°C, 500°C et 750°C noté respectivement K100, K350, K500 et K750.

Les expériences de diffusion dans le composite ont été mené à trois températures expérimentales (60 °C, 80 °C et 100 °C) suivant la méthode Roe [74]. Cette dernière consiste à mettre en contact des films stabilisés avec des films non stabilisés. Cette étude va nous permettre de quantifier la vitesse de diffusion et de confronter ensuite les résultats obtenus avec ceux des modèles semi-empiriques existants.

Pour atteindre objectif tracé, nous procéderons comme suit : nous présenterons au début les matériaux utilisés (le PEHD, le Kaolin naturel et l'Irganox 1076), puis nous décrirons les protocoles opératoires appliqués ainsi que les conditions d'analyse en UV. Les résultats obtenus seront ensuite exploités pour calculer les vitesses de diffusion dans la matrice du PEHD dont les valeurs seront pour leur part comparées aux différents modèles : Worst case de Piringier, déterministe de Limm et éventuellement du modèle stochastique de Helmroth.

III.1 Présentation des matériaux utilisés

III.1.1 Le polyéthylène haute densité :

Le polyéthylène haute densité utilisé dans ce travail, est le F00952 produit par SABIC (Arabie Saoudite) sous forme de granulés, de couleur blanche destiné à la préparation des films par soufflage-gonflage ; dont les caractéristiques sont :

- **Sa densité** : 952 kg/m³
- **Son indice de fluidité** : 9,0 g/10 min.

III.1.2 Le Kaolin Naturel:

Le gisement de kaolinite de Djebel Debbagh se situe au Nord-Est de l'Algérie. Il consiste en un remplissage de cavités karstiques par des argiles à dominante Kaoliniques contenant de l'halloysite comme le montre **les figures III.1 et III.2**. Celle-ci est constituée de 80% de Kaolinite et de 20% d'Halloysite (2SiO₂.Al₂O₃. 2 H₂O).

La composition chimique d'une kaolinite pure de formule $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$ exprimée en pourcentage massique d'oxyde correspondant à :

$\text{SiO}_2 = 46,55 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,49 \%$; $\text{H}_2\text{O} = 13,96 \%$ avec un rapport de $\% \text{SiO}_2 / \% \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,17 \%$.

L'analyse chimique que nous avons réalisé sur notre matériaux sec est donnée dans le **Tableau III.1**. Il est constitué de silice (43,76%) et d'alumine (38,32%) avec des traces d'autres oxydes (CaO, MnO, MgO, Fe_2O_3 et SO_3) dont la masse totale ne dépasse pas les 1,31%. Le manque d'oxydes colorés confère au Kaolin une coloration blanchâtre et le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,145$ confirme aussi la pureté du Kaolin utilisé.

La granulométrie du Kaolin utilisées est de 0-50 μm avec une proportion de 40% située entre 0-25 μm .

Tableau.III.1 Composition chimique de Kaolin utilisé

%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%CaO	%PF	%MnO	%MgO	%Fe ₂ O ₃	%SO ₃
43,76	38,22	0,03	16,30	0,61	0,34	0,08	0,31

Avec PF : Perte au feu à 1000°C pendant 1heure

Lors de la calcination, la kaolinite se transforme en métakaolinite vers 400°C-600°C suivant la réaction : $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Les températures expérimentales choisies correspondent :

- 100°C : élimination de l'eau de mouillage,
- 350°C : au voisinage du début de la formation de métakolinite
- 500°C : au voisinage de la demi-réaction
- 750°C : au voisinage de la fin de la réaction.

Le temps de séjour dans le four : 1 heures.

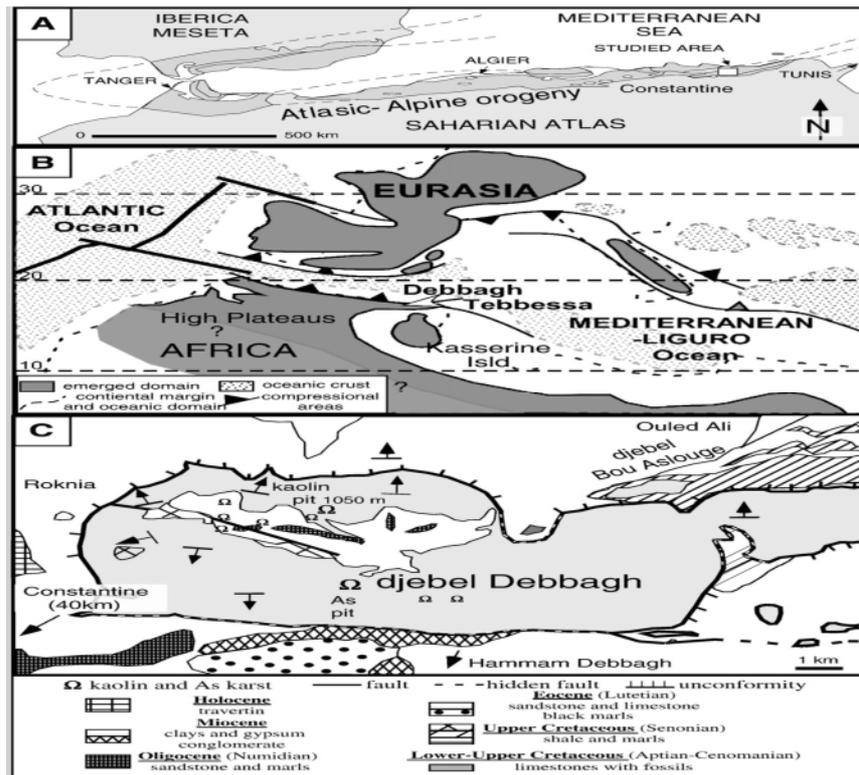


Figure III.1. Position du gisement dans l'anticlinal. [75]

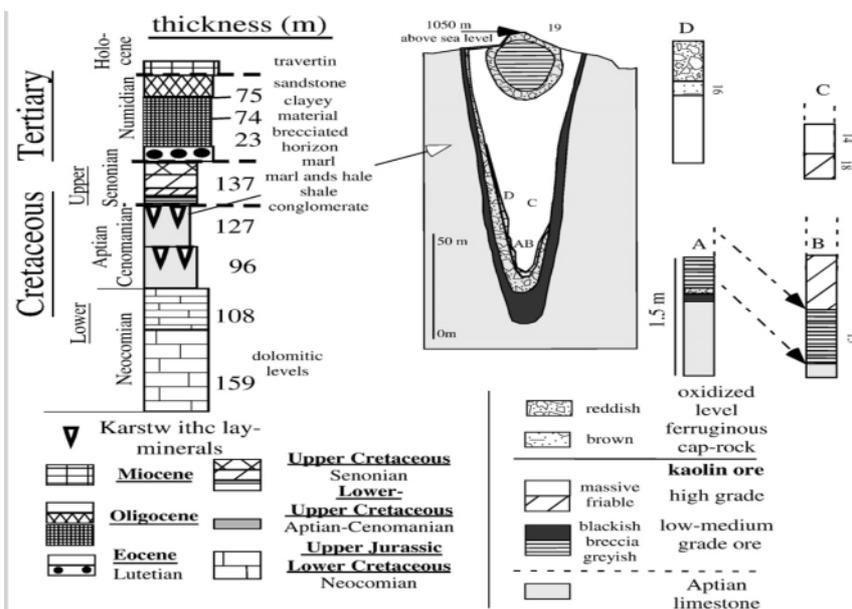


Figure III.2 Coupe d'un des karst (Sonarem, 1978) du gisement de Djebel Debbagh riche en halloysite. [75]

II.1.3 L'irganox 1076 :

L'Irganox 1076, utilisé est produit par la firme Ciba. C'est un antioxydant phénolique primaire à empêchement stérique, dont la structure chimique est illustrée ci-dessous (figure III.4).

Il est très efficace, non décolorant, stabilisateur pour des substrats organiques tels que les matières plastiques, les fibres synthétiques, les élastomères, les adhésifs, les cires, les huiles et graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydante. L'irganox 1076 est inodore, stable à la lumière et a une excellente rétention de la couleur. Il a une bonne compatibilité avec la plupart des substrats, une faible volatilité et une haute résistance à l'extraction [75].

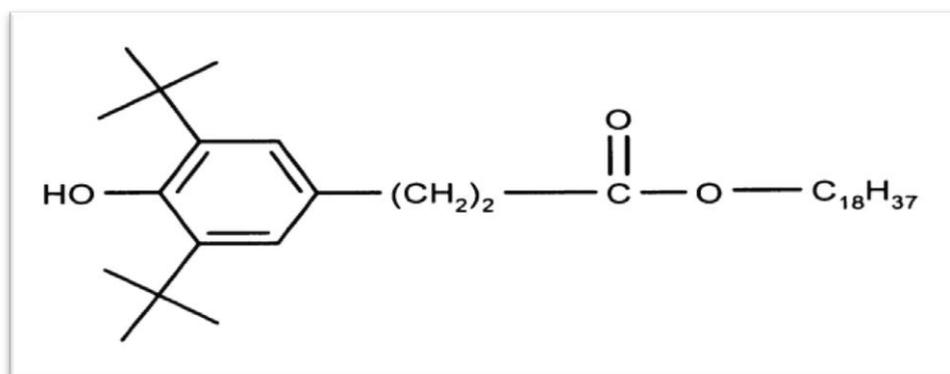


Figure III.4 : Structure chimique de l'irganox 1076.

III 1.3.1 Principales propriétés de l'irganox 1076

- **Formule empirique :** $\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{O}_3$
- **Nom chimique:** -3-(3,5-di-tert-butyle-4-hydroxyphényl) propionate d'octadecyle
- **Masse molaire:** 530 g/mol

III 1.3.2 Propriétés physiques et chimiques

- **Etat physique :** granulés, fin
- **Couleur :** blanche
- **Odeur :** inodore
- **Valeur du pH:** 5,7 (1 % m, 20 - 25 °C) (sous forme de suspension)
- **Point de fusion:** 50 - 55 °C
- **Point d'ébullition:** non applicable
- **Point d'éclair:** 273 °C (DIN 51584)
- **Inflammabilité:** pas facilement inflammable
- **Pression de vapeur:** 26,6 Pa (250 °C)
- **Densité:** 1,02 g/cm³ (25 °C)
- **Densité relative:** 1,012 (Ligne directrice 109 de l'OCDE)

- **Solubilité dans l'eau:** pratiquement insoluble
- **Coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow):** > 6 (20 - 25 °C)
- **Auto-inflammabilité:** non auto-inflammable
- **Décomposition thermique:** > 350 °C

III 1.3.3 Etude toxicologiques (Toxicité aiguë)

- **DL50 rat (par voie orale) :** > 5.000 mg/kg
- **CL50 rat (par inhalation):** > 1.800 mg/m³, 4 h (Ligne directrice 403 de l'OCDE)
- **DL50 lapin (par voie cutanée):** > 2.000 mg/kg

III 1.3.4 Etude écologiques envers le milieu aquatique

La toxicité de notre additif envers les organismes aquatiques exposés ci-dessous révèle un manque flagrant de données en particulier les toxicités chroniques. Les quelques données existantes dévoilent par contre que cet antioxydant présente bel est bien une toxicité aiguë. Elle est par exemple de 100mg/l pour les poissons. L'essentiel des données collectées sont exposées ci-dessous :

- **Toxicité vis-à-vis des poissons CL50**
(96 h) > 100 mg/l, Poissons
- **Invertébrés aquatiques:**
CL50 > 100 mg/l, Daphnia magna
- **Plantes aquatique(s):**
CL50 (72 h) > 30 mg/l, Scenedesmus sp
- **Microorganismes/Effet sur la boue activée:** CL50 (3 h) > 100 mg/l, boue activée
- **Effets chroniques sur les poissons:**
Etude non réalisée
- **Effets chroniques sur les invertébrés aquatiques:**
Pas de données disponibles sur la toxicité chronique pour les daphnies.
- **Evaluation de la toxicité terrestre:** Etude non réalisée.

III.2 Procédures expérimentales

Les procédures expérimentales menées dans ce travail pour la préparation des composites sous forme de film sont décrites ci-dessous.

