

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمـي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Supérieure Agronomique

(Ex- INA El Harrach-Alger)

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences Agronomiques

Présentée et Soutenue par :

HAMITRI-GUERFI Fatiha

Le: 18/06/ 2017

Effet de l'emballage plastique en polyéthylène téréphtalate (PET) sur la qualité d'une huile d'olive extra vierge « Chemlal ».

Devant un jury composé de :

Président	: Mr BELLAL M.	Professeur ENSA (Algérie).
Directeur de thèse	: Mr MEKIMENE L.	Maitre Conférence ENSA (Algérie).
Examineurs	: Mr MADANI K.	Professeur Université (Bejaia).
	Mr BENALLAOUA S.	Professeur Université (Bejaia).
Invité	: Mr YOUYOU A.	Professeur ENSA (Algérie).

Année Universitaire : 2016/2017

Ce travail de thèse a été réalisé en vue de l'obtention d'un diplôme de doctorat en sciences agronomiques.

Le déroulement des travaux a eu lieu entre les sociétés (IFRI, COGB, CEVITAL) de la wilaya de Bejaia et l'UP5 de l'ex ENCG d'Alger, le laboratoire d'analyse instrumentale de l'ENASA et le laboratoire de technologie alimentaire de l'université A/Mira de Béjaia.

Les clichés de la microscopie électronique à balayage ont été réalisés par Mme BELAAROUSSI du centre de recherche des technologies avancées de Baba Ali d'Alger ; Les courbes de la DSC ont été interprétées par Pr. BENABOURA laboratoire de synthèse macromoléculaire et thio-organique macromoléculaire de la faculté de chimie, université USTHB d'Alger. La diffraction X a été faite à l'université de Béjaia. L'IRTF à l'université de Sétif.

La migration spécifique a été faite par l'assistance de Mme Nisrine Ouaydat, Melle Souha El Khoury du laboratoire des analyses chimiques de la faculté des sciences II de l'université Libanaise. L'exploitation des résultats a été faite par Dr. JACQUELINE MAALOUY sous la direction du Professeur CHAWKI OSCAR SALIBA.

Ce travail a fait l'objet de deux publications (une en ligne et l'autre en cours) :

1. Impact of storage in pet packaging on the quality of Algerian virgin olive oil.
2. Behavior of pet packaging on quality characteristics of an Algerian virgin olive oil under various conditions of storage.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, qu'il me soit permis de remercier tous ceux qui d'une manière ou d'une autre, y ont contribué. Mes remerciements s'adressent, en particulier à :

Monsieur Youyou A. Professeur à l'école Nationale Supérieure Agronomique, pour son encadrement scientifique, sa grande pédagogie, sa confiance toujours renouvelée, pour ses mots encourageants, son accessibilité (de Tizi-Ouzou à Alger même les jours de week-end). Je suis très heureuse d'avoir eu l'honneur, la chance et le plaisir de travailler avec lui, c'est grâce à ses remarques, ses suggestions et ses qualités scientifiques exceptionnelles dont j'ai pu profiter et que malheureusement je n'ai pas eu de chance d'en profiter plus jusqu'à la fin.

Monsieur, Mekimene L. Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique qui a accepté de partager la direction de cette thèse et qui n'a jamais ménagé ni son temps, ni ses efforts pour me prodiguer ses conseils et ses remarques, qui ont été capitales à l'accomplissement de ce travail.

Monsieur BELLAL M. Professeur de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique, qui a été un précieux conseiller, qui a accepté d'examiner et qui m'a fait l'honneur de présider le jury, et ainsi d'apprécier et juger de la qualité du travail réalisé.

Monsieur BENALLAOUA S. Professeur à l'Université de Bejaia, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce modeste travail. J'ai apprécié l'attention et l'intérêt qu'il a porté à l'étude de la compatibilité contenu/contenant.

Monsieur MADANI K. Professeur à l'Université de Bejaia, qui m'a fait le grand plaisir de participer à ce jury de thèse autant qu'examineur. Je le remercie vivement pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire de recherche, pour son soutien sans faille dans les moments difficiles et pour son optimisme à toutes épreuves qui m'ont permis d'avancer toujours un peu plus loin.

Monsieur Mansouri A. Professeur à l'Institute of Food Nutrition and Health ETH Zurich, pour ses aides précieuses, ses orientations et ses encouragements. C'est une joie pour moi de lui exprimer toute ma respectueuse gratitude.

Toute ma gratitude va au *Professeur Ducret V.* de l'INRA de France (UMR ingénierie, procédés des aliments) qui m'a orienté vers l'université de Liban et qui

a accepté de faire la première lecture de mon article. Ce travail aurait été incomplet sans sa contribution, son aide et sa gentillesse, dont je serais très reconnaissante et également au *Professeur Feigneibaum A.* pour ses interprétations et ses remarques pertinentes.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à : *Monsieur Mabed* directeur conditionnement huile(Cevital), *Monsieur Yahiaoui* responsable de l'atelier des emballages plastiques (COGB), qui ont accepté d'arrêter la chaîne de fabrication pour pouvoir injecter et souffler mes préformes. *Monsieur Plotnikowa* directeur général de la société SGT ainsi que *Monsieur Kasmi* responsable qualité, qui m'ont permis de visiter leur usine et nous ont transmis leurs connaissances sur le processus de fabrication des préformes ainsi que pour les échantillons qui nous ont offerts.

Mes remerciements vont également à : *Madame Belaroussi* du centre de recherche des technologies avancées de Baba Ali d'Alger pour la MEB; *Monsieur Benaboura* professeur à la faculté de chimie, université USTHB d'Alger, laboratoire de synthèse macromoléculaire et thioorganique macromoléculaire pour la DSC.

Professeur Chawki Oscar S. et *Docteur Maalouly J.* à la faculté des sciences II de l'université Libanaise, pour m'avoir ouvert les portes de leur laboratoire des analyses chimiques et à Madame Nisrine Ouaydat et Mademoiselle Souha El Khoury pour leur aide précieuses.

Monsieur Benalia M., Ingénieur d'état au département de Technologie des I.A.A et de Nutrition Humaine de l'ENASA.

Dr Brahmi F. du L3BS de l'université de Bejaia.

L'ensemble du personnel du département Génie des procédés de l'université de Béjaia plus particulièrement : Monsieur Mamasse, Mesdames Bradai, Benamour.

A ma mère, mon mari, mes sœurs qui ont toujours cru en moi en étant toujours à côté de moi, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont à ceux qui liront ou feuillèteront cette thèse plus précisément à ceux qui s'intéressent à la sécurité alimentaire et au principe de précaution.

Communications et Publications

Les travaux de cette thèse ont fait l'objet de communications nationales et internationales et une publication internationale.

□ Publication internationale parue

-Hamitri-Guerfi F., Mekimene L., Madani K., Youyou A., 2016- Impact of storage in PET packaging on the quality of Algerian virgin olive oil. *Rivista Italiana Sostanze Delle Grasse*, octobre/ décembre, volume XCIII, p.p.219-226.

□ Article soumis à publication

-Hamitri-Guerfi F., Mekimene L., Madani K., Youyou A., 2016- Behavior of PET packaging on quality characteristics of an Algerian virgin olive oil under various conditions of storage ». Le résumé de cet article est publié dans « *International Journal of Nutrition and Food Sciences* » Volume : 2, Numéro : 12, 2015.

□ Communications

-Guerfi F., Youyou A., 2010. « Effet des emballages plastiques sur la conservation de l'huile d'olive vierge ». -Congrès national de chimie des matériaux, université Saad Dahleb de Blida, 23-24 novembre. **Communication orale.**

-Guerfi F., Youyou A., 2011 « Effet des emballages plastiques en polyéthylène téréphtalate sur la qualité d'huile d'olive ». -Séminaire d'échanges internationaux aux interfaces du développement durable, SEMAGRO-TECH, Bejaia, 21-22 juin. **Communication orale.**

-Hamitri-Guerfi F., Mekimene L., Madani K., Youyou A., 2015. -Behavior of PET packaging on quality characteristics of an Algerian virgin olive oil under various conditions of storage. International Conference on food and Bioprocess Engineering. 3-4décembre, Rome, Italy. ICFBE 2015.

Hamitri-Guerfi F., Mekimene L., Madani K., Youyou A., 2017. –Trace contamination of Algerian virgin olive oil by migration from PET packaging. 4th International materials, bioproducts/ interactions, **Communication orale.**

-Guerfi F., 2007. - Etude de l'effet des emballages plastiques à base PVC et PET sur la qualité des huiles alimentaires (tournesol, olive) ». -1^{er} Forum de Bejaia : l'université et le monde productif. 3 et 4 juillet 2007 à l'université de Bejaia, Algérie. **Poster.**

-Guerfi F., Youyou A., 2009. « Le suivi de l'évolution de la qualité d'huile d'olive vierge par les méthodes spectrales ». -3^{ième} Congrès internationale de biochimie, au Maroc, 20-25 avril. **Poster.**

-Hamitri-Guerfi F., Mekimene L., Madani K., Youyou A., 2014. -Impact of PET packaging and storage time on quality characteristics of an Algerian virgin olive oil. - Innovation in attractive and sustainable food for health, 28th EFFoST Conference/ 7th Food

Factory for the Future Conference, Uppsala Konsert and Kongress, Uppsala, Suède, 25-28 novembre. **Poster.**

Liste des figures

N°	Titre	Page
1	Evolution de la production de l'huile d'olive en Algérie	4
2	Classement des huiles végétales en fonction de leur composition en acides gras	6
3	Auto-oxydation d'acide linoléique	8
4	Schéma de réaction d'oxydation des lipides	8
5	Mécanisme de dégradation d'un polymère plastique	15
6	Méthode de synthèse du PET	22
7	Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne	24
8	Réaction de formation de l'acétaldéhyde	24
9	Dégradation du PET par hydrolyse	25
10	Schéma général de mécanisme de dégradation par oxydation	26
11	Dégradation thermo-oxydative du PET	26
12	Transfert de matières emballage/ aliment	29
13	La préforme plastique en PET	41
14	Les caractéristiques dimensionnelles des préformes	42
15	Schéma de l'injection et le soufflage de la préforme	42
16	Préparation des éprouvettes plastiques pour essai de traction	49
17	Photographie des bouteilles plastiques en PET	60
18	Variation de l'acidité de l'huile d'olive stockée dans les trois bouteilles en fonction des températures de stockage	68
19	Variation de l'indice de peroxyde de l'huile stockée dans les trois bouteilles	70
20	Evolution de l'extinction spécifique à 232 nm et à 270 nm de l'huile	72
21	Photographies des bouteilles en PET au cours du stockage	74
22	Courbe caractéristique de la déformation plastique en traction	78
23	Evolution de l'allongement à la rupture des éprouvettes au cours du stockage	80
24	La chaîne de la fabrication des bouteilles à partir des préformes	82
25	Les zones des préformes et les températures de soufflage des bouteilles en PET	84
26	Les conditions opératoires de la production des bouteilles	85
27	Thermogramme DSC obtenu lors du chauffage des éprouvettes en PET	87
28	Image MEB des éprouvettes plastiques en PET avant contact avec l'huile d'olive	101
29	Image MEB des éprouvettes plastiques avant contact avec l'huile d'olive (état de surface)	101

30	Image MEB des éprouvettes plastiques avant contact avec l'huile d'olive (stries de surface)	102
31	Image MEB des éprouvettes plastiques avant contact avec l'huile d'olive après contact avec l'huile d'olive	103
32	Les spectres de la microanalyse des éprouvettes plastiques en PET	105
33	Evolution du taux du carbone et de l'oxygène dans les éprouvettes plastiques en PET	106
34	Diffractogrammes des éprouvettes avant le contact avec l'huile	108
35	La structure cristalline du PET	109
36	Diffractogrammes des éprouvettes après le contact avec l'huile	110
37	Les spectres d'IR des éprouvettes plastiques type (CEVITAL, SGT-CEVITAL SGT-COGB) avant contact avec l'huile d'olive en fonction des températures du stockage	112
38	Schéma de la structure du PET	112
39	Les spectres d'IR des éprouvettes plastiques type (CEVITAL, SGT-CEVITAL SGT-COGB) après le contact avec l'huile d'olive en fonction des températures du stockage	113

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
I	Quelques caractéristiques analytiques de l'huile d'olive	7
II	Méthodes d'évaluation de l'état d'oxydation des huiles	9
III	Différents facteurs climatiques influençant la dégradation du matériau plastique	14
IV	Les principaux migrants des polymères plastiques alimentaires	31
V	Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration	32
VI	Caractéristiques de l'éprouvette de traction selon la norme ISO 527-1993	49
VII	Valeurs du poids des bouteilles plastiques en PET	59
VIII	Forces d'écrasement des bouteilles plastiques	60
IX	Résultats de la détermination d'absorption d'eau des éprouvettes en PET	63
X	Résultats de la détermination du taux de la matière non volatile du PET	67
XI	Résultats de l'essai de traction des éprouvettes plastiques avant contact avec l'huile	79
XII	Les conditions de soufflage des préformes en PET	83
XIII	Résultats de la caractérisation thermique de l'emballage en PET par DSC	88
XIV	Masse des éprouvettes sous une atmosphère contrôlée	92
XV	Les quantités d'huile absorbée par l'emballage en PET et le taux de migration globale	94
XVI	Les monomères communément utilisés dans la fabrication du PET	98
XVII	Le taux d'acide téréphtalique trouvé dans l'huile d'olive vierge	99

Table des matières

	Page
Avant propos	i
Remerciements	ii
Communications et publications	iv
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Liste des abréviations	ix
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I : L’huile d’olive et le conditionnement	4
I.1. La production d’huile d’olive en Algérie.....	4
I.2. Dénominations et qualificatifs réglementaires.....	5
I.3. Caractéristiques qualitatives de l’huile d’olive.....	6
I.4. Conditionnement de l’huile d’olive.....	10
I.5. Caractéristiques d’un emballage pour l’huile d’olive.....	10
I.6. Problèmes d’emballage.....	11
I.6.1. Problèmes liés à la conservation de l’huile d’olive.....	11
I.6.2. Problème lié au conditionnement de l’huile d’olive.....	12
I.6.3. Problèmes posés par l’utilisation des matériaux plastiques	13
I.7. Evaluation du risque des emballages plastiques lié à la contamination chimique.....	15
I.7.1. Résidu.....	16
I.7.1. Définition d’un résidu.....	16
I.7.2. Evaluation de la toxicité des résidus.....	16
I.7.2. Le seuil du risque toxicologique ou TTC (Thershold Of Toxicological Concern).....	16
I.7.2.1. Concept du TTC (Thershold Of Toxicological Concern).....	16
I.7.2.2. Evaluation du risque des matériaux destinés au contact alimentaire.....	17

II : La matière plastique et le polyéthylène téréphtalate	19
II.1. Généralités sur la matière plastique.....	19
II.2. Formulation de la matière plastique.....	20
II.2.1. Les stabilisants.....	20
II.2.2. Les auxiliaires technologiques.....	20
II.3. Le matériau poly (éthylène téréphtalate).....	21
II.3.1. Synthèse du PET.....	21
II.3.2. Mise en forme des bouteilles.....	22
II.3.3. Principales propriétés d'une bouteille.....	23
II.3.4. Mécanisme de dégradation du PET.....	23
II.3.4.1. Décomposition thermique du PET.....	24
II.3.4.1. Décomposition par hydrolyse	25
II.3.4.2. Décomposition par oxydation	26
II.3.5. Utilisation sécuritaire de l'emballage en PET.....	27
III. Les interactions contenants/ contenus dans l'emballage alimentaire.....	29
III.1. Principaux types d'interactions.....	29
III.1.1. La permeation.....	30
III.1.2. L'adsorption.....	31
III.1.3. La migration.....	31
III.2. Etude de la migration.....	31
III.2.1. Test de migration.....	32
III.2.2. Les facteurs d'influence sur la migration.....	33
III.2.2.1. La nature de l'aliment emballé.....	33
III.2.2.2. Les conditions de contact et de stockage.....	33
III.2.2.3. La nature des constituants du polymère.....	34
III.2.3. Les migrants potentiels d'emballage en PET.....	34
III.2.4. Migration à partir de l'emballage en PET.....	34

III.2.4.1. Migration suite à une dégradation du PET.....	35
III.2.4.2. D'autres données sur la migration.....	36
III.2.5. Les limites de migration.....	37
III.2.5.1. Limite de migration globale.....	37
III.2.5.2. Limite de migration spécifique.....	38
III.2.5.3. Concentration maximale dans le matériau d'emballage.....	38
III.2.5.4. Concentration maximale par unité d'emballage.....	38
IV : La réglementation liée a l'utilisation des emballages plastiques.....	39
IV.1. La réglementation Européenne.....	39
IV.2. La réglementation Algérienne.....	40
 CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES	
I.1. Sélection variétale	41
I.2. Sélection d'emballage.....	41
I.3. Protocole de conservation.....	43
I.4. Méthodes analytiques.....	44
 <i>A/ Analyse de l'huile</i>	
1.4.1. L'analyse physico-chimique de la qualité de l'huile.....	44
1.4.1.1. L'acidité.....	44
1.4.1.2. L'indice de peroxyde.....	44
1.4.1.3. L'absorbance dans l'UV.....	44
 <i>B/ Analyse du matériau</i>	
I.4.2 Tests physiques de contrôle de la qualité des bouteilles	45
I.4.2.1. Le poids.....	45
I.4.2.2. Le contrôle d'étanchéité.....	45
I.4.2.3. Test de refoulement ou résistance à l'écrasement.....	45
I.4.3. Etude de quelques propriétés physico-chimiques du PET.....	46
I.4.3.1. Détermination de l'absorption de l'eau.....	46

I.4.3.2. Détermination de la matière non volatile du polymère.....	47
I.4.4. Analyse de quelques propriétés thermomécaniques du matériau PET.....	47
I.4.4.1. Essai de traction.....	47
I.4.4.2. Calorimétrie différentielle à balayage.....	50
I.4.4.3. Diffraction de rayon X.....	50