III.2.1 Elaboration des mélanges dans une extrudeuse bi-vis

Le PEHD et la charge sont d'abord mélangés puis introduit dans l'extrudeuse dont la température est maintenue à 190°C, avec une vitesse de rotation de 60 tr/mn et un temps de séjour de 6 mn. L'extrudât formé est ensuite broyé en petits copeaux qui serviront par la suite pour la préparation des films. L'extrudeuse utilisée est de marque BERSTOFF.

III.2.2 Préparation des films

Les notations adoptées pour les différentes formulations préparées sont présentées dans le **Tableau III.2** :

Tableau III.2 : Notations des différentes formulations préparées.

<i>Formulation</i>	<i>PEHD</i>	<i>Kaolin</i>	<i>Stabilisant</i>	<i>Température de calcinations du Kaolin</i>
<i>K100_{ns}</i>	99%	1%	0%	100 °C
<i>K100_s</i>	98%	1%	1%	100 °C
<i>K350_{ns}</i>	99%	1%	0%	350 °C
<i>K350_s</i>	98%	1%	1%	350 °C
<i>K500_{ns}</i>	99%	1%	0%	500 °C
<i>K500_s</i>	98%	1%	1%	500 °C
<i>K750_{ns}</i>	99%	1%	0%	750 °C
<i>K750_s</i>	98%	1%	1%	750 °C

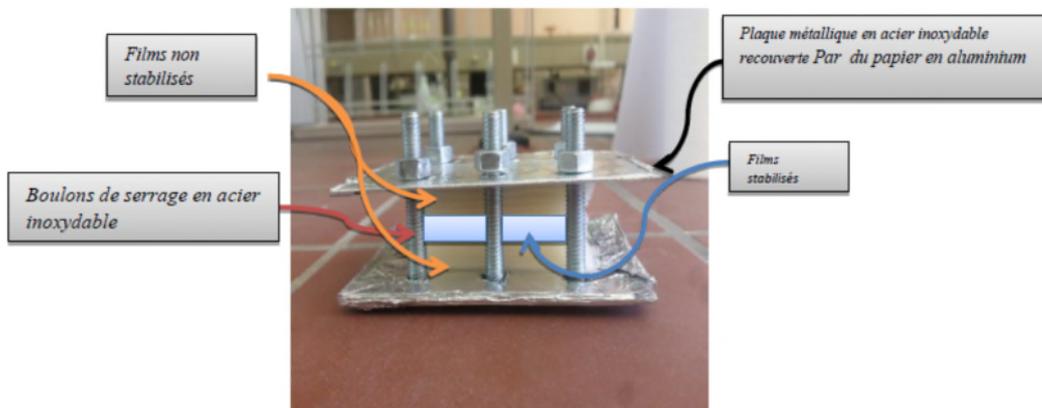
ns : non stabilisé, s : stabilisé

II.2.3 Protocoles opératoires de l'étude de la diffusion du stabilisant Irganox 1076 dans les plaques semi-infinies :

Les expériences de diffusion sont réalisées sur des films des différents matériaux préparés, stabilisés avec 1% d'Irganox 1076 et non stabilisés, suivant le mode opératoire ci-dessous: Les films stabilisés et les films non stabilisés épaisseur de chaque films 160 µm sont découpés en morceaux de 1,3cm x 2,8cm (3,64cm²) chacun. La vraie épaisseur est ensuite mesurée pour chacun des morceaux à l'aide d'un micromètre (précision de ± 1µm). On choisit ensuite, pour chaque expérience de diffusion, 11 films stabilisés et 16 films non stabilisés. On insert les films stabilisés au milieu des films non stabilisés (en sandwich), puis on dépose les films ainsi arrangés délicatement dans la cellule (**Fig. III.5**). Cette dernière est ensuite

Chapitre III: Partie experimentale

introduite, après serrage des boulons, dans l'étuve (**Fig. III.6**) à la température désirée. Après écoulement du temps expérimental sélectionné (09 jours), la cellule est extraite de l'étuve.



[faire une autre photo] **Figure III.5 :** La cellule de diffusion [faire une autre photo]



[faire une autre photo] **Figure. III.6 :** Etuve. [faire une autre photo]

Les films de chaque cellule sont ensuite analysés individuellement par un spectromètre UV Spectroscan 50 (**Fig. III.7**) muni d'un logiciel de traitement (**Thermo Insight 2**) selon les conditions opératoires suivantes : mode d'analyse (Absorbance) ; vitesse de balayage (1 nm/s) ; résolution (0,5 nm) ; étendue (200 nm-400 nm). Les températures expérimentales choisies sont : 60 °C, 80 °C et 100 °C.



[faire une autre photo] **Figure III.7 : Spectroscopie UV.** *[faire une autre photo]*
Ce n'est pas celui-là que vous avez utilisé

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Courbes d'étalonnage :

Le suivi quantitatif de la concentration de l'Irganox 1076 dans les films est rendu possible grâce au suivi de l'absorbance de la bande spécifique de ce stabilisant située à 275 nm (**Fig. III.8**). Comme la montre la (**Fig III.9**), ces absorbances évoluent linéairement en fonction de la concentration du stabilisant dans le film dans l'intervalle de concentration variant de 0% à 1% massique (de 0 mg/kg à 10000 mg/kg).

Le résultat final obtenu est alors :

$$\text{Conc} = A \cdot \text{Abs}_{275\text{nm}} + B \quad (\text{III.1})$$

Où : A= 239,3 et B= -155,6

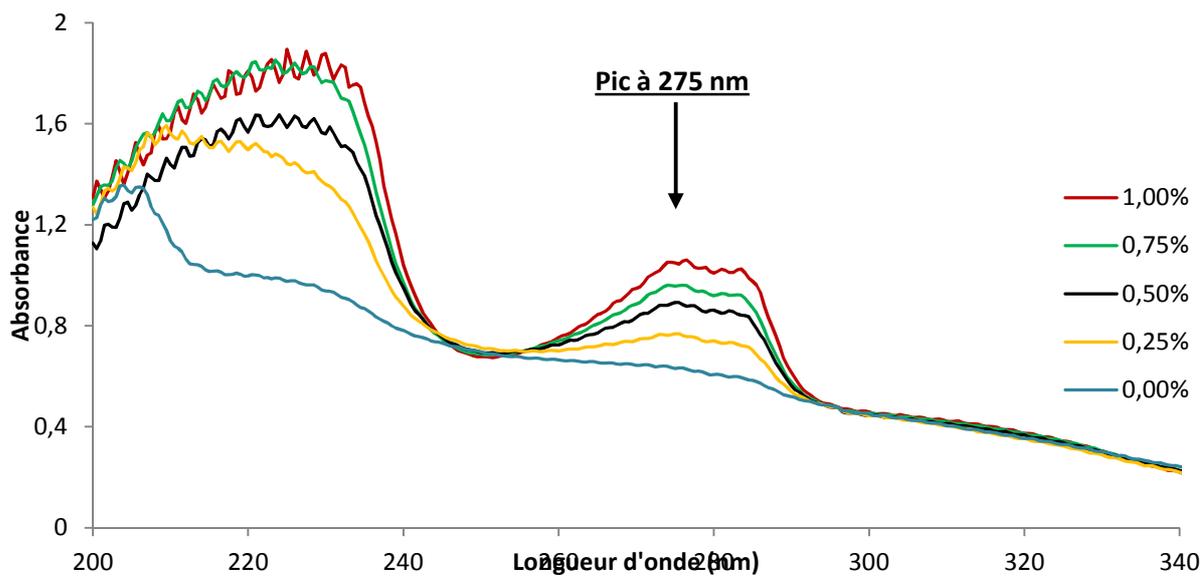


Figure III.8: Evolution de la bande spécifique de l'irganox 1076, localisée à 275 nm, dans les films PEHD stabilisés de 0 mg/kg à 10000mg/kg, analysé par UV.

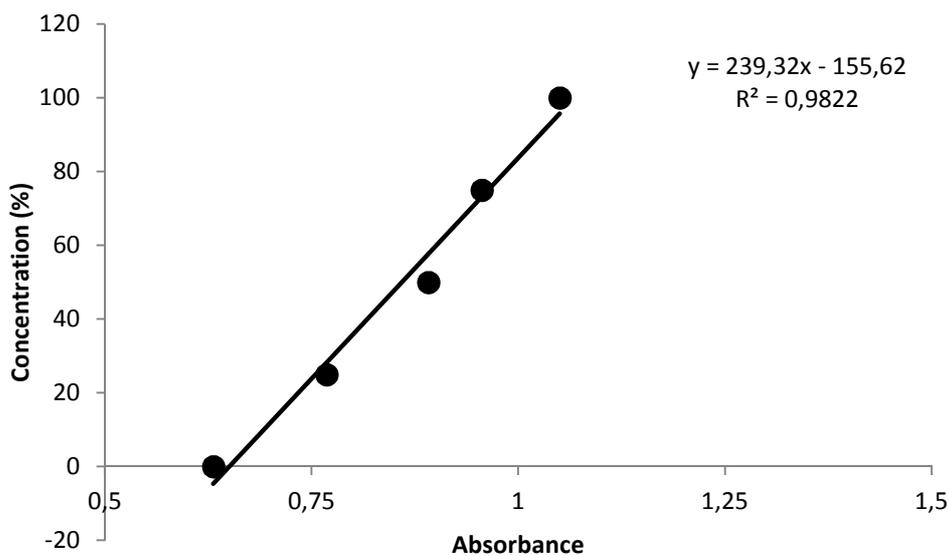
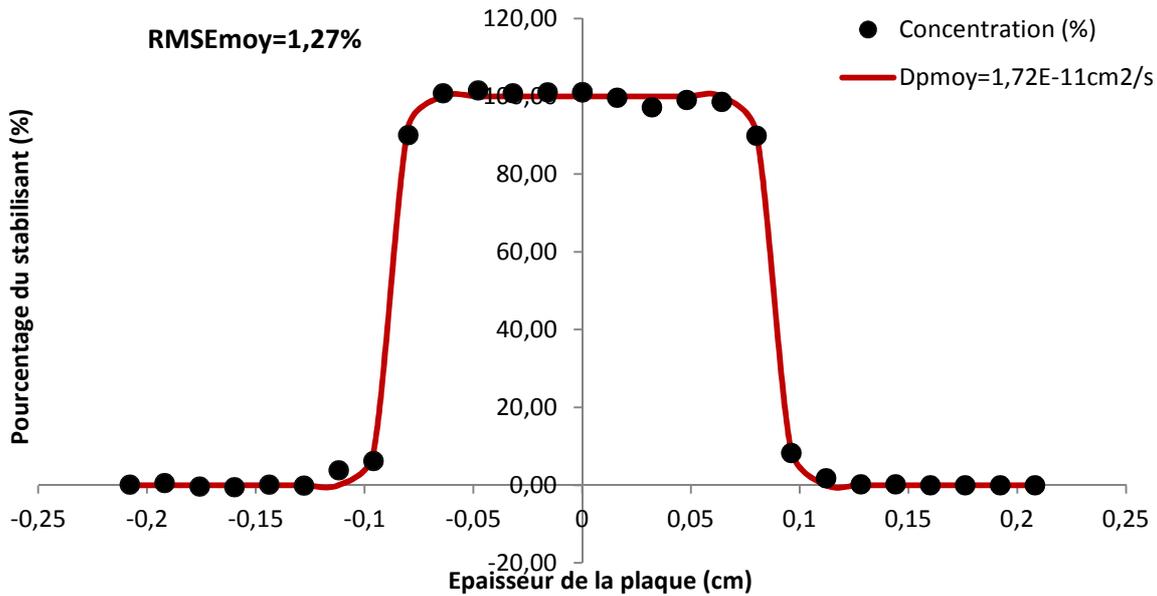


Figure III.9: Courbe d'étalonnage de l'irganox 1076 dans le PEHD pour des concentrations allant de 0% à 1% massique obtenue par UV.

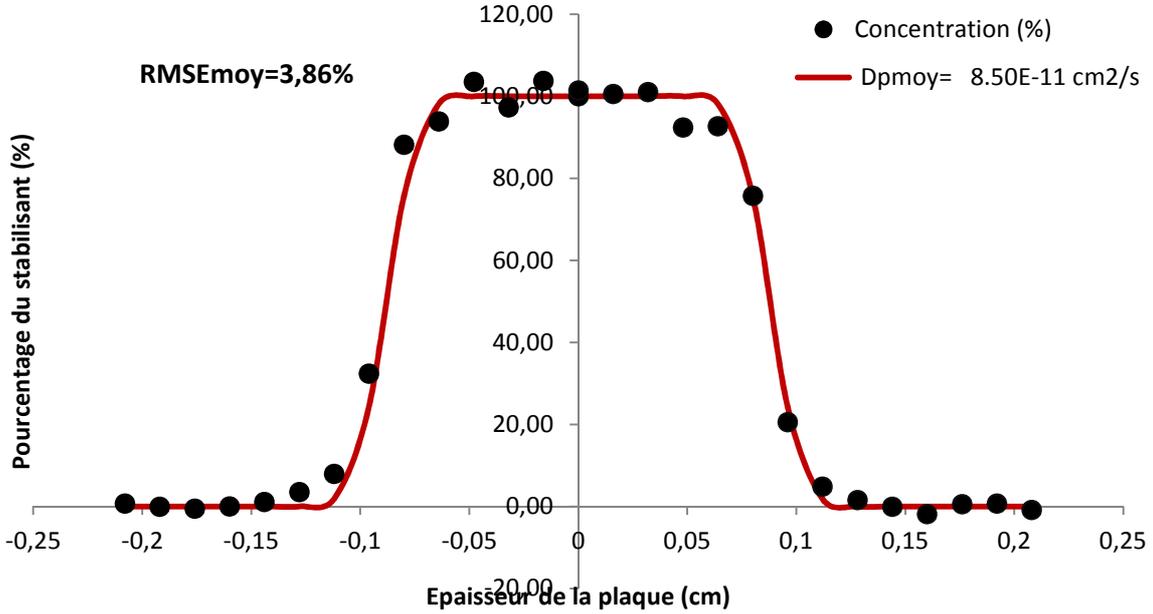
III.3.2 Etude de la diffusion

L'étude de diffusion consiste à varier deux paramètres : la température d'exposition (60°C, 80°C et 100°C) et la température de calcination du Kaolin (100°C, 350°C, 500°C et 750°C). Le temps expérimental quant à lui a été fixé à 9 jours.

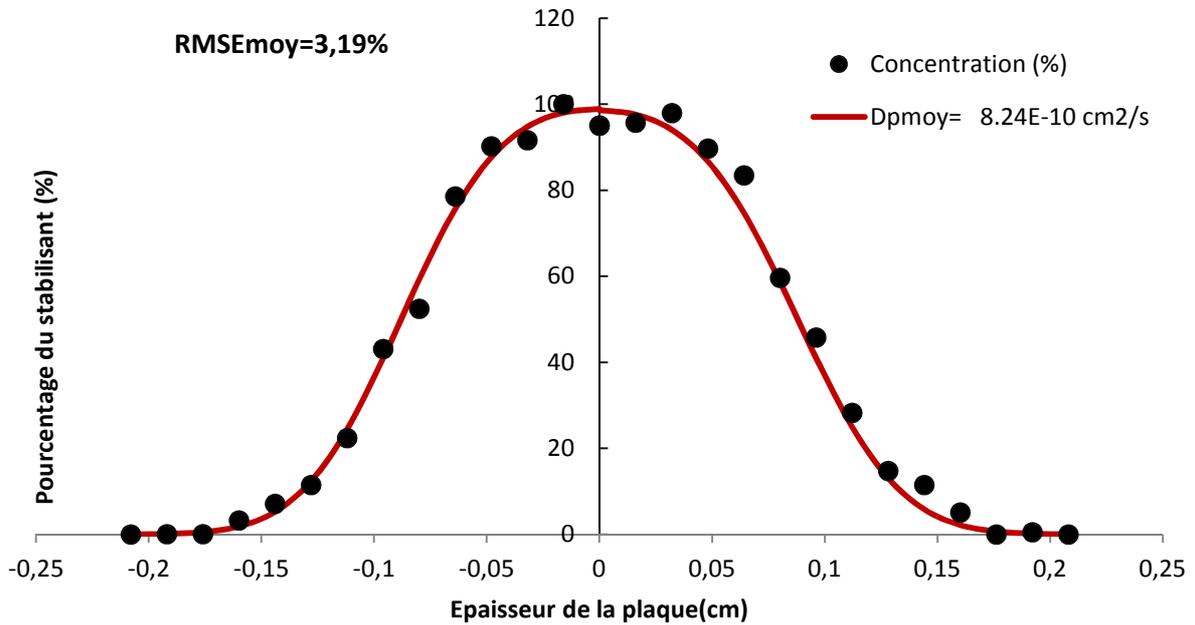
Pour chacune des formulations contenant du Kaolin (K100, K350, K500 et K750), l'effet de la température sur le processus de diffusion a été étudié en insérant en sandwich onze films stabilisés avec 1% d'irganox 1076 dans seize films non stabilisés. Ceux-ci sont fixés dans des cellules puis introduits dans trois étuves et maintenus respectivement à 60°C, 80°C et 100°C durant 9 jours. Les résultats du suivi quantitatif de la concentration de notre stabilisant pour les différentes températures sont illustrés dans les figures (**Fig III.10 à Fig III.13**) suivantes :



(a1) : $T = 60^\circ\text{C}$, kaolin (calcination à 100°C) ; $t = 9 \text{ jours}$; $RMSE_{moy} = 1,27\%$.



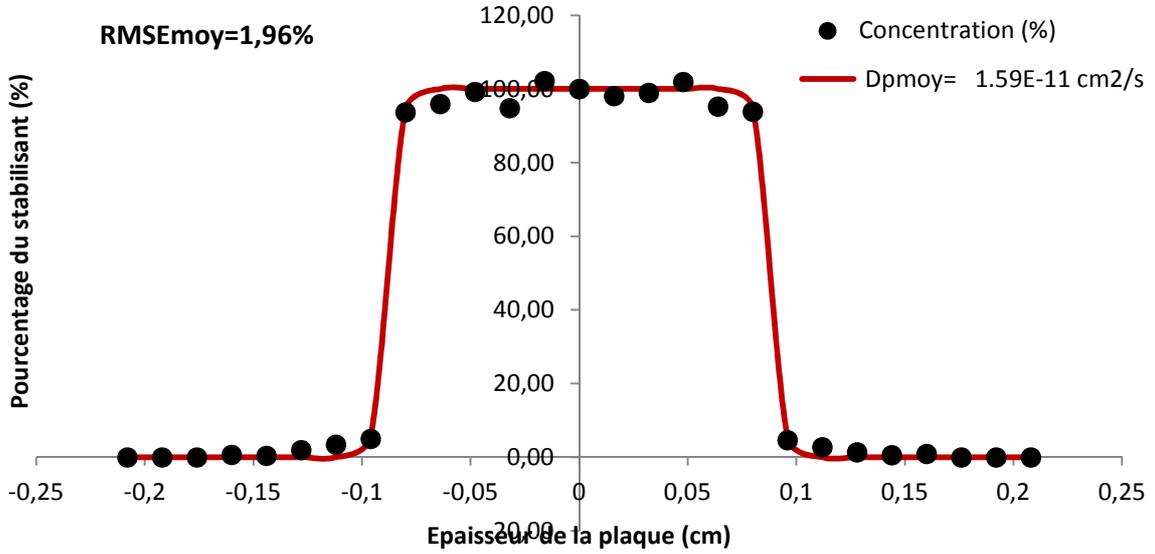
(a2) : $T = 80^\circ\text{C}$, Kaolin (calcination à 100°C) ; $t = 9 \text{ jours}$; $\text{RMSE}_{\text{moy}} = 3,86\%$.



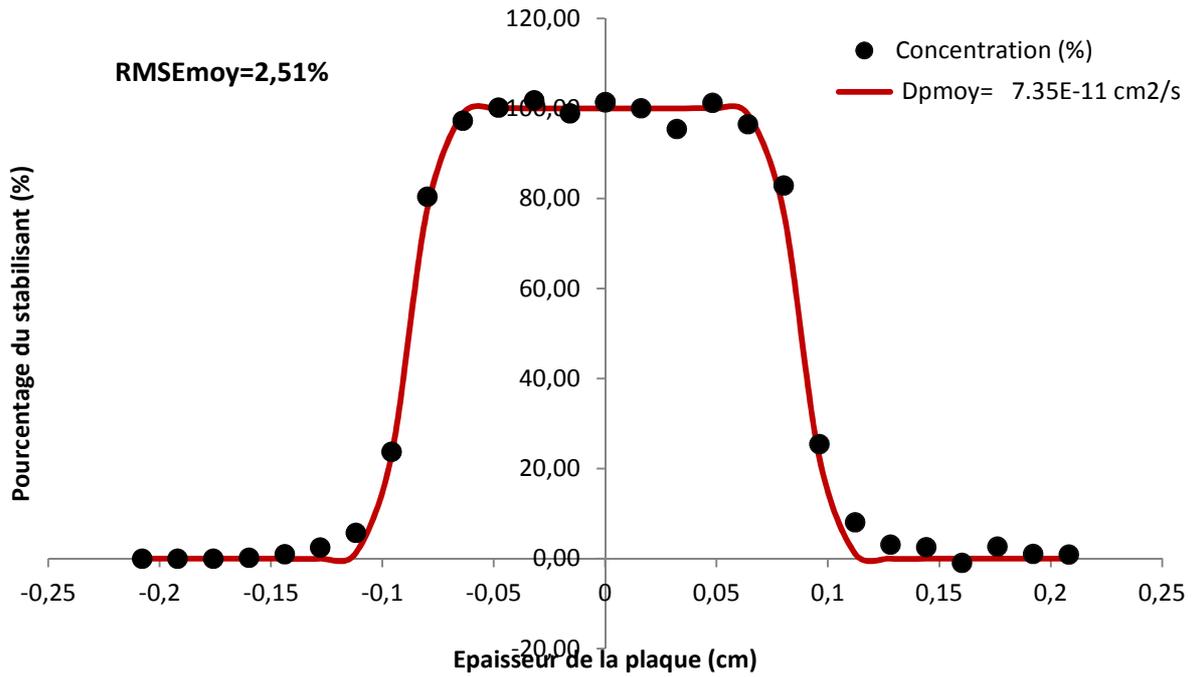
(a3) : $T = 100^\circ\text{C}$, Kaolin (calcination à 100°C) ; $t = 9 \text{ jours}$; $\text{RMSE}_{\text{moy}} = 3,19\%$.

Figure III.10 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Kaolin pour une température de calcination 100°C et un temps de 9 jours : (a1) $T = 60^\circ\text{C}$, (a2) $T = 80^\circ\text{C}$, (a3) $T = 100^\circ\text{C}$.

Chapitre III: Partie experimentale

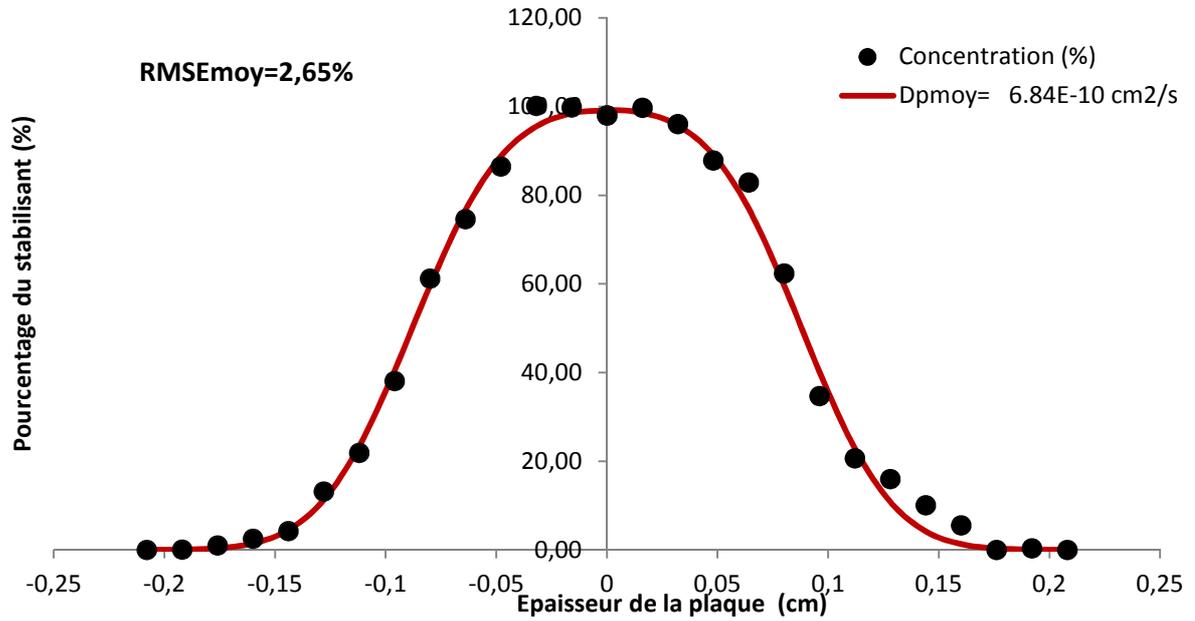


(b₁) : T= 60°C, kaolin (calcination à 350°C) ; t= 9jours ; RMSE_{moy} =1,96%.