C/ Analyse du couple Huile-PET

I.4.5. Détermination de la migration des constituants de la matière plastique en PET.....	51
I.4.5.1. Détermination de la migration globale dans l'huile d'olive.....	51
I.4.5.1.1. Détermination de l'aptitude de l'huile d'olive à servir de simulant de denrée alimentaire grasse et de la triheptadécanoïne à servir d'étalon interne.....	55
I.4.5.1.2. Détermination de la nécessité de conditionner les éprouvettes plastiques.....	55
I.4.5.2. Détermination des substances dans le matériau étudié soumises à des limitations.....	55
I.4.6. Etude de l'interaction contenu / contenant.....	57
I.4.6.1. Application du MEB dans l'étude de l'interaction Huile-emballage.....	57
I.4.6.2. Application de la spectrométrie l'IR dans l'étude de l'interaction Huile-emballage...58	

D/ Analyse statistique

I.5. Analyse statistique.....	58
-------------------------------	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation préliminaire des bouteilles en PET avant le contact

I. Caractérisation préliminaire des bouteilles vides.....	60
I.1. Mesure du poids des bouteilles vides.....	60
I.2. Caractérisation de la performance mécanique des bouteilles.....	60
I.2.1. Test d'écrasement ou test de refoulement.....	61
I.2.2. Etude de l'étanchéité des bouteilles.....	61
I.3. Détermination de quelques propriétés physico-chimiques du PET.....	63
I.3.1. Variation de l'absorption de l'eau.....	63
I.3.2. Etude de la dispersion du polymère.....	66

II. Etude de l'évolution de la qualité de l'huile au cours du Stockage.....	68
II.1. Introduction.....	68
II.2. Evolution des indices chimiques de l'huile.....	68
II.2.1. L'indice d'acide.....	68
II.2.2. L'indice de peroxyde.....	70
II.2.3. Evolution de l'extinction spécifique à 232 nm et à 270 nm.....	72
III : Etude de l'évolution de la qualité de l'emballage au cours du stockage.....	74
III.1. Introduction.....	74
III.2. Evolution de la qualité d'emballage.....	74
III.2.1. Après un mois de contact.....	74
III.2.2. Après douze mois de contact.....	76
III.3. Etude de l'évolution des propriétés mécaniques en traction des bouteilles en PET.....	77
III.4. Etude de l'effet du procédé de fabrication sur l'évolution de la qualité des bouteilles..	81
III.4.1. Caractérisation thermique par DSC.....	87
IV : Etude de l'interaction contenu/contenant.....	90
IV.1. Introduction.....	90
IV.2. Mesure de la migration des constituants du PET vers l'huile d'olive.....	90
IV.2.1. Les méthodes d'essais pour la mesure de la migration globale dans l'huile d'olive...	90
IV.2.2. Détermination de la nécessité de conditionner les éprouvettes PET.....	91
IV.2.3. Résultats de la détermination de l'aptitude de l'huile d'olive à servir de simulant...	92
IV.2.4. Mesure de la migration globale.....	93
IV.2.5. Mesure de la migration spécifique.....	98
IV.4. Application de la microscopie électronique de balayage dans l'étude de migration....	100
IV.4.1. Résultat de la microscopie électronique à balayage.....	100
IV.4.2. Résultat de la microanalyse.....	105
IV.5. Application de la diffraction de rayon X dans l'étude de la migration.....	108
IV.6.L'application de la spectrométrie de l'IR pour l'étude de l'interaction	111

IV.6.1. Explication et interprétation des résultats de l'identification du polymère.....	111
IV.6.2. Interprétation des résultats d'interaction polymère-huile.....	114
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	115
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	
ANNEXES	
GLOSSAIRE.....	

INTRODUCTION GENERALE

La production mondiale d'huile d'olive ne constitue qu'environ 3% du marché mondial des huiles végétales alimentaires. Cependant, elle fait l'objet d'un intérêt croissant de la part de nombreux pays, notamment grâce aux résultats des recherches scientifiques qui confirment ses caractéristiques positives et ses bienfaits pour la santé (Barjol, 2014).

L'Algérie fait partie des dix pays méditerranéens producteurs d'huile d'olive dont le climat est des plus propices à la culture d'olivier ; mais, actuellement, le conditionnement de l'huile d'olive en Algérie est à ses premiers pas. Ainsi, l'absence des unités de conditionnement, mais également la non maîtrise du processus de réalisation font que notre huile ne peut rivaliser avec les productions des pays concurrents malgré sa qualité indéniable (Bensemanne, 2009).

Dans le domaine des huileries, les installations industrielles n'ont pas évolué de façon spectaculaire, elles font toujours appel à des matériaux classiques. Comme, dans toutes les autres industries alimentaires, les matériaux d'emballage doivent protéger l'aliment des influences extérieures sans y introduire de polluant. Cependant, le choix de matériaux d'emballage pour une application déterminée, ne doit pas être laissé à l'improvisation, mais guidé par la notion fondamentale d'inertie, sachant que, l'inertie ou encore la neutralité est exprimée par les phénomènes de migrations signifiant conventionnellement un passage de composants migrants depuis le matériau vers le produit (Gilbert, 1996) et seule une combinaison exacte, des matériaux des produits à emballer et leur interaction éventuelle, conduira à une bonne utilisation (Buiarelli et *al.*, 1993).

Actuellement, le poly(éthylène) téréphtalate (PET) a progressivement remplacé d'autres matériaux comme, le polychlorure de vinyle (PVC), polyéthylène haute densité (PEHD) et polyéthylène basse densité (PEBD). Cette matière plastique est très largement utilisée dans la fabrication des bouteilles de grande consommation. Son intérêt, est qu'elle présente en plus des bonnes propriétés barrières, de bonnes propriétés mécaniques et chimiques ainsi qu'une bonne stabilité thermique et surtout une excellente transparence.

Les bouteilles plastiques en PET, bien qu'elles soient économiques, légères et laissent au consommateur la possibilité de voir le produit avant l'achat, sont peu ou pas du tout employées selon les pays dans le conditionnement de l'huile d'olive, selon, Ben Takaya (2007), le conditionnement de l'huile d'olive dans des bouteilles en PET n'existe pas en Tunisie, alors qu'en Algérie leur usage est très répandu et toléré.

Plusieurs auteurs ont réalisés des essais de conservation de l'huile d'olive dans des bouteilles plastiques en PET (Gambacorta et *al.*, 2004 ; Méndez et Falqué, 2007 ; Pristouri et *al.*, 2010 ; Savarese et *al.*, 2013 ; Rizzo et *al.*, 2014). La comparaison des données s'avère difficile en raison des conditions d'évaluation spécifiques à chaque étude. La présence de certains composés n'est pas systématiquement confirmée. Les facteurs impactant la migration (conditions extérieures, caractéristiques de l'aliment conditionné, etc.) ne sont pas systématiquement corroborés et ne permettent pas d'expliquer de façon satisfaisante l'occurrence et l'origine de certaines molécules dans l'aliment.

Dans ce contexte, malgré que l'évaluation de l'inertie des matières plastiques en contact des denrées alimentaires, comme le PET, est régie par une réglementation stricte qui permet d'assurer la sécurité sanitaire des populations, plusieurs d'autres chercheurs (Sax, 2010 ; Nérin et *al.*, 2016) ont montré la présence dans les aliments, de substances dont l'origine est controversée, ce sont des substances qui migrent et se dissolvent progressivement dans les produits liquides en contact avec la surface du matériau ou du polymère, dites : les substances ajoutées involontairement (SAI) et les NIAS en anglais *Non-Intentionally Added Substances*.

Le principal problème sécuritaire de l'emploi des matériaux plastiques dans le conditionnement de l'huile d'olive vierge concerne, donc, la migration moléculaire de composés de l'emballage vers l'aliment gras. La grande majorité des monomères, ou des adjuvants, en raison de leur faible polarité, est beaucoup plus soluble dans les huiles que dans l'eau. Leur migration y sera donc en général beaucoup plus forte que dans les autres aliments (Shepherd, 1982 ; Desobry, 2000).

Dans l'état actuel de la réglementation internationale relative aux matières plastiques, de certaines substances comportent des restrictions d'emploi et doivent par conséquent être étudiés, or, les industriels n'utilisent pas le polymère pur pour la fabrication d'emballage alimentaire et la formulation exacte de la composition des matières plastiques est la propriété de chaque fabricant (Camus, 1996). En Algérie, ces dernières années, la fabrication des bouteilles plastiques en PET par injection et soufflage est devenue une pratique courante, et les industriels utilisent comme matière première soit la résine sous forme de granulée soit des préformes dont la liste exhaustive des ingrédients utilisés est parfaitement inconnue). Devant cet état, l'identification de la formulation de la résine est nécessaire et le choix de la matière plastique pour une application alimentaire, ne doit pas être laissé à l'improvisation, mais guidé par la notion fondamentale d'inertie que seule une combinaison exacte, des matériaux des produits à emballer et leur interaction éventuelle, conduira à une bonne utilisation (Buiarelli et *al.*, 1993).

L'objectif du présent travail de recherche vise à étudier l'effet de l'emballage plastique en PET sur la qualité d'une huile d'olive vierge, afin de mettre en évidence, dans les conditions de stockage locales, les interactions éventuelles entre le contenu et le contenant ; Cette étude s'intéresse également à informer le consommateur sur l'impact de l'utilisation des emballages non contrôlés au niveau de la production et du stockage.

Cette thèse est subdivisée en trois chapitres : la synthèse bibliographique, matériel et méthodes et résultats et discussion.

Tout d'abord, afin de bien situer le contexte de cette étude, la qualité d'huile d'olive produite en Algérie et la problématique de son conditionnement dans le matériau plastique en PET sont présentées, ainsi que, sur les interactions possibles. Parmi ces interactions, le phénomène de migration est étudié en détail tout en présentant les principaux migrants potentiels. Le cadre réglementaire Algérien et Européen sur les matériaux plastiques entrant en contact avec les denrées alimentaires est aussi abordé.

La section expérimentale et méthodologique permet de prendre connaissance de l'approche expérimentale développée en vue de suivre la qualité de l'huile au cours du stockage et de définir les propriétés du matériau d'emballage, pour étudier l'interaction contenu/contenant et pour montrer la réalité d'échange entre l'huile et l'emballage.

C'est au dernier chapitre, que ce sont présentés et discutés les résultats obtenus. L'interprétation des résultats et la discussion porteront principalement sur :

- i-l'évolution de la qualité de l'huile et de la qualité du matériau d'emballage au cours du stockage;
- ii-la mesure de la migration globale qui évalue la masse de migrants perdus par l'ensemble, sans distinguer la nature et la qualité de chacun de ces migrants ;
- iii-la contamination possible de l'huile par son emballage par la mesure de la migration spécifique.

En conclusion, un bref retour sur la signification des résultats obtenus, qui se terminera par les perspectives futures qui viseront à mieux orienter les projets ultérieurs.

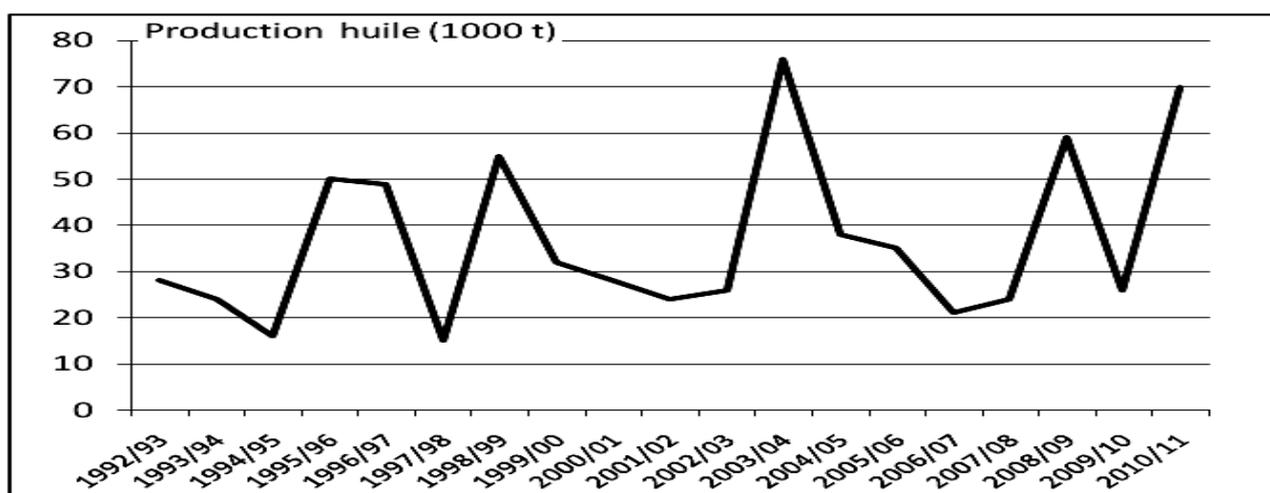
I : L'huile d'olive et le conditionnement

I. L'huile d'olive

I.1. La production d'huile d'olive en Algérie

La production oléicole est concentrée dans les pays méditerranéens à raison de 74,4% (Lees, 1998). L'Algérie fait partie des pays méditerranéens dont le climat est plus propice à la culture de l'olivier. La superficie occupée par l'olivier est de 281000 Ha, elle est de l'ordre de 50877 Ha dans la wilaya de Bejaia. La chambre d'agriculture de la wilaya (2007) compte 4364333 d'oliviers cultivés ayant un rendement annuel par arbre de 10 à 200 kg d'olives.

Depuis une décennie, des programmes de développement de l'agriculture mis au point n'ont pas fait évoluer le rendement (fig.1), ni ralentir le phénomène de l'alternance accentué par le cumul des périodes de sécheresse et de manque de maîtrise des conditions culturales, ce qui provoque une forte fluctuation.



Source : Données 2012 du ministère de l'agriculture et développement rural(MADR).

Figure 1 : Evolution de la production de l'huile d'olive en Algérie (MADR, 2012).

L'évolution de la production de l'huile d'olive s'explique essentiellement par la nature de l'olivier qui se caractérise par le phénomène d'alternance qui se traduit par 2 à 3 mauvais résultats sur cinq années de production, ainsi, l'examen de la production nationale fait apparaître une nette augmentation par rapport aux années 90, ainsi, en 2010, la production d'huile a été estimée à 28 860 Hl avec un rendement de 16,5 litres/ Q (MADR, 2012).

I.2. Dénominations et qualificatifs réglementaires

La norme algérienne **NA -1166 : 1990** en concordance technique avec la norme codex STAN 33 1981, donne la définition suivante : « L'Huile d'olive est une huile obtenue à partir du fruit d'olivier (***Olea europea***) n'ayant subi aucune manipulation ni aucun traitement non autorisé ».

The international olive oil council (IOOC, 1998) et le conseil oléicole international (COI, 2003), ont clairement précisé que l'huile d'olive ne peut subir aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration.

Certes, la variété et la région de provenance de l'olive (sol, climat....) influencent la qualité finale de l'huile d'olive vierge ; mais, l'oléiculture bénéficie d'une considération sociale et d'une considération identitaire, ainsi, le savoir faire intervient également, à chaque étape de la production que ce soit au niveau du choix de la date de la récolte et de la technologie ou des conditions d'extraction d'huile. Ainsi, les caractéristiques de constitution sont fixées de façon réglementée et sont généralement les résultats d'enquêtes faites au niveau des productions nationales et traitées à l'échelle internationale. Elles permettent de définir pour les différents constituants des fourchettes de teneurs et de composition (Barjol, 2014).

La spécification d'une huile d'olive se trouve décrite dans le journal officiel Algérien N°56 publié le 01/10/1995, elle montre les facteurs essentiels de la composition et de la qualité tels que la composition en acides gras, les indices chimiques et physiques alors que, la directive européenne (1991), décrit toutes les caractéristiques d'une l'huile d'olive vierge, en précisant, les méthodes analytiques utilisées pour l'identification des différentes catégories d'huile d'olive. Généralement, les huiles d'olives sont classées en trois catégories :

-Huile d'olive vierge propre à la consommation en l'état ;

-Huile d'olive vierge non propre à la consommation en l'état.

-Huile de grignons d'olives.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux huiles de la première catégorie. Selon le COI (2011) et le règlement CE n° 640/2008 et en fonction de l'acidité de l'huile, cette catégorie comporte:

1/ l'huile d'olive vierge extra : c'est une huile d'olive dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique est au maximum de 0,8 gramme pour 100 grammes et dont les autres caractéristiques correspondent à celles prévues pour cette catégorie.

2/ l'huile d'olive vierge : c'est une huile dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique est au maximum de 2 grammes pour 100 grammes et dont les autres caractéristiques correspondent à celles prévues pour cette catégorie.

3/ l'huile d'olive vierge courante : c'est une huile dont l'acidité libre, exprimée en acide oléique est au maximum de 3,3 grammes pour 100 grammes et dont les autres caractéristiques correspondent à celles prévues pour cette catégorie.

D'une manière générale, pour être catégorisée en huile d'olive vierge extra, une huile doit avoir non seulement une très faible acidité, mais aussi, elle ne doit présenter aucun défaut organoleptique; ces caractères assurent au consommateur l'achat d'un produit de qualité. Cependant un suivi de ces différents critères est nécessaire car une dégradation de la qualité de l'huile peut avoir de nombreuses conséquences de point de vue nutritionnel.

I.3. Caractéristiques de l'huile d'olive

Les huiles végétales sont principalement constituées de triglycérides (> 95 %), encore appelés triacylglycérols. Les acides gras constitutifs des triacylglycérols diffèrent entre eux par la longueur de la chaîne carbonée et le nombre de doubles liaisons entre deux atomes de carbone. Les huiles végétales (fig.2) se caractérisent par leur composition en ces différents acides gras (Cuvelier et Maillard, 2012).