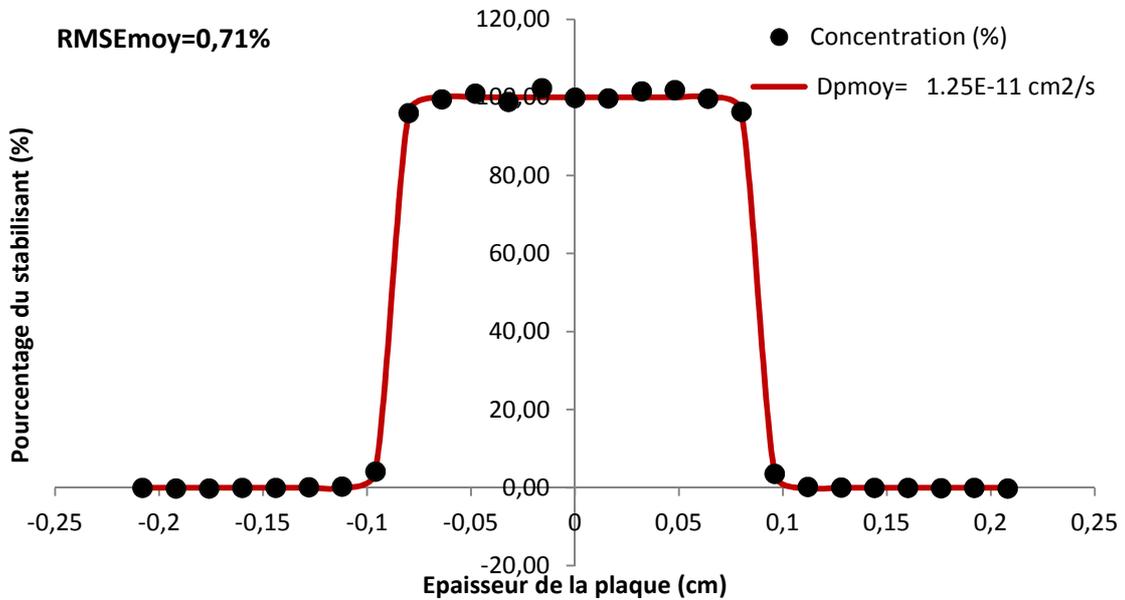
(b₂) : T= 80°C, Kaolin (calcination à 350°C) ; t= 9jours ; RMSE_{moy} =2,51%.

Chapitre III: Partie experimentale

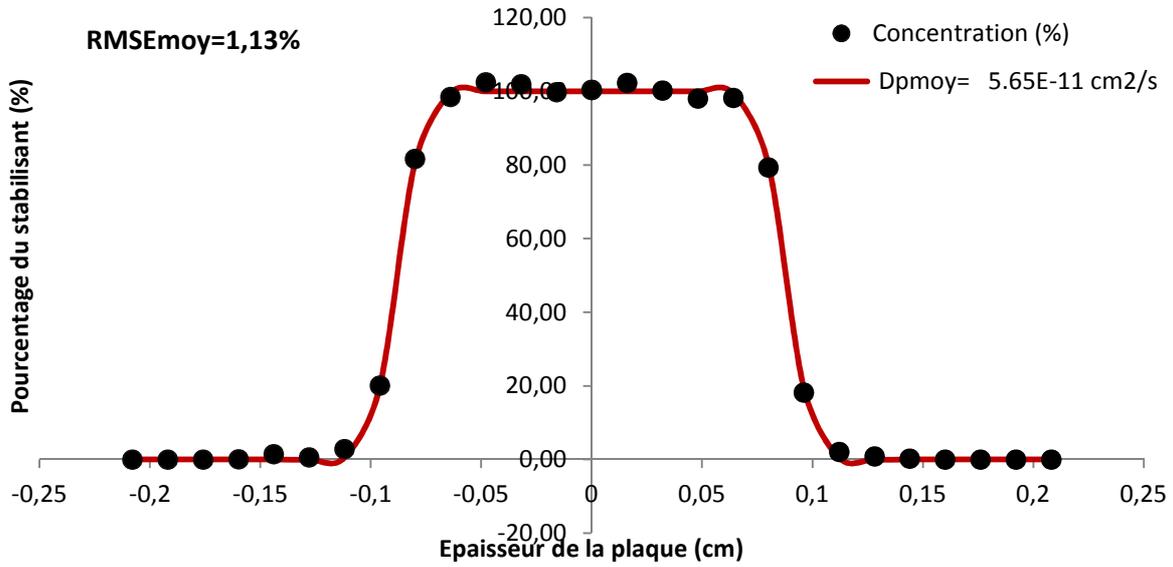


(b3) : $T= 100^{\circ}\text{C}$, Kaolin (calcination à 350°C) ; $t= 9\text{jours}$; $RMSE_{moy}=2,65\%$.

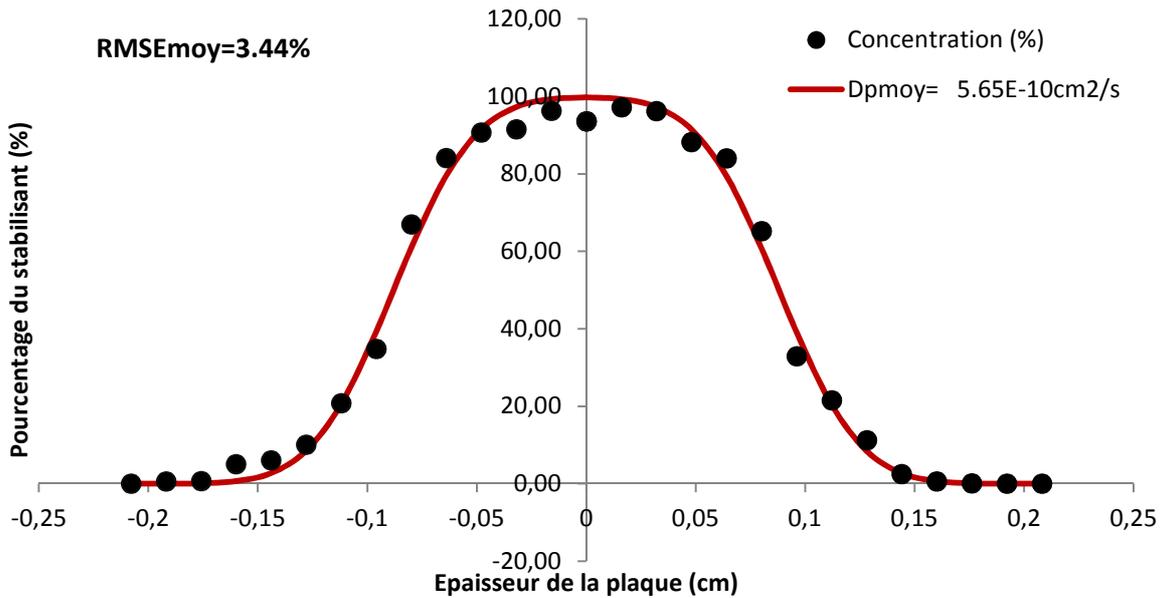
Figure III.11 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Kaolin pour une température de calcination 350°C et un temps de 9 jours : (b1) $T= 60^{\circ}\text{C}$, (b2) $T= 80^{\circ}\text{C}$, (b3) $T= 100^{\circ}\text{C}$.



(c1) : $T= 60^{\circ}\text{C}$, Kaolin (calcination à 500°C) ; $t= 9\text{jours}$; $RMSE_{moy}=0,71\%$.



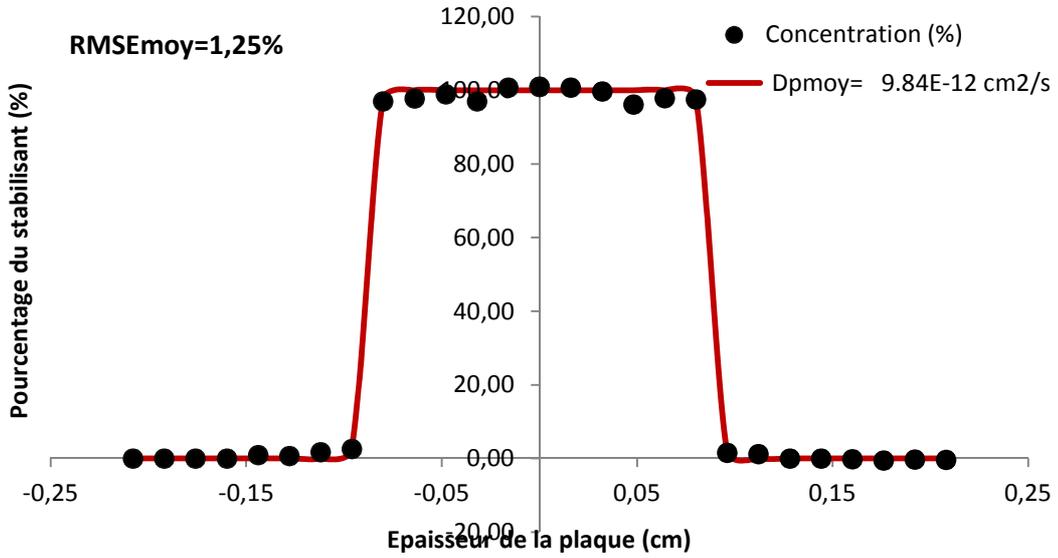
(c2) : $T= 80^{\circ}C$, Kaolin (calcination à $500^{\circ}C$) ; $t= 9$ jours ; $RMSE_{moy}=1,13\%$.



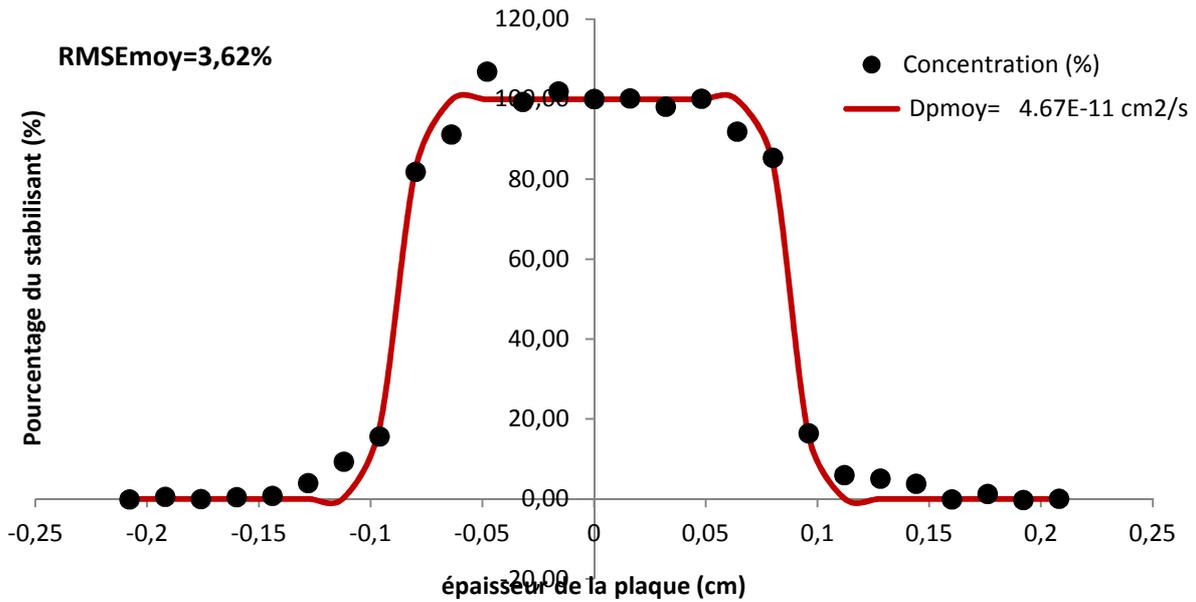
(c3) : $T= 100^{\circ}C$, Kaolin (calcination à $500^{\circ}C$) ; $t= 9$ jours ; $RMSE_{moy}=3,44\%$.