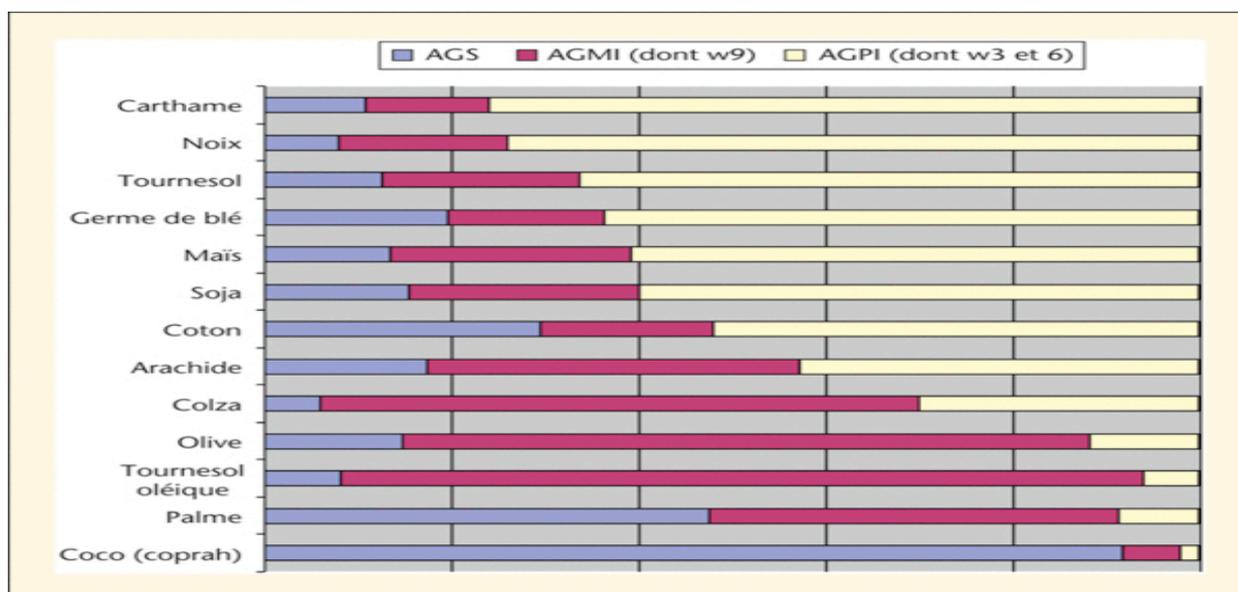


Figure 2 : Classement des huiles végétales en fonction de leur composition en acides gras (Cuvelier et Maillard, 2012).

L'huile d'olive est l'une des plus anciennes huiles végétales. Elle est extraite à partir de fruits frais, murs et de bonne qualité. Son unicité au sein des huiles alimentaires fait qu'elle peut être consommée à l'état vierge tout en conservant ses composants naturels (Kiritsakis et Dugan, 1984).

Le tableau (I) indique les valeurs de quelques caractéristiques chimiques utilisées dans la caractérisation d'une huile d'olive vierge.

Tableau I : Quelques caractéristiques analytiques de l'huile d'olive (Aparicio et Alonso, 1994)

CATEGORIES	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(7)	(6)	(7)	(8)
Extra-Virgin Olive Oil	M 1.0	M 20	M 0.3	M 0.5	m 1000	M 0.05	M 2.5	M 0.20	M 0.01
Virgin Olive Oil	M 2.0	M 20	M 0.5	M 0.5	m 1000	M 0.05	M 2.6	M 0.25	M 0.01
Olive Oil	M 1.5	M 15	M 4.5	M 0.5	m 1000	M 0.2	M 3.3	M 1.0	M 0.13

M= maximum , m= minimum , (1) acidité en acide oléique (1g/100g), (2) indice de peroxyde (meq O₂/kg) (3) trilinoléine (%) (4) cholestérol (%) (5) stérols totaux (mg/kg) (6)K232 (7)K270 (8)ΔK.

La composition glycéridique révèle une forte proportion de trioléine et la fraction stérolique est dominée par le β-sitostérol. La présence de phénols, d'alcool triterpéniques de pigments et de nombreux constituants volatils confèrent à l'huile vierge son arôme (Fidelli, 1983).

Dans une huile, l'hydrolyse des acides gras naturels libère les acides gras et l'oxydation des acides gras insaturés aboutit à la formation d'hydroperoxydes (fig.3) ; Ces derniers sont instables et peuvent réagir avec d'autres molécules pour générer de nouveaux radicaux.

L'oxydation des acides gras dépend directement de la capacité de l'oxygène à réagir avec les radicaux peroxydes. Leur dosage permet donc d'avoir un état d'avancement ou non de l'oxydation de l'huile (Gray, 1978).

Elles constituent une suite de réactions en chaîne qui aboutissent à l'accumulation d'hydroperoxydes (LOOH), elles sont fortement accélérées par une élévation de la température et la présence d'ions métalliques qui vont réagir avec des hydroperoxydes déjà présents dans l'huile pour former des radicaux initiateurs de l'oxydation (Angerosa et Giacinto, 1993).

Les nouveaux radicaux qu'ils produisent vont à leur tour alimenter l'auto-oxydation des acides gras insaturés qui sont également à l'origine de réactions de scission, de cyclisation et de polymérisation. Ces réactions, dites de terminaison, vont donner naissance à une multitude de composés, parmi lesquels des composés volatils et très odorants responsables de l'apparition de la note rance. Après, une période de latence plus ou moins longue, appelée aussi période d'induction, l'oxydation se manifeste par une réduction significative de la qualité de l'huile (Berset et Cuvelier, 1996).

Le tableau (II) présente les diverses méthodes et normes françaises, européennes, nationales ou internationales actuellement disponibles. La diversité des techniques avec leurs limites, leurs sensibilités et leurs spécificités rend difficile la comparaison des résultats (ISO 14121, 1999).

Tableau II: Méthodes d'évaluation de l'état d'oxydation des huiles (Cuvelier et Maillard, 2012).

Marqueurs d'oxydation	Méthodes
Teneur en acides gras libres	Indice d'acide par colorimétrie. (NF EN ISO 660 : 1983, NA 273 :1990)
Teneur en diènes conjugués	Mesure par spectrophotométrie UV (NF EN ISO 3656 : 1977, NA 2219 :1992)
Taux de peroxydes	Indice mesuré par iodométrie (NF EN ISO 3960 : 1977, NA 274 :1990)
Composés volatils	Mesure par chromatographie en phase gazeuse (AOCS Recommended Practice Cg 1-83, 4-94)
Rancidité	Analyse sensorielle avec juges experts (AOCS Recommended Practice Cg 2-83)

Chaque mesure apporte ainsi une information partielle sur un phénomène global, l'idéal étant d'évaluer l'état d'oxydation par plusieurs méthodes complémentaires, car l'oxydation est un phénomène évolutif, et qu'une mesure seule, à un temps donné, ne permet pas toujours de rendre compte de l'état réel d'oxydation, ni de savoir à quel stade d'avancement les réactions se situe. Il est donc intéressant d'établir les cinétiques d'évolution des marqueurs d'oxydation, ce qui permet de repérer le temps d'induction, c'est-à-dire le moment où commence à apparaître le phénomène d'oxydation, comme il est possible de mesurer sa résistance à l'oxydation en mettant en œuvre des tests accélérés (test de Schaal ou à l'étuve, le test de Swift ou AOM (Active Oxygen Method) et test de Rancimat) (Cuvelier et Maillard, 2012).

I.4. Conditionnement de l'huile d'olive

L'huile d'olive comme toute matière destinée à l'alimentation humaine exige d'être conditionnée et présentée dans des emballages adéquats afin de maintenir le plus longtemps possible son plus haut degré de qualité. De toutes les huiles végétales, l'huile d'olive revêt plusieurs caractéristiques la rendant très intéressante sur le plan nutritionnel (Visioli et *al.*, 2005):

- Sa richesse en acide oléique lui confère un rôle dans la lutte contre les maladies cardiovasculaires. Comme le montre les études sur la diète méditerranéenne, elle a un effet hypocholestérolémiant ;
- Elle gêne aussi l'agrégation plaquettaire au niveau des vaisseaux sanguins, et réduit aussi les risques de thrombose artérielle ;
- L'huile d'olive a aussi un effet bénéfique sur les fonctions digestives, notamment en régulant le transit intestinal, et en favorisant la sécrétion de la bile, de toutes les huiles, c'est la mieux absorbée par l'intestin.
- L'huile d'olive a un indiscutable intérêt dans la prévention de certaines maladies.

Pour cela, le matériau d'emballage quelque soit sa nature doit préserver la qualité de l'huile vierge non seulement sa qualité nutritionnelle mais aussi la qualité hygiénique (non-toxicité) et bien évidemment ses caractéristiques organoleptiques (Lambert, 1997).

I.5. Caractéristiques d'un emballage pour l'huile d'olive

Selon le (COI, 2003), les huiles d'olives peuvent être conditionnées conformément aux dispositions des sections appropriés des principes généraux d'hygiène alimentaire et le conditionnement (packaging) recommandés par la commission du codex alimentaires (CAC, RCP 1-1962- Rev 2, 1985). Ainsi, la conservation de l'huile d'olive dans toute son intégrité et

avec toutes ses propriétés naturelles originales est conditionnée principalement par deux caractéristiques fondamentales de l'emballage susceptibles d'interférer avec la nature du produit emballé. Il s'agit de la réactivité chimique du matériau constituant l'emballage et la migration directe de composants de l'emballage dans le produit (Ranalli, 1997; Gilbert, 1996). Ainsi, le contrôle d'alimentarité d'un matériau de conditionnement repose sur l'identification de la nature du matériau et sur les tests de migration par contact du matériau d'emballage avec l'aliment ou leur simulant (Feigenbaum, 1998).

I.6. Problèmes d'emballage alimentaire

I.6.1. Problèmes liés à la conservation de l'huile d'olive

Le rôle d'un emballage pour le conditionnement de l'huile d'olive est d'assurer une meilleure conservation de sa qualité et de sa pureté, et d'offrir une parfaite garantie d'innocuité pour le consommateur. Les huiles n'étaient pas systématiquement stockées à basse température, il est souhaitable que leur emballage soit opaque à la lumière visible et aux ultraviolettes, car le rayonnement UV est un catalyseur d'oxydation très puissant (Calligaris, 2006).

Il est bien connu, que le contact d'une huile avec l'oxygène de l'air est, comme pour de nombreux produits alimentaires, un facteur de dépréciation. Les quantités d'oxygène dissous ne dépassent pas quelques milligrammes par litre, mais elles entraînent dans l'huile des transformations profondes.

La solubilité de l'oxygène est proportionnelle à la température et varie avec la nature de l'huile qui diffèrent selon le degré d'insaturation des acides gras constitutifs, à la température de 12 °C, la saturation est obtenue avec 6,5 mg par litre (Lees, 1998).

Il est également intéressant de souligner qu'après le remplissage d'une bouteille, la partie du goulot occupée par le liquide contient un mélange d'air ; de toute façon, la pression régnant dans la bouteille est la pression atmosphérique. Cette pression reste la même après le capsulage. Il est démontré que l'absorption d'oxygène pendant le remplissage ne dépasse pas 0,5 à 1,5mg par litre, alors que l'emprisonnement de l'air compris entre le bouchon et le liquide conduit à une dissolution de 4 mg d'oxygène environ (Lees, 1998).

Les recommandations du Conseil Oléicole Internationale sont spécifiées, en précisant les exigences à respecter dans le conditionnement et les directives applicables dans l'étiquetage et la commercialisation internationale de l'huile d'olive.

En ce qui concerne la forme d'emballage et le volume de remplissage, il doit être de moins 90 %. Ceci veut dire que dans le récipient le volume occupé par le contenu ne doit en aucun cas être inférieur à 90 % de la capacité du récipient, sauf dans le cas des récipients en fer blanc d'une capacité égale ou inférieure à un litre dans lesquels le volume occupé par le contenu ne doit en aucun cas être inférieur à 80% de la capacité du récipient (COI /T-15/ NC n° 2, 1996).

I.6.2. Problème liés au conditionnement de l'huile d'olive

Le conditionnement d'huile d'olive peut se faire dans des futs métalliques dont les parois intérieures doivent être recouvertes d'une vernie adéquate et/ou des bouteilles en verre teinté ou en matériaux macromoléculaire. En général, le stockage en masse de l'huile d'olive est effectué dans des tanks en acier inoxydable, et le conditionnement de l'huile destinée à la mise sur le marché emploie le plus souvent des bouteilles en verre et des boîtes métalliques en fer blanc.

-**Le fer blanc** est constitué par une famille d'acier doux recouvert sur les deux faces par une couche d'étain. L'étain de fer blanc a pour fonction essentielle d'assurer la protection du fer, qui lui apporte la solidité mécanique de la boîte; malheureusement au fil des années l'étain s'est peu à peu raréfié, ce qui a provoqué une augmentation de son prix.

-**Le verre** est un silicate complexe, ses qualités intrinsèques en font que c'est un matériau de choix pour la protection des aliments. A température ordinaire, le verre est pratiquement inerte vis-à-vis de la denrée alimentaire aqueuse ou lipidique. Etant transparent, il produit un effet psychologique positif sur le consommateur. Mais, le verre est fragile, lourd, couteux et laisse traverser la lumière. Il peut toutefois être coloré pour apporter ainsi une protection contre les rayons UV, mais en contre partie, la couleur de l'huile ne pourra plus être appréciée par l'acheteur.

-**Matériaux macromoléculaires** : ce sont les matières plastiques, même si, les bouteilles en matières plastiques sont économiques, légères, incassables et laissent au consommateur la possibilité de voir le produit avant l'achat (selon le matériau utilisé) ; sont peu employées dans le conditionnement de l'huile d'olive ; mais utilisées dans certains pays (exemple : le polyéthylène). Jusqu'à l'introduction des matières plastiques, les récipients en verre et en fer blanc, qui représentaient la grande majorité des emballages utilisés, ne posaient pas de problèmes particuliers, en ce qui concerne la perméabilité, du fait qu'il se composaient de matières premières imperméables aux gaz, aux vapeurs et aux liquides les plus courants.

Au contraire, les récipients en matière plastique obligèrent à faire une distinction entre les différents liquides et même entre les différentes catégories variétales de mêmes liquides, aux fins de la conservation. Car tous dénotent une perméabilité plus au moins accentuée aux gaz et aux vapeurs, dépendant de la structure chimique de la matière plastique employée.

Plusieurs recherches sont menées dans le but de déterminer le meilleur conditionnement pour une conservation optimale de l'huile d'olive vierge. Les résultats des essais publiés sont difficilement comparables et parfois contradictoires. Toutefois, Ben Tekaya et *al.* (2007), ont montré, en réponse aux exigences normatives internationales, qu'il serait possible d'utiliser des bouteilles plastiques en polyéthylène à haute densité et le polyéthylène téréphtalique, mais la stabilité de l'huile s'en trouve toujours affectée, en revanche les résultats de Mèndez et *al.* (2007) mettent en évidence l'inadéquation qualitative de l'utilisation du plastique transparent pour la conservation de l'huile d'olive vierge.

I.6.3. Problèmes posés par l'utilisation des emballages plastiques

Il existe une grande variété de matériaux plastiques mais leur adaptation pour le conditionnement des huiles alimentaires ou les corps gras en général, nécessite une étude sérieuse, car les matières plastiques à la différence d'autres matériaux peuvent contenir deux groupes de produits de nature non-polymère (Bost, 1985): les additifs intentionnels ou adjuvants qui servent à améliorer les propriétés (physiques, chimiques et mécaniques) du plastique et des additifs non intentionnels comme les impuretés des produits de base, les résidus de polymérisation et leurs dérivés. La migration de ces substances est possible dans l'aliment gras. Les additifs sont répartis entre les deux phases de l'emballage: le milieu liquide pénétrant dans la paroi et celui au contact de la paroi d'emballage (Laurence et *al.*, 1988 ; Lox, 1989 ; Minoux, 1983, Feigenbaum, 1998).

Par ailleurs, il est bien connu que les polymères plastiques peuvent être dégradés et/ou vieillir pendant leur mise en œuvre et même pendant l'utilisation, la présence ou absence de ces phénomènes de dégradation est lié au type du polymère plastique et de la quantité des catalyseurs employés durant leur mise en œuvre (Mercier et Maréchal, 1993).

L'acétaldéhyde est l'un des produits principal de la dégradation du PET, le problème majeur de ce contaminant est qu'il peut migrer dans l'aliment en contact (Maria Teresa et *al.*, 1999 ; Mutsuga et *al.*, 2005). L'exposition du PET à des températures plus au moins élevées, a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation responsables respectivement de la rupture des chaînes macromoléculaires ainsi que du réarrangement

structural. Un choc thermique trop important peut générer des dilatations différentielles liées à des gradients de température dans l'épaisseur du polymère (Bach Campa, 2011).

Ce phénomène de dégradation est très complexe et il peut être influencé par d'autres facteurs climatiques dont les plus importants, selon la norme NF T 51-161, sont cités dans le tableau (III), Certains de ces facteurs agissent en synergie, ce qui conduit à de grandes difficultés d'analyse.

Tableau III : Différents facteurs climatiques influençant la dégradation du matériau plastique (NF T 51-161, 1990).

Facteur influant	Phénomène
• Lumière solaire (UV)	Photo dégradation
• Température/oxygène	Thermo-oxydation, migration, d'adjuvants
• Humidité	Hydrolyse, gonflements différentiels
• Variation de température	Dilatation différentielle

Un matériau plastique exposé à l'air et à la lumière solaire peut être aussi sujet au vieillissement photochimique. En effet, par sa structure aromatique le PET absorbe dans une longueur d'onde λ située à l'extrême limite de l'UV solaire ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 330 \text{ nm}$). L'effet direct de cette absorption est la modification physique et chimique du polymère tout en influant sur la stabilité du liquide en contact.