Figure III.12 : Quantification et modélisation de la diffusion de l'irganox 1076 dans le Kaolin pour une température de calcination $500^{\circ}C$ et un temps de 9 jours : (c1) $T= 60^{\circ}C$, (c2) $T= 80^{\circ}C$, (c3) $T= 100^{\circ}C$.

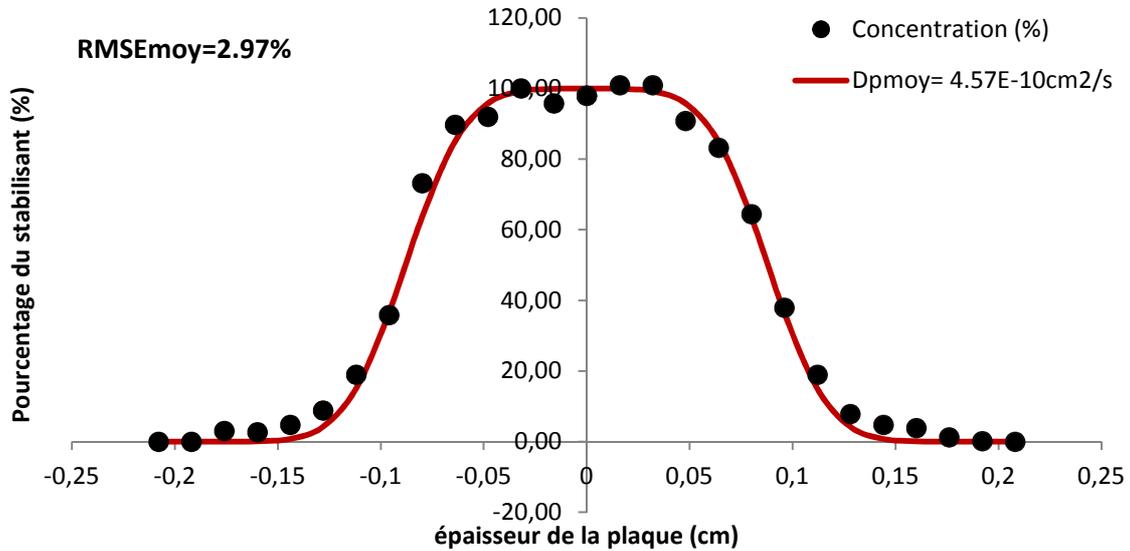
Chapitre III: Partie experimentale



(d₁) : T= 60°C, Kaolin (calcination à 750°C) ; t= 9jours ; RMSE_{moy}=1,25%.



(d₂) : T= 80°C, Kaolin (calcination à 750°C) ; t= 9jours ; RMSE_{moy}=3,62%.



(d₃) : T= 100°C, Kaolin (calcination à 750°C) ; t= 9jours ; RMSE_{moy}=2,97%.

Figure III.13 : Quantification et modélisation de la diffusion de l’irganox 1076 dans le Kaolin pour une température de calcination 750°C et un temps de 9 jours : (d₁) T= 60°C, (d₂) T= 80°C, (d₃) T= 100°C.

Les figures (III.10), (III.11), (III.12), (III.13) révèlent que la température d’exposition agit sur le processus de diffusion. Celle-ci se comporte comme un accélérateur de diffusion. Les valeurs calculées du coefficient de diffusion pour les trois températures expérimentales étudiées sont exposées dans le **Tableau (III.3)** pour les quatre formulations étudiées.

Comme le montre les **Figures** (III.10), (III.11), (III.12), (III.13), une première étude qualitative montre qu’à 60°C le comportement diffusionnel de l’additif est très faible et cette contamination est à peine perceptible en Uv-visible. Pour toutes les formulations (K100, K350, K 500 et K750), l’additif ne contamine que le premier voir le second film non initialement stabilisé après 9 jour d’exposition. Cependant, il apparaît que ce déplacement de l’additif est inversement favorisé par l’élévation de la température de calcination.

A 80 °C, la contamination est plus prononcée. L’expansion de l’additif est nettement plus visible au niveau des deux premiers films initialement non contaminés et s’étant pour

Chapitre III: Partie experimentale

atteindre le troisième film et même le quatrième film pour une bonne partie des formulations.

A 100°C, la diffusion est encore plus importante après 9 jours de contact. Elle a atteint le cinquième et voir aussi le sixième film initialement non stabilisé. La concentration en Irganox 1076 des quatre premiers films de part est d'autre de la pièce (stack) est beaucoup plus importante comparativement à 60°C et 80°C. Toutefois, la propagation de l'Irganox 1076 semble être plus accentuée au niveau des faibles températures (K100 et K350) qu'aux hautes températures de calcinations (K500 et K750).

La théorie du volume libre attribue l'accélération de la vitesse diffusion en fonction de la température d'exposition à l'agitation thermique qui s'accroît avec cette dernière. Celle-ci aura pour conséquence l'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires conduisant à un accroissement du volume libre (espace interfolié) entre les chaînes du polymère. Dans ces conditions, la vitesse de déplacement de l'irganox 1076 dans la matrice du PEHD augmentera car les cavités seront plus grandes et plus nombreuses.

La quantification de la diffusion de l'irganox 1076 dans la matrice du PEHD a nécessité de faire appel au modèle diffusionnel. Exprimé par l'équation (III.1)

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left[\operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{D \bullet t}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{D \bullet t}} \right] \quad (\text{III.1})$$

La confrontation de ce modèle à nos résultats expérimentaux a nécessité l'exploitation d'un logiciel réalisé par M. KERKOUR A/Hakim [76]. Il permet de calculer la valeur expérimentale du coefficient de diffusion à partir des concentrations expérimentales existantes en se servant de la méthode de la régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt [77]. En faisant varier le coefficient de diffusion d'un minimum à un maximum, le coefficient de diffusion optimal correspondra à celui minimisant χ^2 calculé à partir de l'équation (III.2).

Le %RMSE correspond à l'écart entre le modèle théorique de diffusion et les valeurs expérimentales. Il est exprimé par l'équation (III.3). Il exprime l'écart entre le modèle

Chapitre III: Partie expérimentale

théorique de diffusion et les valeurs expérimentales Sa valeur doit impérativement être inférieur à 8% pour valider le modèle diffusionnel.

$$\chi^2 = \sum_{t=1}^{\infty} (C_{mesurée} - C_{calculée})^2 \quad (\text{III.2})$$

$$\%RMSE = \sqrt{\frac{\chi^2}{n}} \quad (\text{III.3})$$

Où :

- $C_{mesurée}$: les concentrations en stabilisant mesurées expérimentalement
- $C_{calculée}$: les concentrations en stabilisant calculées à partir de l'équation (III.2)
- $RMSE$: racine carrée de la moyenne de la somme des carrés des erreurs.
- n = Nombre de films dans un seul côté de la pièce ($n=14$)

Les résultats ainsi trouvés sont largement exposés ci-dessous.

III.3.3 Modélisation de la diffusion aux différentes conditions expérimentales

Les résultats de l'évolution du coefficient de diffusion à 60 °C, 80 °C et 100 °C de l'ensemble des formulations pour le temps expérimental choisi ($t= 9$ jours) de l'Irganox 1076 sont illustrés dans les **figures (III.10), (III.11), (III.12), (III.13)** et synthétisés dans le **(Tableau III.3)**.

A 60°C, la superposition du profil diffusionnel calculé pour les différents températures de calcination (K100, K350, K500, K750) avec les résultats expérimentaux dévoilent que la cinétique est belle est bien diffusionnelle. En effet, nous avons trouvé de très faibles valeurs de %RMSE situées seulement à hauteur n'excédant pas 2% d'écart.

Quantitativement, les vitesses de diffusion à cette température après neuf jours sont faibles. Elles sont de l'ordre de $1.E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$. Nous avons obtenu respectivement dans les quatre formulations calcinées les vitesses (D_p) suivantes : $D_{p_{K100}} = (1,72 \pm 0,073).E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{p_{K350}} = (1,59 \pm 0,06).E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{p_{K500}} = (1,25 \pm 0,04).E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{p_{K750}} = (9,84 \pm 0,69).E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Par ailleurs, à 80°C, la confrontation du profil diffusionnel calculé à différents températures de calcination (K100, K350, K500, K750) avec les résultats expérimentaux révèle aussi que le %RMSE n'excède pas 4% et confirmant que la cinétique de la contamination est de nature diffusionnelle. Les valeurs des coefficients de diffusion pratiques trouvées sont évidemment

Chapitre III: Partie experimentale

plus élevés que ceux obtenus à 60°C, ils se situent dans l'intervalle 4.E-11 cm²/s à 8E-11 cm²/s c'est 4 à 5 fois plus rapide. Ils sont respectivement de : $D_{pK100} = (8,50 \pm 0,44)E-11$ cm²/s, $D_{pK350} = (7,35 \pm 0,22)E-11$ cm²/s, $D_{pK500} = (6,68 \pm 0,34)E-11$ cm²/s et $D_{pK750} = (4,14 \pm 0,38)E-11$ cm²/s.

A 100°C, le profil diffusionnel est aussi confirmé pour les quatre formulations (K100, K350, K500, K750). La comparaison des résultats expérimentaux au modèle de diffusion à engendré en effet des % RMSE ne dépassant guère les 4%. La vitesse du diffusant découlant est de 9 à 10 fois plus véloce qu'à 80°C. Elle se situe dans la plage allant de 4.E-10 cm²/s à 8.E-10 cm²/s. Dans le détail, nous avons obtenu : $D_{pK100} = (8,24 \pm 0,45)E-10$ cm²/s, $D_{pK350} = (6,84 \pm 0,37)E-10$ cm²/s, $D_{pK500} = (6,65 \pm 0,41)E-10$ cm²/s et $D_{pK750} = (4,57 \pm 0,28)E-10$ cm²/s.

L'exploitation de l'équation type Arrhenius exprimée dans l'équation (III.4), permet de calculer la valeur du coefficient diffusion pour d'autres températures. Celles calculées à 40°C, 23°C et 0°C sont exposé dans le **Tableau 3**

$$\ln D_p = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (III.4)$$

L'extrapolation de la courbe types Arrhénius, **Figures III.14 à III.18** permet d'obtenir des résultats situant à hauteur de :

- De 0,84E-12 à 1,5E-12cm²/s pour 40°C
- De 0,96E-13 à 1,7E-13cm²/s pour 23°C
- De 3,3E-15 à 5,5E-15cm²/s pour 0°C

Tableau III.3 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la température dans les différentes formulations (K100, K350, K500 et K750).