La photo-dégradation (fig.5) est un phénomène relativement complexe, il dépend de la nature du polymère, de la présence d'impuretés absorbantes, de la nature de l'atmosphère environnante et de la possibilité de diffusion dans le matériau (Verdu, 1984).

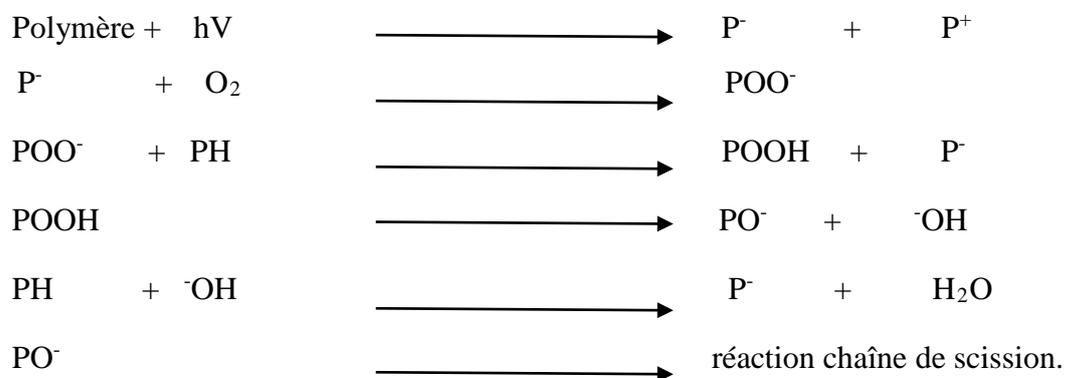


Figure 5 : Mécanisme de dégradation d'un polymère plastique (Sheikh et Akhavan, 2006).

En résumé, le vieillissement et ou la dégradation des polymères plastiques est inséparable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. Il intervient essentiellement au niveau de l'altération des propriétés des matériaux plastiques par modification de leur structure et diminution de leur masse moléculaire avec une production de substances de faibles masses moléculaires qui, en diffusant hors des polymères, entraînent des modifications de leur aspect et limitent leur utilisation dans les domaines de l'alimentation et de la santé (Hamou et *al.*, 2004).

La caractérisation des polymères plastiques vieillit peut se faire par des essais mécaniques tels que l'essai de traction et la résistance au choc, par la microscopie optique en lumière polarisée (POM), la microscopie de force atomique (AFM) et la microscopie à balayage. La spectroscopie infrarouge est aussi l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse des polymères. Cette méthode d'analyse permet de donner des informations sur la structure des molécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que les transformations qui se manifestent dans la structure des chaînes.

Le comportement thermique au cours du vieillissement du polymère et les propriétés de relaxation peuvent être étudiées par :

- la diffraction des rayons X,
- l'analyse mécanique dynamique (DMTA),
- l'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC).

I.7. Evaluation du risque des emballages plastiques lié la contamination chimique

Pour assurer la sécurité sanitaire du consommateur face à l'alimentation d'aujourd'hui, il ne faut pas exclure la présence de tout résidu dans les denrées alimentaires. En effet, l'analyse du risque dépend des données toxicologiques qui permettent de classer un produit alimentaire ou un matériau de conditionnement en fonction des doses limites de diverses substances. Ces doses limites ont été fixées afin d'éviter tout risque, sachant qu'en général, les risques (liées) résultants d'une contamination bactériologique semblent mieux maîtrisés que ceux qui proviennent d'une contamination chimique (Hotchkiss, 1997). Un examen plus approfondi du problème mène cependant à poser deux questions (Prevot, 1985) :

-Est-ce possible ?

-Est-ce toujours souhaitable ?

I.7.1. Résidu

I.7.1.1. Définition du résidu

Selon l’OMS, un résidu est une "substance chimique quelconque qui persiste dans un milieu donné après qu’elle-même ou d’autres composés leur donnant naissance aient été introduits volontairement ou non dans le milieu et dont la présence est de ce fait qualitativement ou quantitativement anormale".

La notion de persistance est fondamentale car cela suppose que dans un premier temps il y ait apport d’une substance exogène dans le milieu et qui dans deuxième temps, il persiste des traces de cette opération sous forme de résidu au moment de l’analyse de la denrée. Selon le stade auquel s’effectue l’analyse, le résidu peut être différent aussi bien quant à sa qualité qu’à sa quantité, puisque des transformations peuvent survenir dans le milieu.

Lorsque, la substance a été introduite volontairement dans le milieu, on parle de « résidu intentionnel », dans le cas contraire lorsqu’il s’agit d’une contamination fortuite on parle de « résidu accidentel ».

La présence d’un résidu dans un milieu est considérée comme anormale soit parce que la substance n’entre pas dans la composition habituelle du milieu soit parce qu’elle s’y trouve à un taux supérieur aux valeurs considérées comme normale ou physiologique, par ailleurs, un résidu n’est pas systématiquement toxique, cela dépend de sa nature et de sa concentration dans le milieu. Deux notions doivent être donc bien distinguées celle se « résidu toxique » ou susceptible de l’être » (Milhaud, 1978).

I.7.1.2 Evaluation de la toxicité des résidus

La protection efficace et rationnelle du consommateur nécessite le calcul des « tolérances » ou des « limites maximales de résidu » ou « limite de résidu d’origine étrangère » qu’il est possible d’accorder pour tous les résidus qui peuvent se trouver dans les denrées alimentaires.

Dans le domaine des matériaux en contact des aliments, un concept de TTC « Thershold of Toxicological Concern » a été développé par FDA en 1995 et il a été introduit en France en 1997 (Barlow, 2005).

I.7.2. Seuil du risque toxicologique ou TTC « Thershold Of Toxicoloqical Concern »

I.7.2.1 Concept du TTC

Le concept du TTC« threshold of toxicological concern » ou seuil du risque toxicologique, se base sur la détermination d’un risque acceptable déterminé à partir de données existantes et non sur la base de données propres à la molécule considérée.

Cette approche a reçu le nom de méthode probabiliste : dans la mesure où elle fait appel à une fréquence de risque acceptée avec une probabilité déterminée à partir le plus souvent d'une représentation logarithmique de la répartition des doses conduisant à un effet identifié. Une partie importante de la réflexion consiste à passer d'un effet identifié à la somme des effets toxiques connus à ce jour, et donc de passer d'un seuil pour un seul effet à un seuil de référence toxicologique qui sera assimilé ensuite à un seuil réglementaire (threshold of regulation) (Bayer, 1997). Durant les années 1997-2000, un large effort a été mis en œuvre tout en sachant que la notion de TTC ne pouvait être appliquée pour les 3000 substances utilisées dans les emballages.

I.7.2.2 Evaluation du risque des matériaux destinés au contact alimentaire

Il apparaît fortement improbable que les constituants d'un emballage puissent déclencher un effet toxique aigu. Seuls sont à craindre et donc à rechercher les effets relatifs à une toxicité subaiguë ou chronique.

Dans l'approche recommandée dans les lignes directrices de l'union européenne, le rejet implicite de toute toxicité aiguë a été accepté. Des doses limites de diverses substances ont été fixées afin d'éviter tout risque. De ce fait, la valeur du niveau d'exposition peut conduire à des dossiers toxicologiques d'ampleur variable (Muncke, 2009). Le niveau d'exposition théorique est calculé sur la base des études de migration et du facteur de consommation sachant qu'à ce jour, le facteur de consommation admis est de 0,8 pour les aliments aqueux et 0,2 pour les aliments gras). Il est exprimé par une équation:

$$\text{NET (ug/jour)} = 0,8 [(\text{SMA} + \text{SMB} + \text{SMC}) \times 0,33] + 0,2 \text{ SMD}.$$

Où:

- SMA : migration spécifique dans l'eau (ug/Kg aliment) ;
- SMB : migration spécifique dans un simulant acide (ug/Kg aliment) ;
- SMC : migration spécifique dans un simulant alcoolique (ug/Kg aliment) ;
- SMD : migration spécifique dans l'huile d'olive (ug/Kg aliment).

Cette équation peut être transformée en: $\text{NET (ug/jour)} = 0,8 [(\text{SMB} + \text{SMC}) \times 0,5] + 0,2 \text{ SMD}$, en se référant aux dernières modifications des protocoles de migration de l'union européenne (Manfied et Nicole, 2001).

La pression actuelle sur les aspects de sécurité alimentaire et la nécessité encore plus forte aujourd'hui de gérer tous les risques et disposer un système d'évaluation toxicologique permettant de hiérarchiser les demandes d'études scientifiques en fonction de l'exposition prévisible. Le concept de TTC est à la frontière de l'évaluation du risque et de la gestion du risque (Barlow, 2005).

En conclusion, la gestion du risque liée à la contamination chimique des matériaux d'emballages alimentaires est un processus consistant à mettre en balance les différentes exigences légales possibles, compte tenu des résultats de l'évaluation des risques et de mettre en œuvre des mesures de contrôle appropriées, y compris des mesures réglementaires (Hotchkiss ,1997; Muncke, 2009 ; Feigenbaum et Barthelemy, 2006).

II : La matière plastique et le polyéthylène téréphtalate

II.1. Généralités sur la matière plastique

La matière plastique : « est une matière qui contient comme ingrédient essentiel, un haut polymère. » (ISO-472, 1999). Les polymères (ou macromolécules pour les chimistes) sont constitués d'une répétition de motifs constitutifs : le squelette du polymère est stabilisé par des liaisons chimiques, lesquelles se rompent si on chauffe d'où l'appellation thermoplastiques, chaque extrémité de chaîne comporte un défaut, et donc un site de dégradation possible (Raymond, 1996).

Le mot plastique signifie modelage des composés macromoléculaires organiques par polymérisation, polycondensation, polyaddition ou autre procédé similaire à partir de molécules de poids moléculaires inférieurs ou par modifications chimiques de macromolécules naturelles (Mercier et Maréchal, 1993).

Dans la pratique, il est habituel de subdiviser les matières plastiques en deux grandes classes selon leur comportement sous l'action de la chaleur et la pression, mais l'on distingue communément les polymères par leurs propriétés techniques : les thermoplastiques et les thermodurcissables (Trotignant, 1982).

- **Les thermoplastiques**

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires et résultent de la polymérisation des monomères. La polymérisation se fait par ouverture de la double liaison sous l'action combinée de pression et de chaleur en présence d'un catalyseur et juxtaposition des monomères par les liaisons ainsi libérées. Les chaînes macromoléculaires ainsi obtenues acquièrent une certaine mobilité et peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres

- **Les thermodurcissables**

Les thermodurcissables sont des produits de polycondensation. C'est-à-dire résultant d'une réaction de combinaison entre deux molécules différentes avec élimination des résidus de réaction. Cette réaction est exothermique et conduit à des chaînes tridimensionnelles qui s'opposent à toute mobilité thermique. C'est cette constitution irréversible en réseau qui confère aux résines thermodurcissables leurs caractéristiques particulières de tenue à la chaleur (Raymond, 1996).

II.2. Formulation de la matière plastique

Les polymères ne sont jamais utilisés seuls, ils sont formulés par une série d'additifs et d'adjuvants. L'incorporation d'adjuvants (faible dose sans influence sur les propriétés finales) et additifs (doses plus élevées pouvant modifier les caractéristiques depuis la mise en œuvre jusqu'à la fin de l'utilisation de l'emballage) est généralement opérée par malaxage avec le polymère brut. Dans le cas des polymères préparés en solution, les mélanges sont réalisés à l'état liquide, quant aux poudres, elles sont souvent mélangés en l'état puis extrudés sous forme de granulés (Zimmermann et Kim, 1980).

Ces substances peuvent être des chaînes courtes de polymères, des oligomères ou de petites molécules, nous pouvons citer les stabilisants et les auxiliaires technologiques.

II.2.1. Les stabilisants

L'instabilité des polymères se manifeste sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machine de transformation ou dans les conditions d'utilisation. Comme il est impossible de prévoir les actes initiateurs de la dégradation, des stabilisants sont incorporés à la résine de base. Ce sont des produits destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération de la structure pendant la mise en œuvre ou l'usage du matériau plastique. Il existe deux principaux types de stabilisants :

1/-Les antioxydants : les antioxydants sont utilisés pour protéger les polymères contre l'oxydation au cours de la transformation et de l'utilisation. Ils sont ajoutés jusqu'à une quantité de 2 % en masse avant la mise en œuvre du polymère.

2/-Les anti-lumières : ce sont des stabilisants UV, leur mécanisme de protection est basé sur l'absorption de la lumière à la place du polymère. Les stabilisants UV les plus communs sont les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxyphénylbenzotriazoles et des composés organiques à base de nickel et des amines (Bach Campa, 2011).

Selon la liste positive du règlement N° 10/2011, des nanoparticules à base de titane sont employés comme stabilisant UV des bouteilles en PET destinées au conditionnement de l'eau.

II.2.2. Les auxiliaires technologiques : ces composés sont ajoutés pour améliorer ou modifier les propriétés des polymères comme la stabilité, la souplesse, la teinte, etc., ils peuvent être classés selon leur mode d'action (Manas et *al.*, 1987) :

- les modificateurs de propriétés de surface (antistatiques, lubrifiants....);
- les modificateurs de propriétés mécaniques (charges, antichocs,);
- les colorants et pigments : la phtalocyanine de cuivre est un pigment utilisé pour donner une coloration bleue aux matières plastiques.

D'autres additifs peuvent être utilisés comme :

- Agents auto-extinguibles (ou flamme-retardant) : des phosphogènes.
- Fibres de verre : elles sont de haute performance, mais lourdes. Elles résistent très bien en compression. L'avantage de la fibre de verre est de créer des liaisons entre les fibres de verre et la matrice polymère.

II.3. Le matériau poly (éthylène téréphtalate)

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère thermoplastique aromatique linéaire appartenant à la famille des polyesters, considéré comme un excellent matériau pour de nombreuses applications. Il est très utilisé pour le conditionnement de l'eau minérale, des jus de fruits, des huiles comestibles, des sauces, des mayonnaises, des ketchups et des boissons gazeuses, il peut être aussi utilisé pour le chauffage au microonde (Ashby, 1988).

Ce polyester peut être produit par différentes voies de synthèse dont l'unité de répétition de base, le plus utilisé en industrie alimentaire, est le diacide (1,4 benzène acide dicarboxylique), comme, il existe d'autres unités de base, à savoir :

- ✓ Diméthyle-1,4-benzènedicarboxylate-diméthyle téréphtalate-.
- ✓ Ethane-1,2-diol-monoéthylène glycol.

II.3.1. Synthèse du PET

Le polyéthylène téréphtalate est obtenu par la polycondensation du monomère bis β -hydroxyéthyl-téréphtalate (BHET) (fig.6), lui-même obtenu soit par transestérification catalytique du diméthyle téréphtalate (DMT) et de l'éthylène glycol (EG) ou par une estérification directe de l'acide téréphtalique (TPA) et de l'éthylène glycol. Ensuite, la deuxième étape consiste en une polycondensation du produit intermédiaire (BHET) produisant un excès d'éthylène glycol qui est éliminé sous vide. Le schéma réactionnel suivant montre les étapes de synthèse du PET au moyen de ces deux procédés.

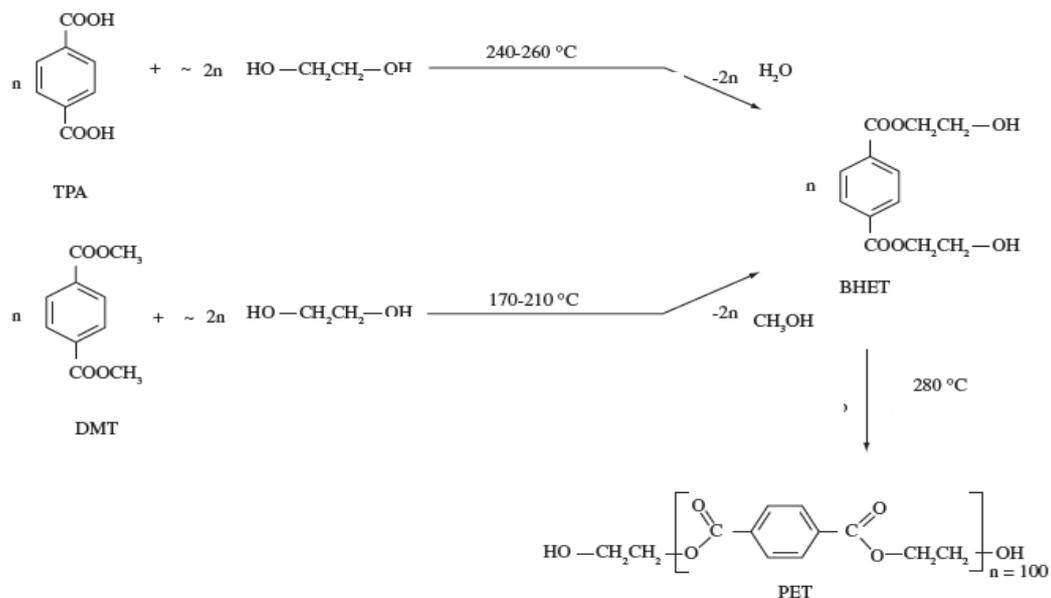


Figure 6 : Méthode de synthèse du PET (Bach Campa, 2013)

La réaction est accélérée par l'addition de catalyseurs organométalliques. Les catalyseurs à base d'antimoine généralement sous forme d'oxydes et/ou d'acétates sont les plus utilisés. La résine du PET peut contenir entre 100 à 300 mg/Kg de trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) (Bach et *al.*, 2011). D'autres catalyseurs de polycondensation à base de germanium, titane, aluminium et des zéolites existent mais beaucoup moins employés (ILSI, 2000).

Durant la synthèse du PET des comonomères tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, l'acide isophtalique, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, l'acide dicarboxylique naphthalène et cyclohexanediméthanol sont ajoutés pour donner certaines propriétés aux bouteilles en PET, notamment celles employées pour le conditionnement des eaux gazeuses. Le rôle de ces substances est d'apporter de la flexibilité durant la fabrication de la préforme et le soufflage des bouteilles.

II.3.2. Mise en forme des bouteilles en PET

La fabrication des bouteilles en PET consiste en trois étapes : l'extrusion à partir des granulés, le moulage de la matière fondue pour obtenir la préforme et le soufflage de celle-ci. Ces procédés peuvent être réalisés simultanément ou bien séparément. Les granulés sont amenés à la température de fusion dans une extrudeuse où la vis de plastification est généralement animée d'un mouvement de rotation (50 à 150 tours/min) permettant le malaxage et le transfert de matière fondue vers la buse d'injection suivie par son moulage pour obtenir la préforme.

Dans cette étape, le polymère est soumis à des températures supérieures à 280 °C, ce qui est susceptible d'entraîner une dégradation thermique du PET et générer de l'acétaldéhyde et l'éthylène glycol. Le soufflage de cette préforme à des températures comprises entre 110-125 °C permet de mettre en forme la bouteille (voir annexe I).

C'est le moule qui donne la géométrie finale propre à la bouteille recherchée. Ce procédé a pour intérêt le découpage parfait entre la fabrication de la préforme et son utilisation pour la fabrication des corps creux (Trotignant et *al.*, 1996).

II.3.3. Principales propriétés d'une bouteille

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

- ✓ ses propriétés mécaniques : sa résistance au choc et à l'éclatement ;
- ✓ ses propriétés optiques : notamment sa transparence et sa brillance ;
- ✓ ses propriétés barrières : par exemple la perméabilité aux gaz. Cette propriété est cruciale pour le conditionnement de certains liquides alimentaires.

Le PET est connu par ses propriétés mécaniques et barrières intéressantes, mais ces propriétés sont difficiles à définir car elles sont étroitement liées aux conditions de mise en forme de la bouteille. Les propriétés mécaniques d'une bouteille sont affectées par la distribution de la matière, elles sont définies essentiellement par la mesure de son épaisseur. Il est souhaitable que l'épaisseur du corps de la bouteille soit le plus uniforme possible afin d'assurer une bonne rigidité de la structure (Dorlyl, 1993).

Le PET est un matériau faiblement perméable aux gaz notamment à l'oxygène. La perméabilité aux gaz (en particulier, O₂ et CO₂) est directement dépendante de l'organisation macromoléculaire de la chaîne polymérique résultante du soufflage des bouteilles (voir annexe II), cependant une sélection d'une température optimale pour le soufflage des bouteilles est essentielle pour atteindre des bonnes propriétés barrières (Nait Ali, 2008).

II.3.4. Mécanisme de dégradation du PET

La mise en température du PET favorise la dégradation en plus la présence d'eau dans le matériau ou de l'oxygène dans l'extrudeuse, les molécules se dégradent plus rapidement par dégradation hydrolytique et thermo-oxydative respectivement. A ces réactions de dégradation viennent s'ajouter des décompositions par hydrolyse ou par oxydation dans l'air.

II.3.4.1. Décomposition thermique

Le PET possède une bonne tenue thermique ($< 150^{\circ}\text{C}$), cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations par scission de chaîne augmentent rapidement et suivent le schéma réactionnel suivant:

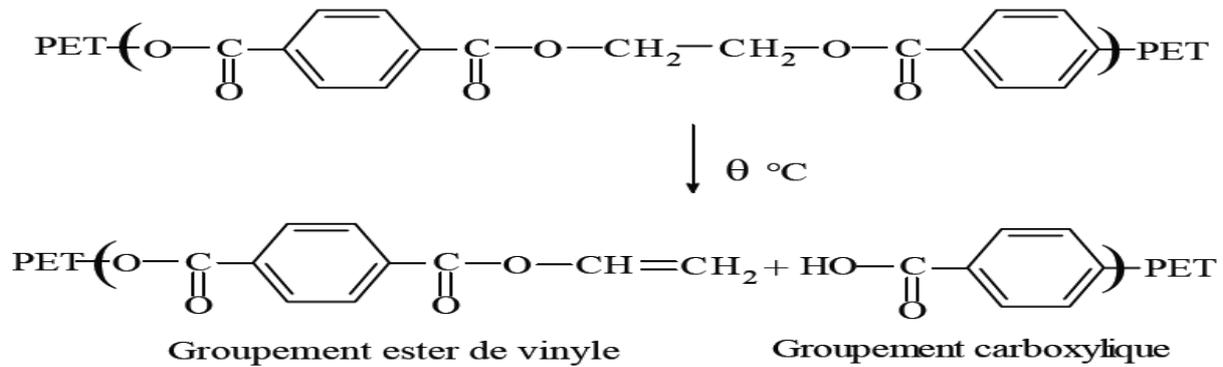


Figure 7 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne (Pennarun, 2001).

Au cours de cette dégradation, il y a une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters, qui a pour conséquences de former des fins de chaînes vinyle-esters et acides carboxyliques. La cause principale de cette dégradation est le contact du polymère avec l'oxygène combiné à la température, elle est caractérisée donc par la formation d'un intermédiaire cyclique puis par un transfert d'hydrogène provoquant la scission de la chaîne, la présence de catalyseurs métalliques favorise cette réaction catalytique.

La formation de fin de chaînes vinyliques peut réagir avec une fin de chaîne alcoolique pour former des aldéhydes (l'acétaldéhyde et formaldéhyde) selon le mécanisme réactionnel suivant :

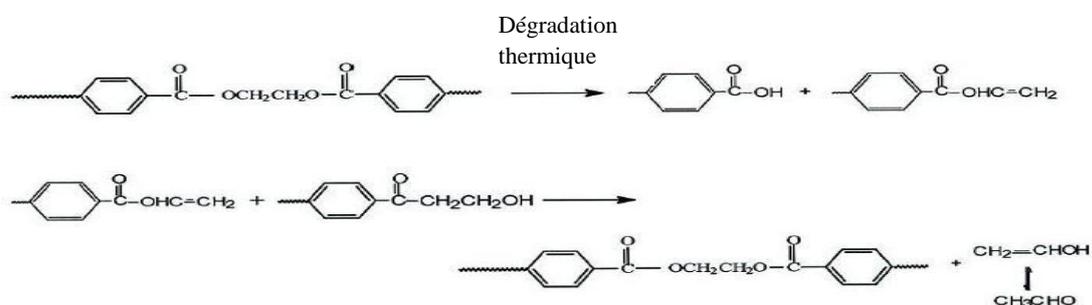


Figure 8 : Réaction de formation de l'acétaldéhyde (Bach Campa, 2011).

Ces aldéhydes sont aussi les principaux produits de dégradation du polymère à la température de mise en œuvre (250-300) °C. L'acétaldéhyde exposé à l'air est instable et conduit par oxydation ou par polymérisation à des sous produits tels que l'acide acétique (Komolprasert et *al.*, 2001).

Le formaldéhyde est un autre composé volatil résultant de la décomposition thermique et thermo-oxydative du PET. Il y a également formation de fins de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorise les réactions d'hydrolyse (Maria Teresa et *al.*, 1999 ; Ewender, 2003 ; Mutsuga, 2006).

II.3.4.2. Décomposition par hydrolyse

L'hydrolyse du PET est un processus réversible qui consiste en une coupure des liaisons esters de la chaîne du polymère en présence d'une molécule d'eau. Chaque scission de la chaîne entraîne la formation des groupements terminaux d'acide carboxyliques et hydroxyles (fig. 9).

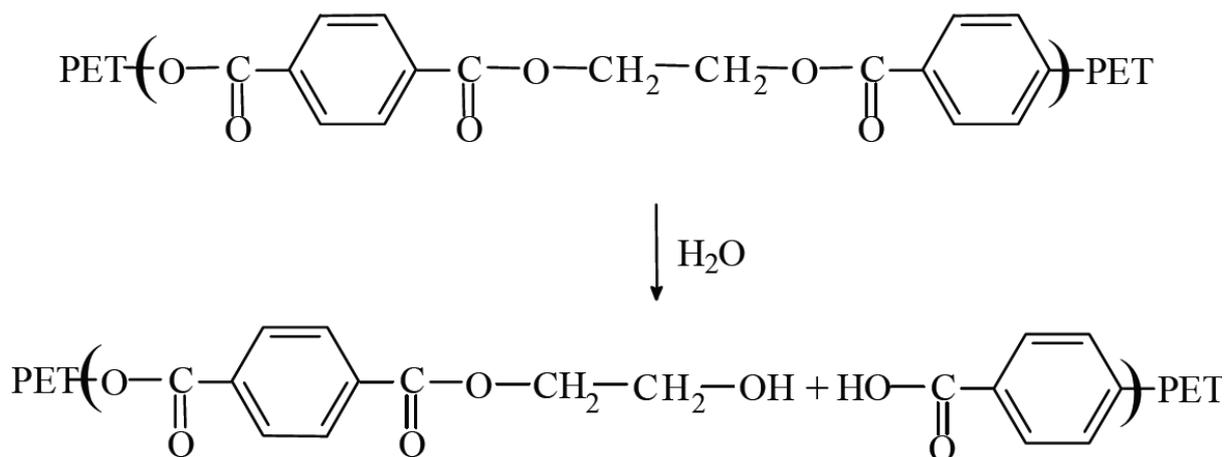


Figure 9 : Dégradation du PET par hydrolyse (Nait-Ali, 2008).

Cette réaction (hydrolyse/ polycondensation) est auto-catalysée par la formation d'extrémités de chaînes acides carboxyliques, en effet, l'étude de la sensibilité hydrolytique du matériau peut être suivie par le dosage des fins de chaînes acides carboxyliques.

II.3.4.3. Décomposition par oxydation

Le mécanisme d'oxydation d'un polymère est schématisé dans la figure suivante :

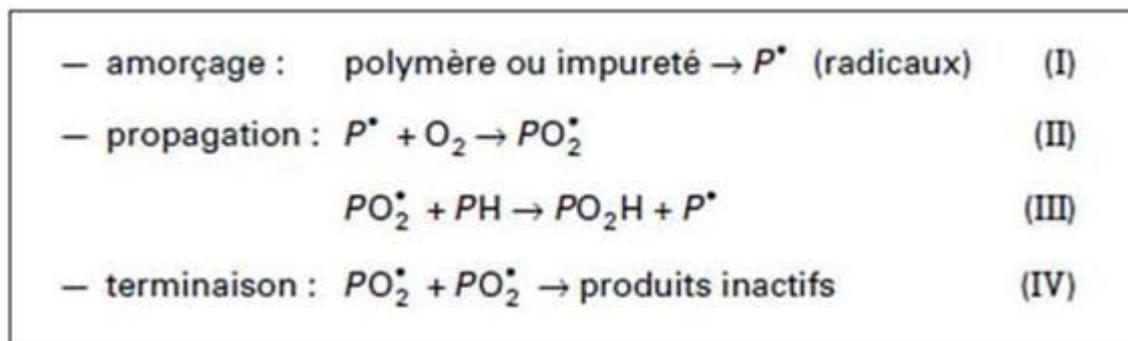


Figure 10 : Schéma général des mécanismes de dégradation par oxydation (Verdu, 1984).

Ce processus comprend les étapes suivantes :

- (I) Formation des radicaux libres par la scission de la chaîne moléculaire.
- (II) Transformation des radicaux primaires en radicaux peroxyde en présence d'oxygène.
- (III) Arrangement d'un atome d'hydrogène sur le polymère pour former de groupements hydroperoxydes thermiquement instables.
- (IV) Formation des produits inactifs qui est liée à la stabilité des hydroperoxydes et la vitesse de décomposition.

Dans le cas des bouteilles en PET, l'étape d'amorçage peut être activée thermiquement par rupture des liaisons les plus faibles du polymère, c'est le phénomène thermo-oxydative (fig. 11).

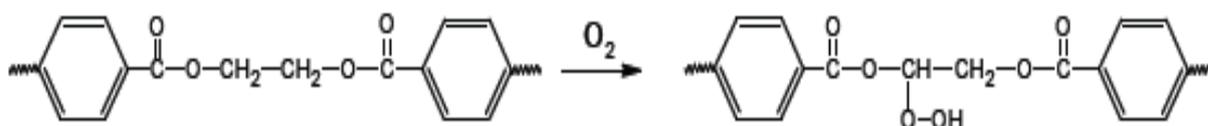


Figure 11 : Dégradation thermo-oxydative du PET (Nait-Ali, 2008).

Le mécanisme de thermo-oxydation du PET a été décrit comme un processus généré au niveau des méthylènes de la chaîne du polymère des groupements hydroperoxydes pouvant causer la détérioration irréversible du matériau polymère. Ces détériorations ont un impact direct sur les propriétés mécaniques du matériau, en plus, la thermo-oxydation peut produire de substances chromophores qui donnent une couleur jaunâtre au PET non souhaité pour les emballages destinés au conditionnement de l'eau par exemple (Bach Campa, 2011).

Toutes ces réactions de synthèse et de dégradation sont donc susceptibles de créer dans le matériau des résidus chimiques de tailles diverses et qui pourront migrer dans l'aliment et poser des problèmes sanitaires chez le consommateur (Zeddami et Belhaneche-Bensemra, 2010).

II.3.5. Utilisation sécuritaire de l'emballage en PET

L'International Life Sciences Institute (ILSI) a examiné en détail les aspects scientifiques et technologiques du PET, notamment les aspects liés à la nutrition, à la sécurité alimentaire, à la toxicologie et à l'évaluation des risques.

Dans un rapport sur le PET ayant trait aux applications comme emballage alimentaire publié en juillet 2000, l'ILSI résume la plus grande partie des données des tests qui ont démontré la sécurité des résines et des composés de PET utilisés comme emballage des aliments et des boissons : « Le PET lui-même est biologiquement inerte s'il est ingéré, est sécuritaire pour la peau lors de la manutention et ne représente pas un danger s'il est inhalé. On n'a découvert aucune preuve de toxicité lors d'études d'alimentation sur des animaux. » (ILSI, 2000).

Merski et *al.* (2008) ont vérifié cette toxicité sur des rats ayant reçu une quantité de 0,5%, 2,5% et 5% sur une période de 13 semaines, ainsi, aucun changement dans leur comportement n'a été observé.

L'ILSI conclut aussi que: « les niveaux de migrants potentiellement présents dans les boissons emballés dans des bouteilles en PET se situent sous les limites d'extraction internationales applicables. Par conséquent, il est démontré et considéré que l'utilisation par les consommateurs du polymère PET dans les emballages pour aliments est sécuritaire » (ILSI, 2000).

Des études similaires effectuées avec des monomères et des intermédiaires typiques de PET indiquent aussi que ces matériaux sont essentiellement non toxiques et ne représentent pas une menace pour la santé humaine (Severin et *al.*, 2011).

Il est important de souligner que la chimie des composés utilisés dans la fabrication du PET ne présente aucun signe d'activité oestrogénique. Il y a une accumulation significative de preuves qui démontrent que l'utilisation du PET ne constitue pas une préoccupation et qu'elle demeure parfaitement sécuritaire.

Tout de même, impérativement, tout industriel de la chaîne alimentaire et notamment les fabricants d'emballages doivent maîtriser les risques chimiques sur leur site de production en se référant à la norme NF ISO-2469 publiée en juillet 2006. Cette norme prescrit les exigences relatives à l'hygiène applicable à la formulation, à la fabrication, à l'utilisation et à la manutention des produits à risque qui au cours de fabrication et de traitement peuvent être en contact occasionnel avec des produits et des emballages utilisés dans l'industrie alimentaire.

III : Les interactions contenant /contenu dans les emballages alimentaires

III.1. Les principaux types d'interactions contenants/contenus

A première vue, la multiplicité des polymères et des additifs utilisables pour l'emballage semble rendre les interactions inévitables. Ainsi, la mise en contact d'un contenu (denrée alimentaire) et un contenant (emballage) dans des conditions définies de temps, de températures, de surface relative, entraîne presque inéluctablement une éventualité de migration réciproque, c'est-à-dire passage de substance d'un milieu à un autre. Le contact des denrées alimentaires avec les matières plastiques ne se limite pas à l'emballage conditionnée tel qu'il est offert sur le marché. Il faut considérer également les différents stades : de la préparation, la production, le stockage, le transport et de la distribution à la commercialisation (Minoux, 1983; Lox, 1989).

L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques (Feigenbaum et Barthelemy, 2006 ; Bach Campa, 2011).

La possibilité d'échange due à une interaction entre le matériau et la denrée alimentaire est illustrée dans la figure (12).



Figure 12 : Transferts de matières emballage/aliment (Feigenbaum et *al.*, 1995).

La possibilité d'échange due à une interaction entre le matériau (bouteille) et un liquide alimentaire peut conduire à une véritable contamination chimique, car les matières plastiques peuvent contenir deux groupes de produits (additifs intentionnel et non intentionnel) de nature non polymère (Hotchkiss, 1997; Welle et Franz, 2012).

Les principaux types d'interactions contenant/ contenu sont :

- ✓ La migration de substances (appelées migrants) présentes dans le matériau d'emballage vers l'aliment (Deplet, 1989).
- ✓ La perméation des substances d'un côté à un autre de parois de l'emballage (constituants d'encres, de colles....) (Castle et *al.*, 1989).
- ✓ L'adsorption des constituants de l'aliment vers l'emballage par exemple des arômes.

Ces phénomènes peuvent se dérouler séparément ou simultanément et une importance particulière doit être accordée à l'étude de la migration car elle peut induire des problèmes de toxicité mais également des odeurs indésirables (Lox, 1989).

Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, l'adsorption et la migration.

III.1.1. La perméation

Dés lors que l'on considère la stabilité des aliments dans des récipients en plastique, on évoque immédiatement la perméabilité de ces derniers aux gaz, à l'humidité et à la lumière.