Température (°C)	<i>Dp Expérimentale (cm²/s)</i>				<i>Dp(cm²/s) Piringier</i>	<i>Dp(cm²/s) Limm et Hollifield</i>
	<i>K100</i>	<i>K350</i>	<i>K500</i>	<i>K750</i>		
100	<i>(8,24±0,45)E-10</i>	<i>(6,84±0,37) E-10</i>	<i>(5,65±0,41) E-10</i>	<i>(4,57±0,28) E-10</i>	<i>1,38 E-07</i>	<i>9,75 E-09</i>
80	<i>(8,50±0,44) E-11</i>	<i>(7,35±0,22) E-11</i>	<i>(6,68±0,34) E-11</i>	<i>(4,14±0,38) E-11</i>	<i>2,22 E-08</i>	<i>1,12 E-09</i>

Chapitre III: Partie experimentale

60	$(1,72 \pm 0,073)E-11$	$1,59 \pm 0,06 E-11$	$(1,25 \pm 0,04) E-11$	$(9,84 \pm 0,69)E-12$	$2,87 E-09$	$9,92E-11$
40 (extrapolé)	$1,49E-12$	$1,48E-12$	$1,15E-12$	$8,39E-13$	$2,85E-10$	$6,44E-12$
23 (extrapolé)	$1,67E-13$	$1,74E-13$	$1,33E-13$	$9,54E-14$	$3,13E-11$	$4,71E-13$
0 (extrapolé)	$5,52E-15$	$6,36E-15$	$4,64E-15$	$3,27E-15$	$1,02E-12$	$8,17E-15$

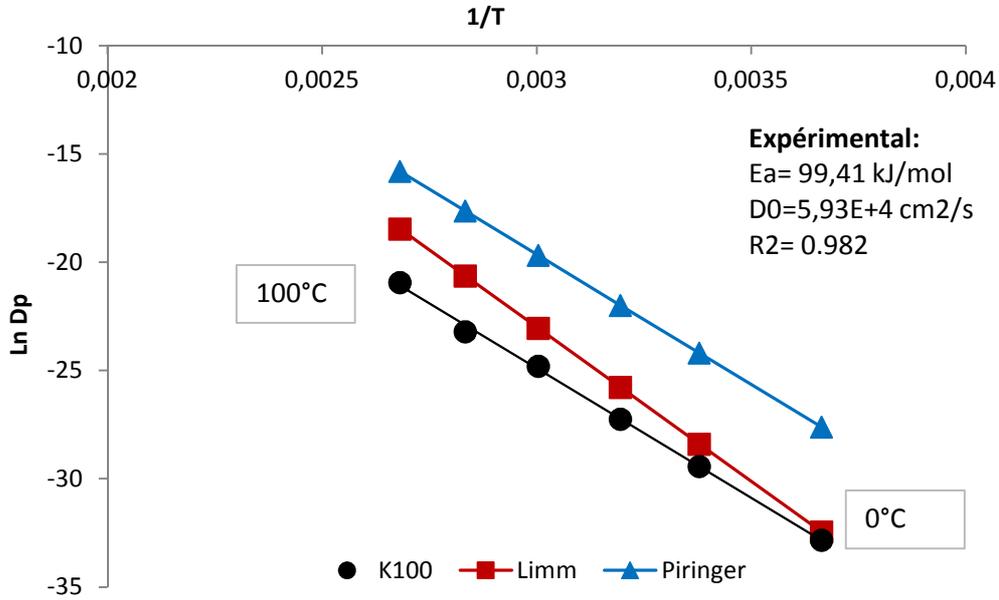
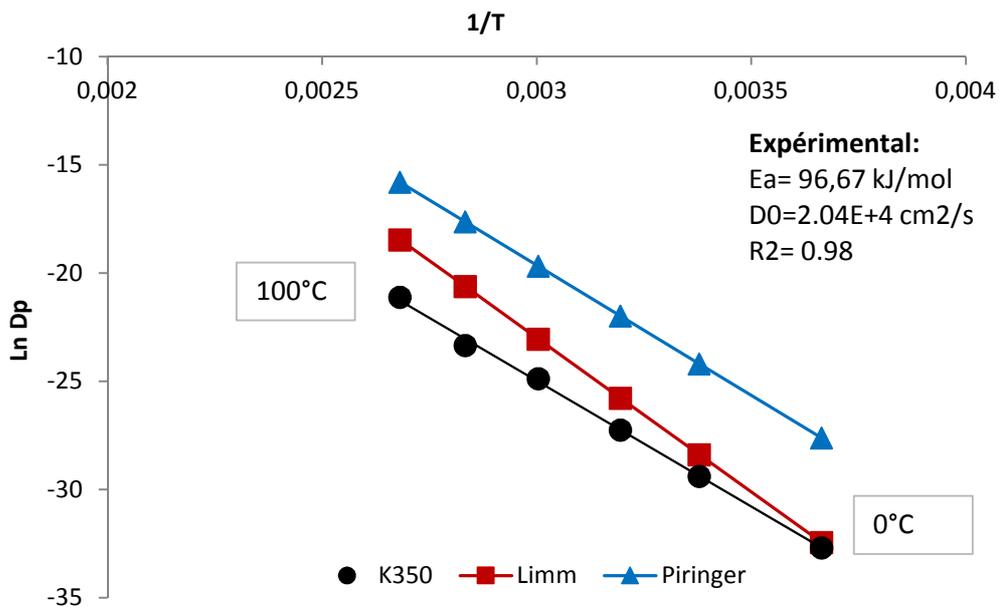


Figure III.14 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le PEHD/Kaolin pour la formulation (K100) aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm.



Chapitre III: Partie experimentale

Figure III.15 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de de l'Irganox 1076 dans le PEHD/Kaolin pour la formulation (K350) aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm

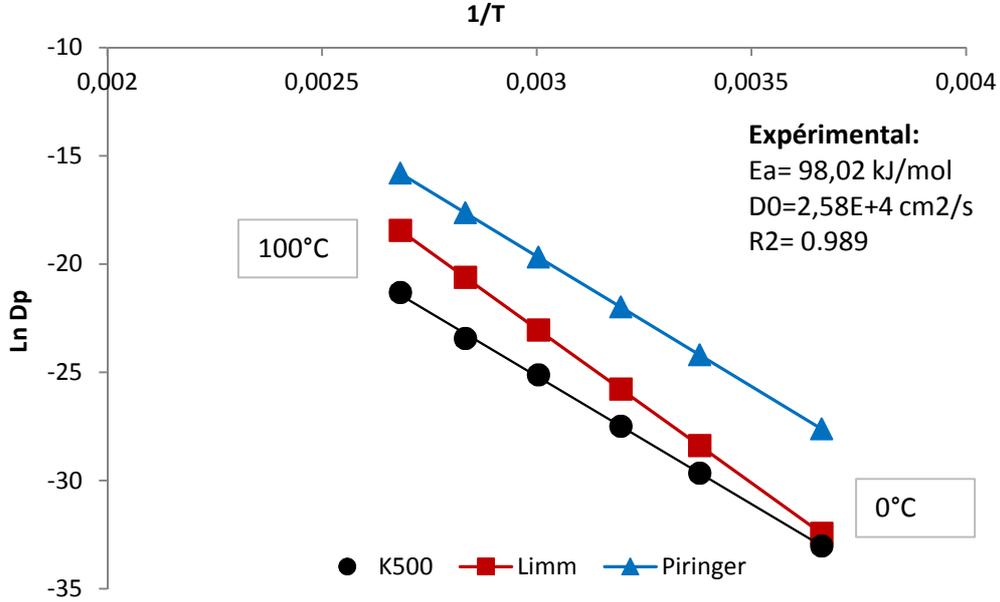


Figure III.16 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de de l'Irganox 1076 dans le PEHD/Kaolin pour la formulation (K500) aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm

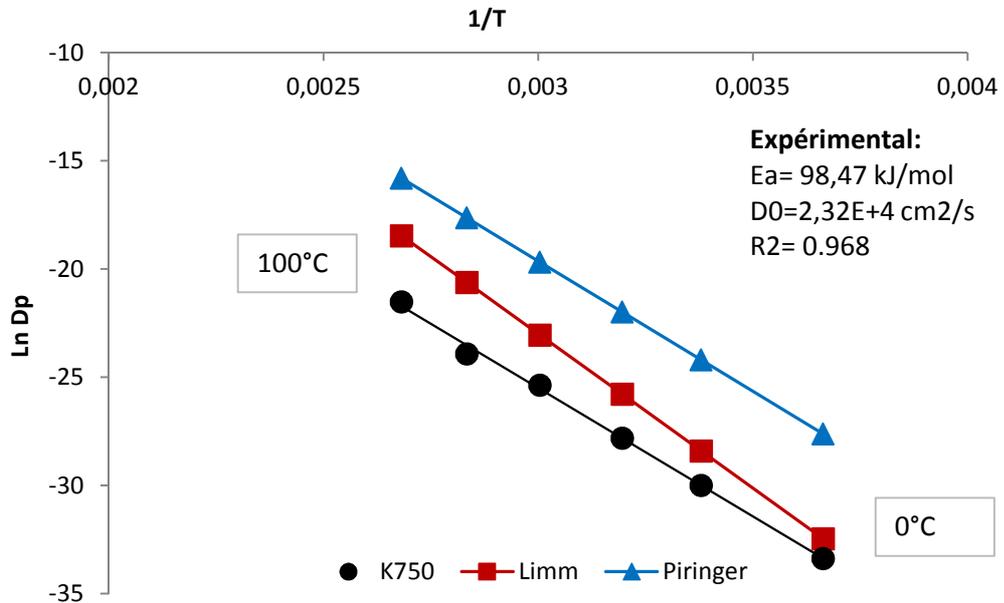


Figure III.17 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de de l'Irganox 1076 dans le PEHD/Kaolin pour la formulation (K750) aux modèles semi-empiriques de Piringer et de Limm.

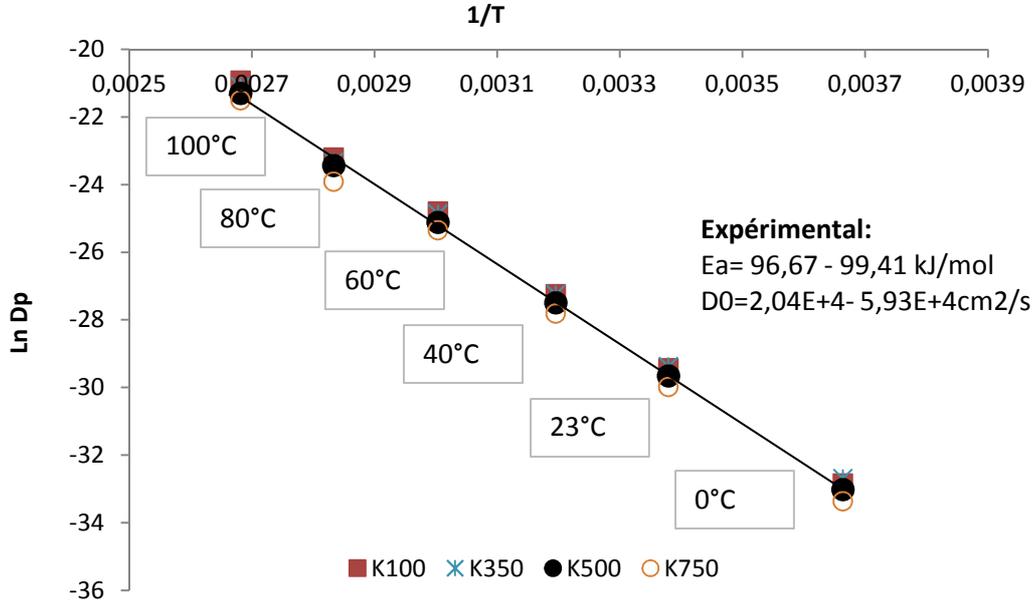


Figure III.18 : Comparaison du modèle type-Arrhenius de l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion de l'Irganox 1076 dans le PEHD/Kaolin pour les formulations (K100, K350, K500, K750)

Selon la réglementation internationale relative à la sécurité des aliments en contact avec les emballages plastiques, pour qu'un modèle semi-empirique soit admis, il est en premier lieu nécessaire que ses valeurs soient voisines des valeurs expérimentales et en second lieu, il faut que la vitesse de diffusion du modèle soit plus élevée que celle obtenue expérimentalement. On dit alors que le modèle surestime de diffusion.

La comparaison de nos résultats pratiques à ceux obtenus par les modèles semi-empiriques, qui sont illustrés dans les (Figure III.14 à III.18) et exposés dans le (Tab III.3) pour les quatre formulations étudiées, montre que :

- Le coefficient de diffusion évolue suivant un profil type Arrhenius en fonction de la température. Les coefficients de variation des quatre formulations (Fig. III.14 à III.17) se situent dans l'intervalle 0,968 à 0,989
- Le modèle de Piringer surestime la diffusion. On remarque cependant qu'il existe un écart relativement important entre ses valeurs et celles obtenues expérimentalement.

Chapitre III: Partie experimentale

A titre d'exemple, les valeurs du coefficient de diffusion à 60 °C pour les différentes formulations (K100, K 350, K 500, K 750) se situent en pratique autour de $D_p=1.E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$ dans les quatre formulations contre $D_p=2,87.E-09 \text{ cm}^2/\text{s}$ pour le modèle de Piringer.