La perméation des substances d'un côté à l'autre des parois de l'emballage se caractérise essentiellement par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment par le passage du dioxygène vers l'aliment, le dioxyde de carbone vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment.

Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la détérioration physique ou chimique du produit (Feigenbaum et *al.*, 1995).

En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) (Deplet, 1983, Wester et *al.*, 1988).

III.1.2. L'adsorption

L'adsorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi de l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère, c'est 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. 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. Ce processus peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère ((Feigenbaum et *al.*, 1995; Severin et *al.*, 2011).

Les phénomènes d'adsorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PET, PP, PS, PE) (Wester et *al.*, 1988 ; Feigenbaum et *al.*, 1995 ; Tawfik, 2005).

III.1.3. La migration

La matière plastique est un mélange (polymère+adjuvants) et non une combinaison et si certaines d'entre eux (catalyseurs, limiteurs de chaînes...) font partie intégrante de la macromolécule, tous les autres (plastifiants, stabilisants,...) ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes, peuvent se déplacer à l'intérieur de la matière plastique et parvenir alors au contact du milieu contenu et comme ce sont des substances à faibles poids moléculaires et généralement très réactives, elles pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact. Cependant toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment (Deplet, 1989).

III.2. Etude de la migration

Actuellement, il est possible de mesurer les plus infimes quantités de plastique transférées vers les aliments suite au développement de la chimie analytique. La migration concerne tous les emballages et des milliers de substances. Le tableau (IV) représente les principaux migrants des emballages alimentaires.

Tableau IV : Les principaux migrants des polymères plastiques (Chagnon, 2010).

Polymères	Monomères et adjuvants
PET	Monomères, dimères, trimères, Acétaldehydes, Sb
PS	Styrène, dimère, trimère, Erucamide, BHT.
PVC	Stéaroylbenzoylméthane, Organo-Sn, Irganox 245, Acrylonitrile
PC	Bisphénol A, Iragfos 168, Diphénylcarbonate.
Encres	Solvants résiduel, Amines aromatiques

Le plus souvent, les adjuvants sont les principaux migrants des emballages plastiques car ils ne sont pas liés à la maille du polymère et sont source probable de néoformés.

✓ **Comment se forment les « néoformés » ?**

La formation des néoformés est complexe et dépend des étapes du cycle de vie des objets au contact (polymérisation, transformation primaire comme la mise en œuvre, transformations secondaires de type impression, revêtement ou encore post-traitement tels que la stérilisation). Les post-traitements des emballages représentent un facteur important dans la formation de composés néoformés, d'autant que leur utilisation est croissante aussi bien par les professionnels de l'agroalimentaire que par les particuliers. Les familles de substances à risque susceptibles d'être à l'origine de composés néoformés correspondent essentiellement à celles dont le rôle technologique est de réagir en lieu et place du matériau (stabilisants, auxiliaires technologiques (Saverin et *al.*, 2011).

III.2.1. Test de migration

La directive 2002/72 spécifie les textes de références pour réaliser les tests de migration. Ces tests de détermination des niveaux des composés qui présentent un potentiel de transfert du plastique vers l'aliment, sont effectués dans des conditions qui simulent l'utilisation réelle du matériau.

Le choix du simulant est fait en prenant en considération la composition chimique et les propriétés physiques de l'aliment.

Le tableau (V) représente les simulants des denrées alimentaires recommandés par la réglementation européenne.

Tableau V : Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration
(Règlement CE N°10/2011 et la directive 85/572/CEE).

Type d'aliment	Simulant d'aliment	Nom du simulant
Aliment aqueux de pH > 4.5	Eau distillée	Simulant A
Aliment acide de pH < 4.5	Acide acétique à 3% (p/v)	Simulant B
Aliment gras	Huile d'olive ou autres simulateurs d'aliments gras	Simulant D
Aliment sec	Oxyde de poly (2.6-diphenyl-p- hexylène) nom commercial Tenax	Simulant E

Dans le cas d'un aliment gras, le simulateur D peut être remplacé par un mélange synthétique de triglycérides ou par l'huile de tournesol ou l'huile de maïs appelé simulateur D'.

Begley et *al.* (2004) ont utilisé l'huile de noix de coco fractionnée « Miglyol » comme un simulant d'aliment gras.

Selon la directive 90/128/CEE, si la limite de migration est dépassée, lors de l'utilisation d'un de ces autres simulateurs, la confirmation des résultats à l'aide de l'huile d'olive est obligatoire pour juger la non-conformité.

Les conditions les plus couramment utilisées dans les tests de migration sont celles d'un aliment conservé dans un emballage à une température ambiante et consommé après plusieurs mois de stockage.

Par exemple, pour l'eau conservée à une température ambiante, la migration d'un contaminant est évaluée à 60°C sur une durée de 10 jours dans le simulateur A selon le règlement européen (N°10/2011) et 40°C sur une durée de 10 jours dans le simulateur A (eau distillée) selon la directive (82/711/CEE) et (97/48/CEE).

III.2.2. Les facteurs d'influence sur la migration

Ils sont regroupés comme suit :

III.2.2.1. La nature de l'aliment emballé

Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé. L'interaction entre le matériau polymère et la capacité de dissolution du migrant par aliment ont été examinées par Feigenbaum et *al.* (1995). En effet, le caractère hydrophile et lipophile du migrant va déterminer sa capacité de diffuser vers l'aliment. Comme, les monomères, stabilisants et adjuvants technologique sont habituellement des molécules lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux, il existe donc un phénomène d'affinité entre le migrant et le produit emballé (Riquet et *al.*, 1998).

III.2.2.2. Les conditions de contact et de stockage

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 d'aliment (Gagnon et *al.*, 1992). L'étude tentative des travaux publiés révèle que les facteurs potentiellement influant sur la vitesse de migration et les quantités transférées à l'équilibre dépendent autant de la nature du système : contenu/contenant que des conditions opératoires.

III.2.2.3. La nature des constituants du polymère

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les candidats potentiels à la migration sont classés en trois catégories :

- ✓ Les réactifs et les produits de polymérisation ;
- ✓ Les adjuvants des polymères ;
- ✓ Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisibles (Nérin et *al.*, 2016).

III.2.3. Les migrants potentiels d'emballage en PET.

Les monomères et les catalyseurs : l'acide téréphtalique, le téréphtalate de diméthyle, l'éthylène glycol et l'antimoine sont les composés les plus communs utilisés dans la synthèse du PET, ils peuvent ne pas réagir dans la totalité et ils peuvent donc subsister à la fin de la synthèse, Ils ont un potentiel migrant important (Bach Campa, 2011).

Plusieurs auteurs ont fait illusion aux impuretés présentes dans les monomères et les adjuvants utilisés (Muncke, 2009; Severin et *al.*, 2011), aux substances étrangères venant de l'extérieur de l'emballage (Welle et Franz, 2012) ou encore les polluants d'emballages recyclés (Sax, 2010; Nérin et *al.*, 2016) et aux migrants à caractère non prévisibles : ce sont des substances qui ne figurent pas sur « les listes positives ». Ces substances non identifiées et non détectées dites des « néoformées » représentent une contribution non caractérisée à l'exposition à des contaminants d'emballage (Buiarelli et *al.*, 1993 ; Skejerrak et *al.*, 2005 ; Chagnon, 2010; Severin et *al.*, 2011).

III.2.4. Migration à partir de l'emballage en PET

Selon notre synthèse bibliographique, les tests de migration ont permis de déterminer que la migration d'un composant d'un plastique en PET dans des conditions de laboratoire se situe bien en dessous des niveaux de sécurité applicables.

Ces tests ont été focalisés essentiellement sur les stabilisants UV (Begley et *al.*, 2004; Monterio et *al.*, 1999).

Ainsi, le PET est acceptable pour une utilisation dans les applications pour lesquelles il a été testé. Toutefois, il y a des réactions de dégradation qui sont susceptibles de causer des problèmes de migration suite à l'utilisation du PET.

III.2.4.1. Migration suite à une dégradation du PET

Les réactions de dégradation essentiellement les réactions d'hydrolyse et d'oxydation du polymère génèrent des produits dites les néoformés. Ils sont aussi générés suite à des réactions secondaires pendant la polymérisation du PET. Ainsi,

- Begley et Hollifield (1989) ont identifié des oligomères, d'acide phtalique, un trimère cyclique mais aussi du téréphtalate du bis-hydroxyéthyle.
- Mutsuga *et al.* (2005) ont rapporté des niveaux d'oligomères dans les bouteilles en PET provenant du Japon (5000-8700) mg/kg de l'Europe (4900-8200) mg/kg et de l'Amérique du nord (5600-8000) mg/kg.
- Monterio *et al.* (2009) ont séparé et quantifié des composés dimères cycliques en utilisant le couplage de la chromatographie d'exclusion et HPLC.
- Balafaset *et al.* (1999) ont trouvé du dibutylphtalate (DBP), diethylhexylphtalate (DEHP) dioxylphtalate (DOP), phtalate total et du diethylhexyladipate (DEHA) avec 30, 103, 5, 138 et 5 mg/kg respectivement dans les bouteilles en PET fabriquées pour emballer l'eau potable en Australie.
- Nait Ali (2008) et Al Rayes (2013) ont listé les composés qui peuvent être générés (voir annexe III), dont certains peuvent être indésirables (CH_3CHO , H_2O , CO_2 , CH_3OH , CH_3COOH , CH_3COCH_3 , etc..) et pouvant altérer les propriétés physico-chimiques du matériau. Ces molécules de petites tailles pourront migrer depuis un emballage alimentaire vers son contenu. En grande quantité, elles pourront dépasser le seuil de toxicité ou modifier les propriétés organoleptiques de l'emballage.

Dans la littérature, les différentes études réalisées sur la dégradation du PET montrent que ces réactions conduisent à une diminution à la fois de la viscosité du PET, les propriétés mécaniques et à une augmentation du taux d'acidité (signe de la dégradation du PET), au jaunissement du matériau avec la formation de composés organiques volatils. Les composés volatils à 120°C, 150 °C, 250°C pendant 50 minutes ont été identifiés par GC/MS par Freire *et al.* (1998) dans des bouteilles en PET. Le benzène, toluène, éthylbenzène, ortho, méta et para xylène, chlorobenzène, benzaldéhyde et styrène ont été identifiés par Ghanem *et al.* (2015) dans l'eau embouteillée dans des bouteilles en PET.

Le PET génère des traces d'acétaldéhydes, s'il reste à l'humidité lors de sa transformation vers 280 °C. La présence et la diffusion de l'acétaldéhyde de l'emballage PET vers l'eau ont été largement étudiées (Ewender *et al.*, 2003 ; Mutsuga *et al.*, 2006 ; Red, 2012). Cet

acétaldéhyde peut avoir des conséquences sur les propriétés organoleptiques de l'eau minérale, ainsi avec un seuil olfactif et organoleptique très bas pour l'homme (typiquement 0,01 ppb dans l'air et 20 ug / l dans l'eau), donne un goût de « plastique sucré » désagréable pour les consommateurs. De plus, il y a lieu de souligner que l'acétaldéhyde, exposé à l'air, est instable et il conduit, par oxydation ou par polymérisation, à des sous-produits tels que l'acide acétique (Komolprasert et *al.*, 2001). La formation du formaldéhyde, molécule également toxique, n'est pas décrite dans la littérature aussi précisément que celle de l'acétaldéhyde mais il semble que sa formation et sa diffusion suivent des chemins réactionnels similaires (Mutsuga et *al.*, 2005).

Compte tenu du fait que quelques traces d'acétaldéhyde sont capables d'affecter les propriétés organoleptiques, la conservation des liquides alimentaires dans des bouteilles en PET est donc critique. C'est pourquoi, il est indispensable de limiter la dégradation du PET afin de réduire la formation des produits de dégradation et plus particulièrement celle de l'acétaldéhyde.

III.2.4.2. D'autres données sur les migrations

Un total de 19 migrants en provenance des bouteilles en PET ont été identifiés par l'analyse CPG / MS : la majorité des composés semblent être des produits de réaction intermédiaires ou les monomères résiduels et des produits de transestérification (Nait Ali, 2008).

L'étude de la cinétique de la migration de l'acétaldéhyde en fonction de la température, montre que la migration de l'acétaldéhyde, à partir des bouteilles en PET à 40 °C atteint un niveau constant au bout de 4 jours qui est d'environ 10% de la valeur résiduelle de l'acétaldéhyde (6,3 mg / kg), alors qu'à 60 °C ce niveau est porté à 50% (Redžepović et *al.*, 2012). Il existe des additifs qui, lorsqu'ils sont ajoutés durant le processus de production des bouteilles, sont capables d'inhiber la production d'acétaldéhyde. Il s'agit d'agents complexant ou d'agents stabilisant. Une méthode de production des granulés en PET avec une basse concentration en acétaldéhyde existe. Elle est basée sur l'utilisation de stabilisants phosphoriques combinée à un antioxydant phénolique (Irganox-425). Romão et *al.* (2009) ont rapporté l'antranilamide comme l'agent complexant de l'acétaldéhyde le plus utilisé pour la fabrication des bouteilles en PET.

Des espèces inorganiques peuvent être présentes sous forme de résidus de catalyseurs ou additifs utilisés pour produire le PET.

-Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 est le plus étudié. Welle et Franz (2012) ont déclaré que la migration de cet élément n'a jamais atteint la LMS fixée par le règlement CE N°10/2011 (qui

est de 0.04mg/kg), alors qu'en 2016, Chapa-Maertinez et ses collaborateurs ont attiré l'attention sur la présence de l'antimoine en excès dans les eaux minérales européennes (45 marques Française et 15 marques Canadienne), et ce catalyseur migre et se concentre proportionnellement avec la durée de stockage de ces eaux alimentaires.

La migration de l'ion de cobalt a été constatée par Alimohamadi et *al.* (2012) et les ions de calcium et de magnésium, peuvent aussi migrer à partir des bouteilles et des films en PET vers les boissons.

Le Diéthylène glycol et le téréphtalate de diméthyle n'ont pas été détectés, seule la migration d'EG est possible, cette migration à partir des bouteilles en PET stockés à 32 °C pendant une durée de six mois, vers les simulateurs d'aliments d'acide acétique 3,0%, a été étudiée par la chromatographie en phase gazeuse (Buiarelli et *al.*, 1993).

La migration des colorants à partir des bouteilles en PET pour boissons gazeuses a été également étudiée. Les bouteilles en PET remplies d'eau minérale naturellement gazeuse jusqu'à six mois de stockage libéraient du carbone organique total au sein de limites de la CEE et la FDA (Nait Ali, 2008).

En résumé, il semble que les bouteilles en PET destinées au conditionnement des liquides alimentaires contiennent des stabilisants UV et des agents complexant ou stabilisant de l'acétaldéhyde, cependant, de nombreuses publications ont montré la présence de certaines substances dans les eaux embouteillées en PET a priori non attendues, comme c'est le cas des phtalates, et qui ne correspondent pas à une pollution des ressources en eau. La source de ces molécules est controversée (Sax, 2010 ; Vasari, 2010).

III.2.5. Limites de migration :

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens :

III.2.5.1. Limite 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 « *migrat* ». La LMG est limitée à 60 mg/Kg d'aliment ou 10 mg/dm² de matériau en contact avec l'aliment pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.

III.2.5.2. Limite 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 calculée sur la base du dossier toxicologique de la substance. Elle peut s'exprimer en mg de migrant / kg d'aliment ou bien mg de migrant / dm² de matériau.

Elle est fixée à partir de la dose journalière tolérable (DJT) ou de la dose journalière admissible (DJA), exprimée en mg/Kg de masse corporelle, en admettant qu'un individu moyen de 60 Kg ingère quotidiennement 1 Kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, calculée selon la relation : $LMS \text{ (mg/kg aliment)} = 60 * DJT \text{ (mg/kg poids corporel/ jour)}$ ou $LMS \text{ (mg/kg)} = 6 * LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)}$ ou $LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)} = 10 DJT$.

$$LMS = \frac{DJT * 60}{6}$$

III.2.5.3. 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. Elle est fixée à partir du seuil de non préoccupation (environ 1 ppb) dans l'aliment pour des substances inconnues et à partir de leur LMS pour les autres. Ce seuil de non préoccupation est la concentration en dessous de laquelle la substance ne présente qu'un risque négligeable. Les propriétés de diffusion et les rapports de volumes (matériau / aliment) permettent de déterminer cette concentration maximale dans le matériau. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses comme elle s'applique aux résidus pouvant être trouvés dans les denrées alimentaires. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques.

III.2.5.4. Concentration maximale par unité d'aire d'emballage (QMA) : Cette restriction est la quantité maximale par unité d'aire d'emballage, cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est inférieure à 0.05 mg/kg d'aliment et lorsque la migration totale de la substance est inférieure au seuil de toxicité et acceptable d'un point de vue toxicologique. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm² de matériau.

IV : La réglementation liée à l'utilisation des emballages plastiques

IV.1. La réglementation européenne

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 (<http://europa.eu/legislation>). Au niveau européen la directive 90/128/CEE impose que tous les constituants entrant dans la composition des emballages soient évalués au regard de leur migration et de leur danger. Ainsi, l'autorisation de l'utilisation du monomère et les additifs doit faire l'objet d'une évaluation par des experts par le biais du CSAH, pour définir les risques d'une nouvelle substance chimique entrant dans la composition d'un emballage du point de vue de l'exposition du consommateur (migration, exposition, etc..) et de sa toxicité.

Etant données l'importance et la diversité des emballages et des contenants plastiques dans le domaine alimentaire, la directive 90/128/CEE a été modifiée par les directives 92/39/CEE, 93/9/CEE, 95/3/CEE, 96/11/CEE, 99/91/CEE, 2002/72/CEE, 2007/19/CEE et 2008/39/CEE qui donnent, dans une liste dite « liste positive », les monomères et les additifs autorisés d'être au contact alimentaire, à l'exclusion des colorants, des pigments et des catalyseurs.