- Le modèle de Limm semble être le mieux adapté pour nos formulations car ses valeurs sont plus proches de nos valeurs expérimentales. En effet, toujours à 60 °C sa vitesse est de $D_p=9,92.E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$
- Le modèle isotherme de Helmroth surestime la diffusion. Il nous permet d'atteindre une valeur à 23°C de $D_p= 6,96E-12 \text{ cm}^2/\text{s}$. Elle est située entre celle de Piringer qui est la plus éloignée ($D_p= 3,13E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$) et celle de Limm ($D_p= 4,73E-13 \text{ cm}^2/\text{s}$) qui est la plus proche des vitesses expérimentales.

Le calcul des paramètres cinétiques expérimentaux et leur comparaison à ceux découlant des modèles semi-empiriques de Piringer et celui de Limm sont résumés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques des modèles semi-empirique et expérimentaux.

<i>Modèle</i>	<i>Energie d'activation (kJ/mol)</i>	<i>Coefficient hypothétique D_0 (cm^2/s)</i>
K100 (expérimental)	99,41	5,93E+04
K 350 (expérimental)	96,67	2.04E+04
K 500 (expérimental)	98,02	2,58E+04
K 750 (expérimental)	98,47	2,32E+04
Modèle de Piringer	99,97	1,39E+07
Modèle de Limm	118,4	3,78.E+08

Les paramètres cinétiques permet d'observer que :

- Les paramètres cinétiques expérimentaux en particulier les énergies d'activation se situent à hauteur de celle du modèle worst-case de Piringer ($E_a=99,97 \text{ KJ/mol}$).

Chapitre III: Partie experimentale

Elle est en moyenne de 98,14 kJ/mol. Ce résultat est très visible dans les **Figures (III.14 à III.18)** où nous constatons effectivement une tangente identique entre nos résultats et le modèle. Malgré cela, les valeurs du modèle déterministe de limm semblent plus proches des valeurs réelles de vitesse de diffusion en particulier à basses températures. Ceci, nous permet de favoriser le modèle déterministe pour des études de simulation de la diffusion dans les composites incorporant les particules du Kaolin comme charge minérale à faible teneur (1%).

- La comparaison des vitesses de diffusion entre les quatre formulations (**Tableau III.3**) montre que la vitesse de diffusion diminue en fonction de la température de calcination du Kaolin. Le calcul du rapport de la vitesse de diffusion entre la formulation K100 et les trois autres ($R = Dp_{Kxxx} / Dp_{K100}$) exposé dans le **Tableau III.5**. montre que ce rapport (R) varie entre 1 et 0,5. Il diminue de ce fait avec l'augmentation de la température de calcination. Cela signifie que plus la teneur en métakaolin produite est élevée plus la vitesse de diffusion diminue. En effet, la transformation du kaolin en métakaolin a engendré une diminution de la vitesse de diffusion avec un rapport pouvant atteindre 0,5 c'est-à-dire de 50%. Cela est probablement lié à la nature plus amorphe et réactive du métakaolin comparativement au kaolin plus cristallin et moins réactif.

Tableau III.5 Evolution du rapport de vitesse de diffusion entre les matériaux calcinés à différentes à celui calciné à 100°C

Température (°C)	$R = Dp_{Kxx} / Dp_{K100}$			
	<i>K100</i>	<i>K350</i>	<i>K500</i>	<i>K750</i>
100	1	0,83	0,69	0,55
80	1	0,86	0,78	0,49
60	1	0,92	0,73	0,57
40 (extrapolé)	1	0,99	0,77	0,56
23 (extrapolé)	1	1,04	0,8	0,57
0 (extrapolé)	1	1,15	0,84	0,59

- La comparaison de la valeur de l'énergie d'activation trouvée expérimentalement ($E_{a_{moy}} = 98,14$ kJ/mol) avec les valeurs obtenues par différents auteurs sur le PEHD non chargé synthétisés dans les travaux de Dole et al [78] exposé dans la (**Fig. III.19** révèle que nos valeurs sont de même ordre de grandeur que celles trouvés par différents auteurs dans le PEHD non chargé. Ceci est lié probablement à sa dimension

Chapitre III: Partie expérimentale

microscopique relativement élevée (0-50 μ m) comparativement à celle plus faible des nano-charges. Car, bien que sa dimension microscopique occasionne un ralentissement de la vitesse de diffusion du fait que cette charge s'incorpore dans le volume libre et les trous se trouvant dans le polymère, l'additif ne dépense apparemment pas plus d'énergie pour ce mouvoir au sein de la matrice polymère malgré que la charge devient de plus en plus amorphe et favorise l'adsorption de l'Irganox 1076 dans ses pores.

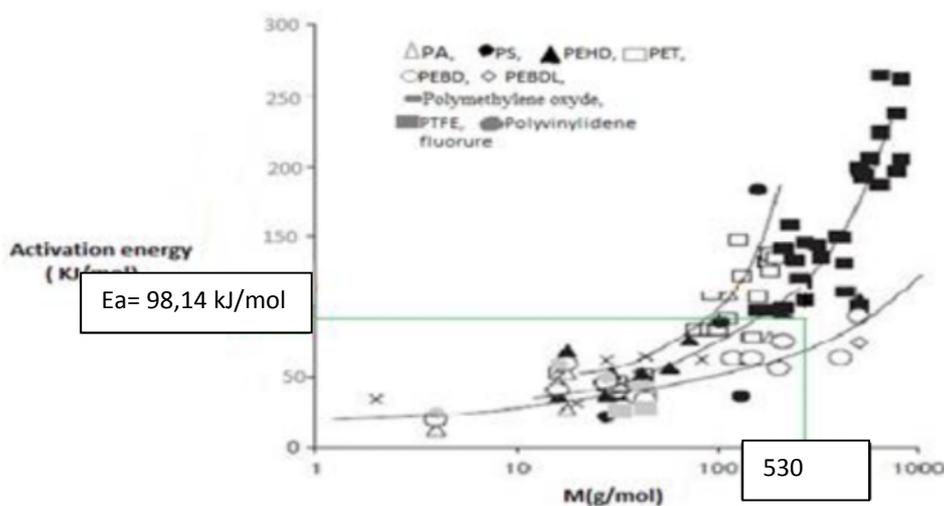


Figure III.19 : variation de l'énergie d'activation du PEHD en fonction de la masse molaire du stabilisant [56].

- les modèles semi-empiriques existants sont un outil très rapide pour le calcul des vitesses de diffusion. Ils demeurent néanmoins approximatifs car des écarts très importants sont souvent observés avec la réalité. L'expérimentation reste à ce jour, faute de modèle plus fiable, le moyen le plus sûr pour la détermination des vitesses de diffusion de l'irganox 1076 dans le PEHD/ Kaolin calciné.
- L'Irganox 1076 conserve une mobilité réduite dans le PEHD/Kaolin calciné. En effet, la diffusion n'est franchement visible à 9 jours que dans les formulations exposées à de très hautes températures particulièrement à 100°C. Cela s'explique par la masse élevée de notre additif (530g/mol), de l'incorporation de la charge minérale et aussi à la nature semi-cristalline (65%) du PEHD.

Chapitre III: Partie expérimentale

Les zones cristallines qui sont constituées par l'assemblage ordonné de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des liaisons covalentes, sont caractérisées par un faible volume libre et agissent comme des barrières imperméables au processus de diffusion, en augmentant d'une part, la longueur du parcours effectif de la diffusion et en diminuant d'autre part, la mobilité des chaînes de la phase amorphe. Contrairement aux zones cristallines, la phase amorphe est quant à elle constituée par l'enchevêtrement désordonné de chaînes macromoléculaires. Elle est caractérisée par un volume libre plus important pouvant contenir le stabilisant en lui offrant une mobilité plus importante, facilitant ainsi son déplacement au sein de la matrice polymérique.

Conclusion

Ce travail aborde un des sujets liés à la santé des consommateurs et à la préservation de l'environnement. La diffusion hâtive des additifs et autres adjuvants se trouvant au sein même de la matrice polymère, sensé améliorer un aspect physique du polymère, dans des teneurs supérieures aux seuils maximaux autorisés peut générer de graves conséquences sur la santé humaine comme l'apparition de cancers, de perturbations endocriniennes, de l'hyperactivité, d'allergies, etc. Le suivi de la diffusion ainsi que sa modélisation deviennent alors plus que nécessaire. De plus, le ralentissement de cette diffusion par l'introduction, à de faibles teneurs, de molécules naturelles, pas chères et non toxiques peut s'avérer être une piste d'étude prometteuse.

L'étude que nous avons réalisée consiste à suivre et à modéliser l'effet du Kaolin naturel de Djebel Debbagh-Guelma sur la diffusion de l'Irganox 1076 dans le polyéthylène haut densité à différentes températures de calcination suivant la méthode de Roe à trois températures (60°C, 80°C et 100°C) pour une durée de 9 jours.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que :

- L'Irganox 1076 présente une faible mobilité et sa diffusion n'est franchement perceptible après 9 jours que pour 100°C. Ceci est attribuable à sa masse molaire relativement élevée (530g/mol) et au taux de cristallinité relativement élevée du PEHD (65%) où les zones cristallines sont ordonnées et présentant un faible volume libre. Cette cristallinité agit comme des barrières relativement imperméables et infranchissables au processus de diffusion comparativement aux zones amorphes.
- La diffusion au sein de la matrice du PEHD/kaolin naturel de notre stabilisant suit un modèle type diffusionnel dans les conditions opératoires choisies. Ceci est perceptible par les faibles valeurs de % RMSE se situant toutes au-dessous de 5%. Le calcul des vitesses de diffusion nous a permis de confirmer la relative lenteur de la diffusion. Nous avons trouvé en effet des vitesses de diffusion moyennes respectives pour les différentes formulations (K100, K350, K500, K750) de :
 - A 60 °C : $D_{p_{K100}} = (1,72 \pm 0,073) \cdot E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{p_{K350}} = (1,59 \pm 0,06) \cdot E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$,
 $D_{p_{K500}} = (1,25 \pm 0,04) \cdot E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{p_{K750}} = (9,84 \pm 0,69) \cdot E-11 \text{ cm}^2/\text{s}$.

- A 80 °C : $D_{pK100} = (8,50 \pm 0,44) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pK350} = (7,35 \pm 0,22) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,
 $D_{pK500} = (6,68 \pm 0,34) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{pK750} = (4,14 \pm 0,38) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.
 - A 100 °C : $D_{pK100} = (8,24 \pm 0,45) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pK350} = (6,84 \pm 0,37) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,
 $D_{pK500} = (6,65 \pm 0,41) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{pK750} = (4,57 \pm 0,28) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.
- La vitesse de diffusion évolue suivant une équation type Arrhenius en fonction de la température. Nous avons trouvé les paramètres cinétiques suivants pour les différentes températures de calcination :
 - Pour la formulation K100 : $E_a = 99,41 \text{ kJ/mol}$, $D_0 = 5,93 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$
 - Pour la formulation K350 : $E_a = 96,67 \text{ kJ/mol}$, $D_0 = 2,04 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$
 - Pour la formulation K500 : $E_a = 98,02 \text{ kJ/mol}$, $D_0 = 2,58 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$
 - Pour la formulation K750 : $E_a = 98,47 \text{ kJ/mol}$, $D_0 = 2,32 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$
 - La comparaison des valeurs des coefficients de diffusion obtenues expérimentalement à celle du modèle semi-empirique Worst-case de Piringer révèle que ce modèle surestime la diffusion, conduisant à des valeurs supérieures à celles trouvées expérimentalement. En d'autres termes, ce modèle peut être adopté.
 - Le modèle Déterministe de Limm, en plus de surestimer la diffusion, permet aussi de proposer des valeurs du coefficient de diffusion voisines de celles obtenues expérimentalement. Il est de ce fait le plus approprié à notre matériau.
 - L'utilisation du modèle isotherme de Helmroth nous permet d'aboutir à une valeur de la vitesse de diffusion à 23°C ($D_p = 6,96 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) proche de la valeur obtenue expérimentalement : $D_{pK100} = 1,67 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pK350} = 1,74 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{pK500} = 1,33 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $D_{pK750} = 9,54 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Son caractère isotherme (23°C) limite cependant son usage.
 - La calcination du Kaolin a eu un effet sur la diffusion. Plus le matériau est calciné plus la vitesse de diffusion diminue. Cette dernière est réduite à hauteur de 50% entre K100 et K750. Ceci est lié au caractère réactif connu de la métakaolinite produite au cours du processus de calcination. Celle-ci, de nature amorphe et réactive réduit d'avantage la vitesse de déplacement de l'additif au sein de la matrice du polymère.

- [1] O. Zaki. «Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène», thèse de doctorat, Université de Paris-Est, Paris, France, 2008
- [2] : Source citée : Plastics Europe, 2007.
- [3] Commission Européenne, «Aide d'Etat S A. 37131(2013/N)-France», Rapport, Bruxelles, Belgique, 2014.
- [4] N.H. Stoffers, « Certified Reference Materials for Food Packaging Specific Migration Tests: Development, Validation and Modeling », Doctorate Thesis, Wageningen University, the Netherlands, 2005.
- [5] HONG-NGA VU, Etude des relations microstructure-propriétés de polymères semi-cristallins par la méthode. "Essential Work of Fracture", Rapport, Institut national des sciences appliquées de Lyon, décembre 2009.
- [6] A. SEYNI, « Propriétés physico-chimique et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage», thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2008.
- [7] : S. MAOU, « Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation», mémoire magister, Université Kasdi Merbah de Ouargla, 2012.
- [8] : M. BOUTERFA, « Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique effet du comptabilisant source paramètre», mémoire magister, Université Farhat Abbas de Sétif, (2011).
- [9] : A. METHIA, M. REZZOUG, « Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD», mémoire master en génie des procédés, Université de Bejaia, (2017).
- [10] : K-AFFOUETEULAISS, F, « Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-cote d'ivoire) », Thèse doctorat, Université Dakar Senegal, (2004).
- [11] : M. CARREGA ET COLL, « Matériaux Polymères », 2^e édition, Ed. Dunod, Paris,(2007).
- [12]: B.Sonuparlak,M.Sarikaya, A.Aksay,J.Am.Ceram. Soc., vol 70, 837-842 ,(1987).
- 13]:A.JOURDAIN, F.BENOT-CATIO, "La technologie des produits céramiques réfractaire", Ed. MASSAN, Paris, p.20-40, 1966
- [14]:C.Y : CHEN, LAN, G.S.TUAN, W.H, - Céramics international, vol.26, p.715-720 (2000)
- [15]:M.A.Hilmi, «Métallurgie », Ed, Engelo, Egypt, p100-300 (1977)

- [16]:S.CAILLER, S.HENIN et M.RAUTUREAU,"Minéralogie des argiles", Ed.MASSAN, p. 1-20 (1982).
- [17]:R.ARTHAR, ETV.HIPEL, "Les diélectriques et les applications", Ed. DUNOD, Paris, p.232-234, (1961).
- [18]:[http : //Fr. wikipedia.org/wiki/kaolin- \(g% C3% A9ologie\)](http://Fr.wikipedia.org/wiki/kaolin-(g%C3%A9ologie)), Avril 2012
- [19]:B.K.NONDI, A.GOSWOMI, M.K.PURKAIT, J.HAZARDOUS, Materials, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Guwahati, 781039, Assam, India
- [20]:H.C.HELGESON, R.M.GARRELS,F.T.MACKENZIE, Acta, 33, 455-481 (1969)
- [21]:J.KONTA, «Deposits of ceramic rawmaterials », monograph 1.1.3, Ceramic monographs-Hand book of Ceramics, (1979)
- [22]:M.KUZVART, J.KONTA, Acta Univ.Carol.Geologica, N:° 1-2, Prague,p 1-19 (1968)
- [23]:B.SONUPARLAK,M.SARIKAYA, A.AKSAY,J.Am.Ceram. Soc., vol70,837-842 (1987)
- [24]:H.J. Percival, J.F.Ducan and P.K.Foster, J.Am.Ceram. Soc., vol57, 37-43 (1977)
- [25]:A.K.CHAKRAVORTY, D.K.GHOSH, J.AM.CERAM. Soc., vol74, 1401-1406 (1991)
- [26]:J.E.COMFOR, R.B.FISCHER AND W.F.BRADLY, J.Am.Ceram. Soc., vol31, p 254-259 (1948).
- [27]:W.F.BRADY, R.E.GRIM, J.Am.Min., vol36, 182-201 (1951)
- [28]:K.OKADA, N.OTSUKA, J.OSAKA, J.Am.Ceram. Soc., vol 69, 251-253 (1986)
- [29]:R.M.ORENSTEIN, D.J.GEREEN, ,J.Am.Ceram. Soc., vol75, 1899-1905 (1992)
- [30]: B. GHERARDI, « Organisation multi échelle et stabilité colloïdale des suspensions d'argiles organophiles en milieu organique», Thèse doctorat, Université d'Orléans, Orléans France, (1998).
- [31]: R. EL-AIDANI, « Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies», Thèse doctorat, Université du Québec, (2012).
- [32]: Pr H. BEN ROMDHANE, Faculté des Sciences de Tunis Département de Chimie,, 2009, (Disponible sur le site): www.orgapolym.com/pdf/polym/-chap_1.pdf.

- [33] : AFSSA, « Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson», 2006, (disponible sur le site) : http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/Avis_AFSSA-CSHPPF/avis_du_27-11-2006rap.pdf [consulté le 15 juillet [2011].
- [34] : J. NKONGO, «Les polymères dans l'industrie», Université de Douala - Cameroun – Maitrise (2005), (disponible sur le site): <https://www.memoireonline.com> > Sciences.
- [35] : M. O. BOUSSOUM, «Etude de méthodes de traitement pour diminuer la migration a partir des emballages en PVC», thèse de doctorat , Génie de l'Environnement Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique,(2002).
- [36] : A.M.RIQUET, 1998, « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris
- [37]M. HEDENQVIST, et U. W. GEDDE, Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. Progress in Polymer Science 21,p 299-333, (1996).
- [38]W. LIMM, et H. C. HOLLIFIELD,Modelling of additive diffusion in polyolefins. Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment vol 13(8),p 949-967, (1996).
- [39]:P.Mercea, «Diffusion Data for LowMolecularWeightOrganic Substances in Polyethylenes, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. In "Plastic Packaging Materials for Food. BarrierFunction, Mass transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer& A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim,(2000).
- [40] : D.ATEK, N.BELHANECHÉ-BENSEMRA, « Ftir investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride) », Eur. Polym. J. 41, PP 707-714, (2005).
- [41] : D.ATEK, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol l'époxydée », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2002).
- [42]:A.WILMER, R.KENTON, « Packaging drugs and pharmaceuticals », rapport,Technocomic Publication Company, (1993).
- [43] : M.HAMDANI, A.FEIGENBAUM, « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras », rapport,Ann.Fals.Exp.Chim.
- [44] : BOURZAMA NADJLA, «Etude de la cinétique de déplacement d'additifs dans les emballages alimentaire », mémoire de magister, université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2014).

- [45] : V.DUCRUET, A.M.RIQUET, A.FEIGENBAUM, « Les liquides simulants le contact d'alimentsgras avec les emballages alimentaires : Interaction du PVC rigide avec des esters d'acidesgras », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 936, Paris, (1992). 936, PP 189-196, Paris, (1996).
- [46] : V.DUCRUET, A-M. RIQUET, A. FEIGENBAUM, « Les liquides simulants le contact d'alimentsgras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigide avec des esters d'acide gras», Ann, Fals, Exp, Chim, N°936, Paris, (1992).
- [47]: T. V. NAYLOR, « Permeation properties. In Comprehensive Polymers Science», pp. 643668: Pergamon Press, (1989).
- [48]: D. CAVA, J. M. LAGARON, A. LOPEZ-RUBIO AND AL, « On the applicability of FT-IR spectroscopy to test aroma transport properties in polymer films », Polymer Testing 23
- [49]: K. HINRICHS O. PIRINGER, «Evaluation of migration models to used under Directive 90/128/EEC. Final report contract SMT4-CT98-7513, European Commission, and Directorate General for Research», Report-EUR 20604EN, Brussels, (2002).
- [50]: MICHEL MOUTOUNET ; « interaction vin/emballage/environnement, doctorat chimie biochimie chimie et technologie des aliments», Montpellier centre international d'études supérieur en science agronomiques, (2009)
- [51]: A. REYNIER, P. DOLE, A. FEIGENBAUM, «Prediction of Worst Case Migration: Presentation of Rigorous Methodology, Food additives and Contaminants», 16, (4), 137-152, (1999).
- [52]: The EFSA Journal 293, p1-15 (2005)
- [53]: U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A. EL HAJJI &S.ZAYDOUN.
- [54]: M. W. LERTWIMOLNUN, « Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis », thèse doctorat, Ecole Des Mines De Paris, France, (2006).
- [55] :Chambre Syndicale de l'Emballage en Matière Plastique, www.packplast.org
- [56]P.Amarelis, « Nanocompositespolyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires », thèse doctorat, Université Paris 6, France,(2005).
- [57] :M.N.Andres Perez, « Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites Silicones» thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France,(2008)
- [58]A.Gaboune, « Utilisation de la technique de compoundage par polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/montmorillonite», thèse, Université Laval, Québec, Canada,(2006).

- [59] P. Mercea, «Diffusion Data for LowMolecularWeightOrganic Substances in Polyethylenes, Appendix I, table 1 and table 2 and in Polypropylene. Appendix I, table 3. In "Plastic Packaging Materials for Food. BarrierFunction, Mass transport, Quality Assurance and Legislation". O.G. Piringer& A.L. Baner (Eds), Wiley-VCH, Weinheim,(2000).
- [60] K. Hinrichs O. Piringer, «Evaluation of migration models to usedunder Directive 90/128/EEC. Final report contract SMT4-CT98-7513,
- [61]: S. BOUCARD, « Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu », thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2004).
- [62]: A. GABOUNE, «Polymérisation pour la préparation de nanocomposite de polyéthylène/Montmorillon», thèse de doctorat, université Laval, juillet(2006).
- [63]: R. E. WHITE, «Principles and practice of soil science, the soil as a natural resource», The Journal of Applied Ecology, vol 36 (1),p 186, (1999).
- [64]: M. MINET J., « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides », thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France, (2003)
- [65]: A. ILLAIK, «Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Material chemistry», thèse de doctorat , Université Blaise Pascal - Clermont-FerrandII, French, (2008),
- [66]: S. S. RAY and M. OKAMOTO, « Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science», 28, 1539–1641, (2003).
- [67]: Q. H. ZENG, YU A. B., (MAX) LU G. Q. and D. R. PAUL, «Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development», Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 1574–1592, (2005).
- [68]: A. H. KERKOUR, «Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité», Thèse doctorat, Université de Jijel (2010).
- [69]: rapport ; les méthodes de chimie analytique instrumentales; vincent Dalmayda ; 1998, (disponible sur le site): <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>
- [70]: A. YANGUI, «Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche », Institute of Industrial Science, The University of Tokyo , (2016)

- [71]: Rapport, « Lampe au deutérium avec piston en verre de quartz ou verre UV » , Heraeus Noblelight Heraeus ;(disponible sur le site) : https://www.heraeus.com/fr/hng/products_and_solutions/lamps_for_optics_and_analytics/deuterium_lamps.aspx
- [72]: Rapport, « GUIDE R Photovoltaïque, l'information photovoltaïque », (disponible sur le site) : <http://www.photovoltaique.guidenr.fr/index.php>
- [73]: R.J. Roe, H.E. Bair, C.G. Genieswski, «Solubility and Diffusion of Antioxidants in Polyethylene», Journal of Applied Polymer Science 8, p843-56, (1974).
- [74] C. Renac, C. F. Assassi "Formation of non-expandable halloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria. A geochemical and stable-isotope study". Sedimentary Geology, 217, 140-153. 2009.
- [75]: Copyright © 2004 Ciba specialty chemicals Inc.
- [76]: A. H. KERKOUR, «Etude et modélisation de la migration du CHIMASSORB 2020 d'un film en Polyéthylène Basse Densité», Thèse doctorat, Université de Jijel (2010).47
- [77] : P. Dole, A. Feigenbaum, C. De la Cruz, S. Pastorelli, P. Paseiro, T. Hankemeier, Y. Voulzatis, S. Aucejo, P. Saillard, C. Papaspyrides, « Typical Diffusion Behaviour in Packaging Polymers Application to Functional Barriers. Food Additives and Contaminants », vol23 (2), p 202-211, (2006).