Depuis le 27 octobre 2004, l'aptitude des matériaux à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement CE N°1935/2004. Ce règlement vise à garantir la mise sur le marché des matériaux fabriqués conformément aux règles des bonnes pratiques de fabrication. Ces règles sont établit dans le règlement CE N° 2023/ 2006 ; elles s'articulent autour de deux systèmes, il s'agit du système d'assurance qualité et de contrôle de qualité.

Le règlement CE N°10/2011 concrétise le statut de certaines substances des matières plastiques, en précisant que les matériaux plastiques peuvent contenir des substances ajoutés involontairement (SAI) et que les auxiliaires de polymérisation tels que les catalyseurs, les réactifs de transfert, d'allongement et d'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.

Ce règlement établit donc 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, par contre, la liste de substances approuvées et les conditions d'essai de migration pour la conformité des matériaux plastiques sont établies. En résumé, la réglementation européenne impose aux industriels le principe d'inertie des emballages plastiques destinés au contact alimentaire, elle fixe les objectifs mais ne donne pas des moyens pour y parvenir.

IV.2. La réglementation Algérienne

La réglementation Algérienne définit les matériaux avec précision. Sont qualifiés de matériaux destinés à être mis au contact des denrées alimentaires, tout équipement, matériel, outillage et autres articles ou produits finis, quelle qu'en soit la matière, destinés de par leur utilisation habituelle à être mis en contact avec des denrées alimentaires, ces matériaux doivent être élaborés exclusivement avec des constituants ne présentant aucun risque d'atteinte à la santé du consommateur.

L'examen des textes législatifs relatifs aux matériaux plastiques montre que JORA N°04/1991 a pour objet de fixer les conditions d'utilisation et des caractéristiques techniques des matériaux destinés à être mis au contact des denrées alimentaires ainsi que les produits de nettoyage de ces matériaux. Et que, JORA N°47/2004, définit les modalités de détermination des caractéristiques techniques des emballages destinés à contenir directement des produits alimentaires ou des objets destinés à être manipulés par les enfants. Ces caractéristiques techniques relatives à ces emballages sont fixées par des arrêtés conjoints des ministres chargés de l'environnement, du commerce de l'industrie et de la santé.

La réglementation Algérienne liée à l'utilisation des emballages plastiques se concorde avec la réglementation européenne autour de l'application des bonnes pratiques de fabrication, en effet l'article-3- du règlement CE N°1935/2004 et l'article -7- du JORA 69/2016, stipulent que les matériaux doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication, afin que, dans conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible : de présenter un danger pour la santé humaine, d'entraîner une modification inacceptable de la composition de la denrée, d'entraîner une altération des caractères organoleptiques de la denrée alimentaire.

I : Matériel et méthodes

I.1. Sélection variétale

Le matériel végétal utilisé pour ce travail comprend une seule variété de population la plus dominante du verger oléicole Algérien, il s'agit de la variété « *Chemlal* » produite par la SARL IFRI-Olive de la région Ighzer-Amokrane de la wilaya de Bejaia.

Le choix de cette variété a été basé sur sa qualité et de sa représentativité, elle représente plus de 50% du verger (Bengana et *al.*, 2013).

I.2. Sélection d'emballage

Les bouteilles de capacité d'un litre faisant l'objet de cette étude sont celles destinées au conditionnement de l'huile de table raffinée et commercialisée en Algérie ; Ces bouteilles plastiques sont en polyéthylène téréphtalate (PET): matériau thermoplastique, fabriqué par injection-soufflage à partir de tubes transparents (fig.13) dits « préformes », caractérisées par la présence d'un col très précis avec des surépaisseurs, là où l'étirement sera le plus important de façon à obtenir après soufflage des épaisseurs régulières.

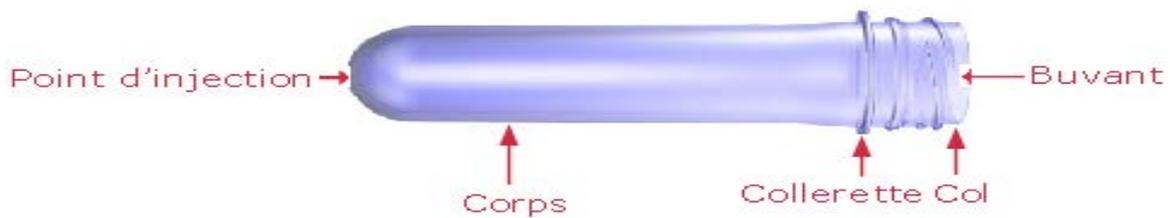


Figure 13: La préforme plastique en PET.

Dans cette étude, nous avons utilisé des préformes de SGT (fabriquées par la société SGT) et des préformes de Cevital (fabriquées par la société Cevital).

Le poids de ces préformes est de $25 \pm 0,5$ grammes. Les caractéristiques dimensionnelles sont bien définies (fig.14).

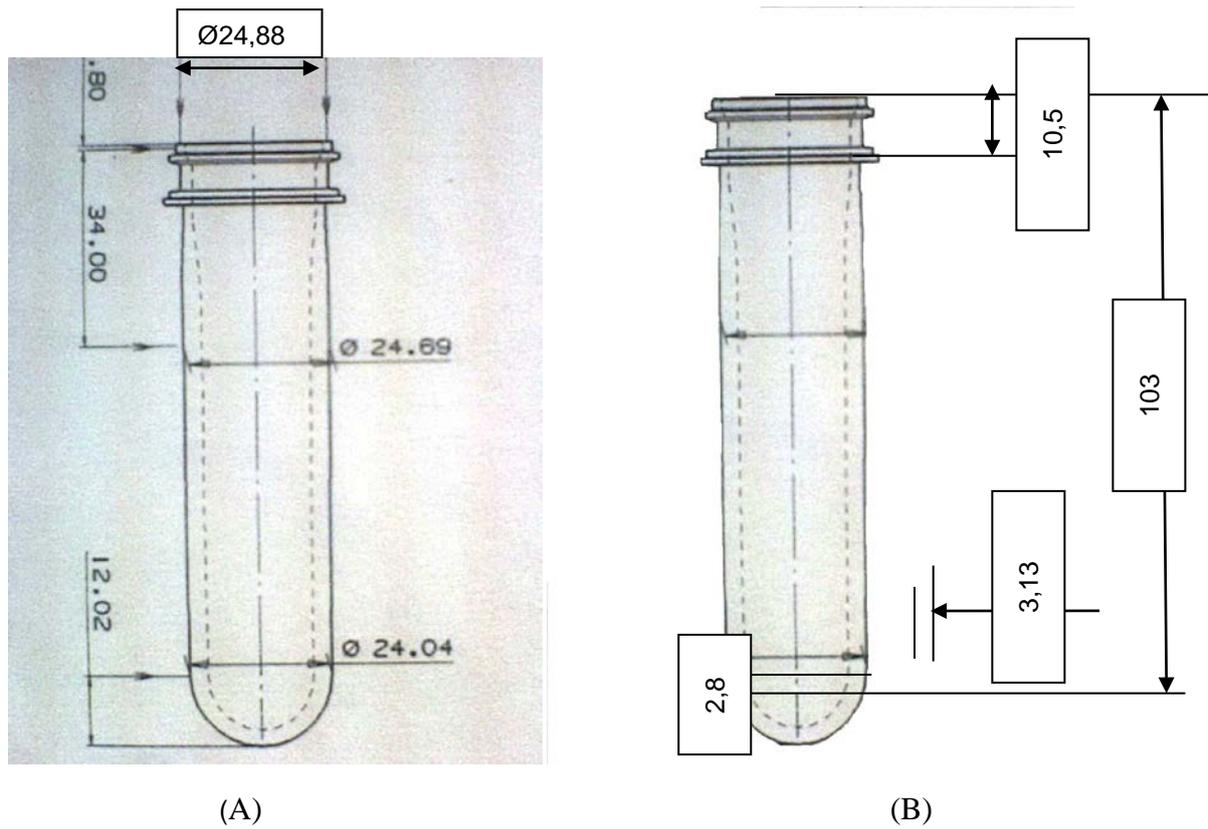


Figure 14: Caractéristiques dimensionnelles des préformes. (A) préforme SGT, (B) préforme CEVITAL.

L'injection et le soufflage (fig.15) de ces préformes (en nombre de 100) ont été réalisés au niveau de deux sociétés agroalimentaires de la wilaya de Bejaia (CEVITAL, COGB).

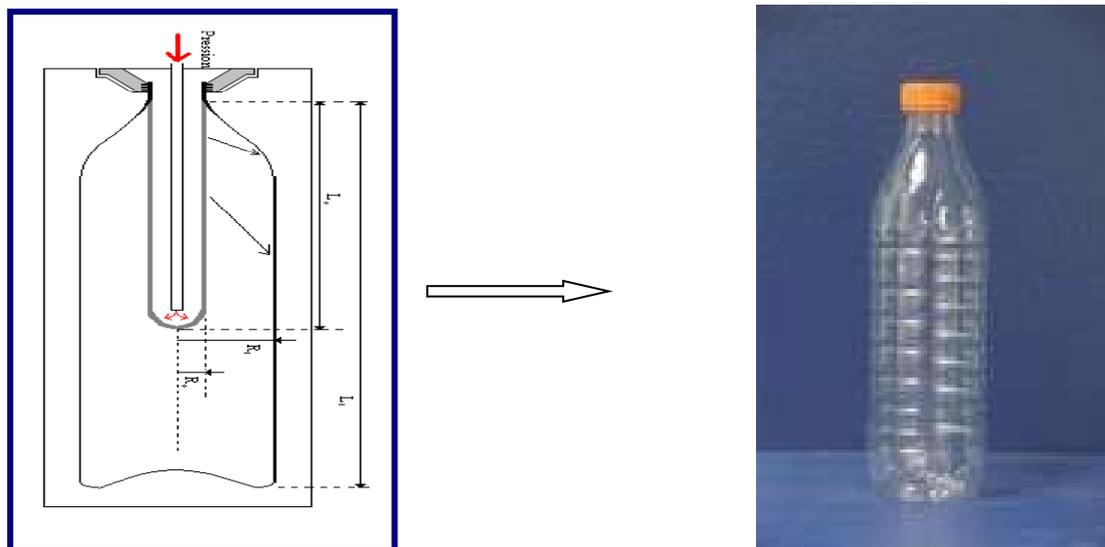


Figure 14 : Schéma de l'injection et soufflage de la préforme.

Deux types de bouteilles plastiques en polyéthylène téréphtalate de capacité d'un litre sont alors utilisés dans cette étude, celles issues :

- Des préformes SGT injectées et soufflées dans l'atelier de fabrication des bouteilles de la société CEVITAL, formant le lot des bouteilles type « **SGT-CEVITAL** » nommées aussi B2 ;
- Des préformes SGT injectées et soufflées sous les conditions de fabrication fixées par la société COGB, donnant le lot des bouteilles de type « **SGT-COGB** » nommées B3.

En effet pour mieux interpréter les résultats, les bouteilles fabriquées par CEVITAL issues des préformes produites par CEVITAL, constituent le lot témoin ; Ces bouteilles forment le lot des bouteilles de type « **CEVITAL** » nommées B1.

I.3. Protocole de conservation

L'huile nous a été fournie dans des bouteilles en verre ombré de 10 litres et conservée à une température de 4°C, dans l'attente d'être conditionnée. Le conditionnement de l'huile a été effectué manuellement et le système de bouchage appliqué est de type **29/21** en concordance avec la norme (**NF H 35-090, 1986**) relative aux bouchons et le système de bouchage appliqués spécialement pour les huiles alimentaires et couramment utilisé en Algérie.

En effet, afin de suivre la qualité de l'huile au cours du stockage et de voir l'impact de l'utilisation l'emballage en PET sur la qualité de l'huile, nous avons constitué 3 lots représentant les conditions normales et sévères d'entreposage en Algérie :

*Lot A : l'huile stockée dans un réfrigérateur à $6^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et à l'obscurité.

*Lot B : l'huile stockée à la température ambiante et à la lumière.

*Lot C : l'huile stockée à l'étuve à $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et à l'obscurité (condition du sud) ;

Dans chaque lot, une huile embouteillée dans une bouteille en verre brun est considéré comme un échantillon témoin de notre étude.

Le protocole utilisé applique la méthode officielle pour l'agrément des matériaux en contact avec l'eau (Rudelle, 1993), et qui correspond aux différentes conditions d'entreposage appliquées sur notre territoire national. Cette méthode a été également utilisée par Tawfik et *al.* (1999), pour étudier la stabilité des huiles végétales au cours du stockage.

I.4. Méthodes Analytiques

A/ Analyse de l'huile

Les analyses physico-chimiques de l'huile sont faites tous les mois en vue de la recherche des contaminations possibles. La durée totale de stockage est de 12 mois. Nous avons déterminé les indices de qualité conformément aux méthodes officielles du règlement (CEE) n° 2568/1991 en utilisant un prélèvement de (50 ml) d'huile par mois et par bouteille selon la méthode d'échantillonnage relative à la matière grasse végétale (NF EN ISO-5555 : 2001). Les huiles obtenues sont soumises aux déterminations analytiques suivantes :

I.4.1. Analyse physico-chimique de l'huile

Chaque échantillon a été soumis à deux déterminations à l'aide des méthodes suivantes :

I.4.1.1. L'acidité

L'indice d'acide et l'acidité rendent compte de l'altération hydrolytique des corps gras. Ces caractéristiques sont utiles pour apprécier la qualité des corps gras bruts ou vierges. La détermination de l'acidité est réalisée selon la norme NF EN ISO 660 : 1999. Cette norme répond intégralement la norme ISO 660 : 1996 du règlement CEE N°2568(1991) et équivalent à la méthode UICPA N°2.201(7^{ème} édition).

L'acidité est exprimée en pourcentage d'acide oléique (annexe 2).

I.4.1.2. L'indice de peroxyde

L'indice de peroxyde renseigne sur le degré d'oxydation de l'huile et de son état de conservation. Il est déterminé selon le règlement CEE N°2568 (1991) équivalent à la méthode ISO-3960 : 1998 et équivalent à la méthode UICPA N°2501. Exprimé en milliéquivalents d'oxygène par kilogramme de matière grasse (annexe 2)

I.4.1.3. L'absorbance dans l'UV

Les méthodes UV reposent sur la détermination des coefficients d'extinction ($E^{1\%}_{1cm}$) à deux longueurs d'ondes (230 et 270) nm. Elles correspondent à l'absorption maximale des diènes et des triènes conjuguées qui résultent de la décomposition de l'huile. Elle est déterminée selon la méthode ISO-3656 : 1989 équivalent au règlement CEE N°2586 (1991) et NF-3656 : 1991 (annexe 2)

B/ Analyse du matériau

1.4.2. Les tests physiques de contrôle de la qualité des bouteilles

En dehors d'un examen visuel, il convient de contrôler la qualité des bouteilles par la réalisation des tests physiques, afin de vérifier que la protection qu'ils assurent au contenu est satisfaisante. Ces tests sont effectués au niveau du laboratoire de contrôle de la qualité d'emballage de l'unité de production des bouteilles plastiques de la société « IFRI ». Les bouteilles sélectionnées (dix bouteilles tirées au hasard de la chaîne de fabrication) ont subi les tests suivants :

I.4.2.1. Le poids

Il faut mesurer le poids moyen des bouteilles mais également, la dispersion des poids obtenus (la différence entre le poids le plus élevé et le poids le moins élevé).

I.4.2.2. Contrôle d'étanchéité

Ce test consiste à remplir les bouteilles d'eau, à les boucher avec leurs bouchons, à les coucher et à appliquer pendant une durée d'une heure une force de 5 kg, en mettant un papier sous les cols, ce qui permet très facilement de détecter des fuites.

I.4.2.3. Test de refoulement ou résistance à l'écrasement

Ce test consiste à appliquer une charge verticale croissante sur la totalité de deux faces apposées d'une bouteille remplie d'eau à 90 % et bouchée avec son bouchon. Ainsi, la courbe de déformation en fonction de la contrainte est enregistrée. Cet essai de compression statique vertical est guidé par un appareil spécial de type « INDELCO » à une vitesse de compression constante. Les conditions opératoires de ce test sont :

- Section capteur de force900 N.
- Section capteur de force.....60 min.
- Vitesse d'essai.....10 mm/min.
- Graduation de course.....40 min.
- Identification des dégâts à % F max.....95%.

I.4.3. Etude physico-chimique du matériau PET

Une étude de quelques propriétés physico-chimiques du PET a été faite par la détermination des propriétés suivantes :

I.4.3.1. Détermination de l'absorption de l'eau

décrit un mode opératoire permettant de définir les propriétés d'absorption de l'humidité dans l'épaisseur de matériaux solides plats ou courbés et de déterminer la quantité d'eau absorbée par des éprouvettes de dimensions définies, exposées à des conditions définies avec précision, et dans lesquelles les éprouvettes sont immergées ou exposées à l'air humide.

La détermination de l'absorption d'eau des éprouvettes plastiques a été réalisée après immersion dans de l'eau bouillante selon la norme internationale ISO-62 : 1999.

Ainsi, les éprouvettes plastiques sont immergées dans de l'eau distillée bouillante pendant des laps de temps spécifiés. La quantité d'eau absorbée par l'éprouvette est déterminée par la mesure de sa variation de masse, c'est-à-dire la différence entre sa masse après exposition à l'eau et sa masse initiale et elle est exprimée en pourcentage de la masse initiale.

L'éprouvette à évaluer doit être un carré de 50 ± 1 mm de coté et doit être usiné à partir de la bouteille ouverte. Il n'existe aucune prescription au rayon des bords et des angles, néanmoins, ceux-ci doivent être lisses et propres afin d'éviter que toute matière issue des bords ou des angles ne se perde ou se détache au cours de l'essai.

Les éprouvettes ont été séchées durant (24 ± 1) h dans une étuve réglée à (50 ± 2) °C, refroidies dans un dessiccateur puis pesées à 0.1 mg près. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la masse des éprouvettes soit constante. Ces éprouvettes ont été placées dans un récipient contenant de l'eau distillée bouillante, de sorte qu'elles soient soutenues par les bords et entièrement immergées. Au bout de (30 ± 2) min les éprouvettes doivent être retiré et refroidi dans de l'eau distillée maintenue à température ambiante. Au bout de (15 ± 1) min il faut retirer les éprouvettes une par une hors de l'eau et enlever toute eau superficielle qui les recouvre à l'aide d'un linge sec pour les pesées.

Pour déterminer la saturation en eau, immerger de nouveau les éprouvettes et de nouveau les peser toutes les (30 ± 2) min. au terme de chacun de ces intervalles, faire ressortir les éprouvettes, de l'eau et les refroidir dans de l'eau distillée, puis les sécher et peser comme indiqué ci-dessous.

La variation relative de masse C est calculée en pourcentage en masse d'eau absorbée à l'aide de la formule appropriée.

$$C = [(m_2 - m_1 / m_1)] \times 100$$

Où

$$C = [(m_2 - m_3 / m_1)] \times 100$$

Où :

m_1 : est la masse, en milligrammes, de l'éprouvette après séchage initial et avant l'immersion.

m_2 : est la masse, en milligrammes, de l'éprouvette après immersion.

m_3 : est la masse, en milligrammes, de l'éprouvette après séchage immersion et séchage final.

I.4.3.2. Détermination de la matière non volatile du polymère

Le principe de cet essai consiste à étaler une prise d'essai dans une capsule jusqu'à l'obtention d'une pellicule fine et régulière, suivi d'une évaporation dans des conditions spécifiées de températures et du temps et à la pression atmosphérique.

Cet essai a été réalisé selon la norme ISO-1625 : 1998. Il consiste à étaler et répartir de façon homogène une prise d'essai ($1 \pm 0,2$) g de l'échantillon dans la capsule à fond plat préalablement dégraissé, nettoyé et séché, puis à la transférer dans l'étuve à la température de 105°C pendant une heure. La masse de matière non volatile (résidu) est déterminée par la pesée à 1mg près après dessiccation à la température ambiante.

La détermination de l'extrait sec de l'échantillon se fait par pesée avant et après chauffage. Le résultat est donné sous forme de pourcentage selon la formule :

$$\text{Teneur en matières non volatiles (R)} = (M_1 / M_0) \times 100$$

Où :

M_0 : est la masse, en grammes de la prise d'essai.

M_1 : est la masse, en grammes du résidu.

La teneur en matière non volatile correspond à la moyenne de six essais et la teneur du R est donnée par calcul de deux résultats qui ne diffèrent pas plus de 0,5 %. Le résultat d'essai est noté à 0,1 % près.

I.4.4. Analyse de quelques propriétés thermomécaniques du matériau PET

L'objectif de cette analyse est de définir les propriétés mécaniques de l'emballage car ces dernières sont nécessaires pour étudier l'influence du contenant sur le contenu. Ainsi, des tests de traction uni-axiale ont été entrepris. Les températures de transition étant fortement impliquées dans les propriétés mécaniques du polymère, celles-ci ont été évaluées par la calorimétrie différentielle à balayage ainsi que par la diffraction de rayon X.

I.4.4.1. Essai de traction

L'essai de traction est un essai mécanique simple, il consiste à imposer une déformation uni-axiale à une éprouvette, à mesurer la contrainte qui en résulte, à enregistrer l'allongement résultant jusqu'à la rupture du matériau et à accéder à des grandeurs mécaniques de base pour déterminer certaines caractéristiques fondamentales des matériaux : limites d'élasticité, la contrainte au seuil d'écoulement, l'allongement et la contrainte à la rupture, grâce à des courbes force-allongement. L'allure de ces courbes permet également d'estimer la fragilité des éprouvettes et de définir le comportement du matériau au vieillissement naturel et à la chaleur. Les mesures de traction ont été effectuées à température ambiante sur une machine de traction (presse ZWICK TH 110) conforme à la norme ISO 5893 couplée à un logiciel d'acquisition (Test Xpert V10.11).

Les éprouvettes ont été découpées avec une emporte pièce (fig.16) de sorte que les bords soient lisses et sans entailles, un examen avec une loupe de faible grossissement est recommandé pour vérifier l'absence d'entailles. Des lames de rasoirs ont été utilisées pour obtenir des bords droits et parallèles.



Figure 16 : Préparation des éprouvettes plastiques pour essai de traction.

Les éprouvettes de traction uni-axiale se présentent sous forme d'haltères de longueurs et de largeurs bien définies (tableau VI).

Tableau VI : Caractéristiques de l'éprouvette de traction selon la norme ISO-527 (1993).

Type d'éprouvettes (1B)	
-Largeur de l'éprouvette dans le sens de l'injection de la bouteille	4 ± 0,2
-Distance entre les repères des mâchoires de l'appareil	5
-Epaisseur	0,4 et 0,3 mm/ 0,24 à 0,25
-Longueur de référence	20 ± 0,5
Dimensions en millimètres	

Les éprouvettes sont allongées le long de son axe principale à une vitesse constante jusqu'à rupture ou jusqu'à ce que la contrainte (charge) ou la déformation (allongement) ait atteint une valeur prédéterminée. La charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurées pendant l'essai.

L'éprouvette est horizontale au moment de la rupture, elle est fixée par les deux extrémités aux mors pneumatique du bâti. Une extrémité de l'éprouvette est, au moment de choc, tenue par le bâti et l'autre extrémité, par le mors de traction.

Le mors inférieur est donc immobile, tandis que le mors supérieur, relié au capteur de force, se déplace verticalement à une vitesse bien déterminée de 1 mm/min à 50 mm/min.

On mesure alors l'évolution de la force mesurée en fonction du déplacement, il faut alors traduire cette mesure en contrainte et en déformation. Le mors de traction est monté fixe sur le bâti (NF EN ISO-8256 : 1997).

Afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures, six éprouvettes sont testées pour chaque type de bouteilles.

I.4.4.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique permettant d'accéder aux températures de transition d'état du polymère. Fusion, cristallisation et transition vitreuse sont les trois grandes transitions à observer. Pour ce faire, on mesure la différence de flux de chaleur à apporter à deux cellules, l'une contenant l'échantillon, l'autre contenant une référence, de manière à ce qu'elles suivent exactement la même variation de température.

L'appareil utilisé est un DSC 4000 de modèle Perkin Elmer relié au logiciel d'acquisition Pyris, composé d'un four à système de résistance de platine robuste, pouvant être facilement chauffé et refroidi entre des températures comprises entre -60°C à 450°C (avec précision de 0.001°C). La masse des échantillons à employer a varié de 5 à 30 mg. Le chauffage de la prise d'essai est alors réalisé à partir de 60°C et jusqu'à 180°C à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ISO 11357-2, 1999).

On réalise un cycle thermique à trois étapes : une première chauffe, un refroidissement et une seconde chauffe :

-dans la première chauffe, réalisée entre -20°C et 180°C à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, on efface l'histoire thermique du polymère et on le laisse relaxer.

-lors du refroidissement, de 180°C à -20°C à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ on fait cristalliser le polymère, si cela est possible.

-c'est lors de la seconde chauffe, de -20°C et 180°C à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ que l'on relève la valeur de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de fusion (T_f) si elle existe.

Ponctuellement, la gamme de température peut être agrandie ou raccourcie en fonction des propriétés thermiques des polymères (Khanna et Kuhn, 1997).

I.4.4.3. Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de mesurer les paramètres cristallins et de déterminer l'orientation des chaînes macromoléculaires lorsque le matériau est étiré. Elle permet de mettre en évidence les différents types de structure cristalline pouvant exister dans un matériau. C'est la différence de densité électronique entre la phase amorphe et la phase cristalline qui est à l'origine du phénomène de diffraction et c'est la distribution spatiale régulière des deux phases qui engendre les interférences de diffraction.

La caractérisation par diffraction par les rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre de type Panalytical X'Pert ProMPD, au niveau du département génie des procédés de l'université de Béjaia.

Dans ce type de diffractomètre un faisceau de rayon X avec une anode en cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ opérant sous une tension de 50kv et une intensité de 20 mA, est dirigé vers l'échantillon à analyser et le signal diffracté est analysé. Le rayonnement sélectionné par un filtre de nickel est focalisé à l'aide de deux collimateurs d'entrée et de sortie de diamètre de 0.5 mm et de distance de 50 mm.

C/ Analyse du couple Huile-PET

L'étude de l'interaction contenu-contenant est estimée par la mesure des migrations possibles de l'emballage vers l'huile. La mesure de laboratoire qui permet de connaître les migrations sera très difficile selon qu'il s'agit de mesurer les migrations globales ou spécifiques.

I.4.5. Détermination de la migration des constituants de la matière plastique

I.4.5.1 Détermination de la migration globale

Nous avons choisi pour la détermination de la migration globale du PET destiné à être au contact avec les denrées alimentaires grasses, la méthode d'immersion totale (EN 1186-2 : 2003). La migration globale d'un échantillon plastique est déterminée comme étant la perte de masse des éprouvettes après immersion dans l'huile d'olive.

Des éprouvettes de masse connue sont immergées dans l'huile d'olive, pendant une période de 10 jours à 40°C, puis retirées, égouttées, séchées par tamponnage afin d'éliminer l'huile adhérent aux parois et repesées. Les éprouvettes retiennent généralement de l'huile d'olive absorbée qui est extraite et déterminée quantitativement par chromatographie en phase gazeuse (CPG). La perte totale en masse est exprimée en mg/dm^2 de la surface de l'éprouvette destiné à entrer en contact avec les denrées alimentaires et la migration globale est notée en tant que moyenne de trois essais effectués sur des éprouvettes de différentes parties de la bouteille selon la directive 90/128/CEE.

Il est indispensable que les éprouvettes soient propres et exemptes de contamination en surface. Le prélèvement des échantillons a été réalisé sur notre lot de production, aucun paramètre (variation de l'épaisseur par exemple) n'a été pris comme critère de choix. Les portions prélevées sur des bouteilles ne sont pas homogènes, cependant plusieurs échantillons

ont été nécessaires pour constituer une éprouvette. Chaque échantillon est coupé en 4 pièces de 25 mm × 100 mm. Ces échantillons sont pesés puis assemblés sur un support en acier inoxydable et les placer en bas d'un tube en verre contenant (100 ± 0,5) ml de l'aliment simulant (huile d'olive).

- **Exposition de l'aliment simulant**

Les tubes en nombre de six ainsi que deux autres tubes vides sont placés dans l'étuve à 40°C jusqu'à ce que la température d'huile soit atteinte (40°C), le niveau d'huile dans chacun deux doit être contrôlé au cours de l'essai, il faut récupérer au moins 90 % du volume initial du liquide simulateur si non l'essai doit être répété.

Après 10 jours de contact à 40 °C, les tubes sont retirés, les éprouvettes sont détachées prudemment en évitant le drainage d'huile. L'huile adhérente aux éprouvettes plastiques doit être enlevée par une légère pression entre deux feuilles en papier filtre. L'opération est répétée jusqu'à ce que le papier filtre n'ait aucune tache d'huile. Après essuyage, les éprouvettes plastiques ayant été en contact avec l'huile, ainsi que les éprouvettes ayant été dans les tubes vides sont pesées ; ces dernières vont permettre l'ajustement pour la nécessité ou non de la mesure de la migration des substances volatiles perdues ou les substances non volatiles perdues.

- **Extraction de l'huile d'olive absorbée**

L'extraction de l'huile d'olive absorbée a été réalisée en suivant le mode opératoire ainsi décrit dans la norme (NF EN 1186, 2003) :

- Prendre 4 ballons à fond rond de 250 ml et ajouter dans chacun de la solution étalon interne.
- Placer les éprouvettes dans les ballons ayant été préalablement bien lavées après essuyage et pesage, par 50 à 60 ml du chloroforme.
- Fixer chaque ballon à un réfrigérant, le placer dans un bain marie et porter à reflux pendant 30 min.
- Ajouter lentement à travers le réfrigérant, au moyen d'une seringue 10 ± 2 ml, une solution d'hydroxyde de potassium et continuer le reflux pendant 15 à 20 min.
- Ajouter ensuite lentement à travers le réfrigérant 50 ± 2 ml de méthanol et continuer le reflux pendant 5 à 6 min.
- Retirer les ballons du bain marie et laisser refroidir.

-Transférer la solution des ballons dans des tubes à centrifuger de 150 ml ; rincer les ballons avec 5 ml à 10 ml de méthanol qu'il faut verser dans le tube, sans oublier de les numéroter par rapport au ballon respective, la centrifugation est faite jusqu'à l'obtention d'un liquide clair surnageant.

-Evaporer les solutions après filtration à 15 à 20 ml en utilisant un évaporateur rotatif, laver les avec 5 à 7 ml de méthanol et transvaser-les dans des ballons à fond rond de 50 ml, ajouter quelques régulateurs d'ébullition et évaporer à sec dans un bain-marie.

- **Détermination de l'huile d'olive extraite**

A/ Préparation des esters méthyliques d'acides gras

Une quantité de 10 ± 0.2 ml de n-heptane est ajoutée dans chaque ballon contenant les résidus d'extraction de 7 heures. Les esters méthyliques d'acides gras se forment par l'ajout au moyen d'une seringue graduée 10 ± 0.2 ml de méthanol et 5 ± 0.2 ml de la solution méthanolique de trifluorure de bore et quelques régulateurs d'ébullition pour faire bouillir le mélange à reflux pendant (2 ± 0.25) min. Après refroidissement à la température ambiante, de 15 à 20 ml de la solution saturée de sulfate de sodium est ajoutée jusqu'à ce que le niveau du liquide atteigne le col du ballon. Après repos, deux phases se séparent, ainsi, les esters méthyliques se trouvent dans la couche supérieure.

B/ Analyse des esters méthyliques d'acides gras par (CPG)

La détermination des acides gras sous forme des esters méthyliques a été réalisée par CPG à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse type Chrompack CP 9002 ayant une colonne capillaire (DB 23, longueur : 60m, diamètre interne : 0.25 mm ; phase stationnaire : polaire (Cyanopropyl à 50%)).

Les conditions opératoires sont :

- Débit gaz vecteur : Azote 2 ml/min.
- Quantité injectée : 2 μ l.
- Détecteur : (FID)
- Température de l'injection : 240°C.
- Température du détecteur : 240°C.
- Température du four : 190°C (isotherme).

C/ Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage a été établie à partir de différentes quantités de l'huile d'olive servant de blanc de référence ayant subi les mêmes conditions d'essai. Les quantités choisies sont avoisiner la teneur en huile d'olive contenue dans les extractions de 7 heures.

D/ Détermination de l'huile d'olive absorbée par les éprouvettes

Les solutions heptaniques d'esters méthyliques préparés à partir des résidus contenant d'huile d'olive extraite sont injectées dans l'appareil. Et pour chaque chromatogramme, nous avons mesuré la hauteur du pic principal de l'ester méthylique d'huile d'olive en C18, du second pic de l'ester méthylique d'huile d'olive en C16 et celle de l'ester méthylique de l'étalon interne. Nous avons additionné l'ensemble des valeurs des hauteurs des pics C18 et C16 comme, nous avons calculé le rapport entre la hauteur combinée des pics C18/ C16 et la hauteur du pic de l'étalon interne, et enfin, la quantité d'huile d'olive contenue dans chaque résidu d'extraction est déterminée par interpolation sur la courbe d'étalonnage.

- **Méthode de calcul**

La migration globale est exprimée en milligrammes du poids perdus par décimètre carré de surface de l'échantillon destiné à entrer en contact avec les denrées alimentaire calculée à 0,1 mg/dm² près pour chaque éprouvette à l'aide de la formule suivante :

$$M = [m_a - (m_b - m_c)] \times 1000 / S$$

Où :

M : est la migration globale dans l'huile d'olive, en mg/dm² de surface de l'échantillon.

m_a : est la masse initiale de l'éprouvette avant contact avec l'huile d'olive en grammes.

m_b : est la masse d'éprouvette après contact avec l'huile d'olive, en grammes.

m_c : est la masse d'huile absorbée par l'éprouvette en grammes.

S : est la surface de l'éprouvette en contact avec le simulant choisi.

Pour une bonne exploitation de ces résultats, et selon cette référence normative appliquée, nous avons constaté qu'il est nécessaire de vérifier deux points important à savoir :

- ✓ l'aptitude de l'huile d'olive à servir de simulant de denrée alimentaire grasse, de la triheptadécanoïne à servir d'étalon interne et de
- ✓ la nécessité de conditionner les éprouvettes.

I.4.5.1.1. Détermination de l'aptitude de l'huile d'olive à servir de simulant de denrée alimentaire grasse et de la triheptadécanoïne à servir d'étalon interne

Cette procédure vise à vérifier que l'huile d'olive convient comme simulant de denrée alimentaire grasse et que la triheptadécanoïne convient comme étalon interne pour la détermination chromatographie en phase gazeuse de l'huile, ainsi que de son ester méthylique. Le chromatogramme obtenu après injection de 1 à 3 µl servira pour comparaison avec le chromatogramme obtenu suite à l'injection des esters méthyliques de l'huile extraite des éprouvettes ayant servi à la mesure de la migration globale par l'extracteur type soxhlet pendant une période de 7 heures, avec un minimum de 6 cycles par heure.

I.4.5.1.2. Détermination de la nécessité de conditionner les éprouvettes plastiques

La procédure suivante est effectuée pour déterminer si le conditionnement des éprouvettes, en égard à leur teneur en humidité, est nécessaire.

Six éprouvettes de 30 mm de largeur sont placées dans un récipient maintenu à 80 % d'humidité relative (solution d'acide sulfurique à 70 % (m/v), pendant (24 ± 4) heures puis pesées aussi rapidement que possible après leur sortie de l'atmosphère contrôlée, afin de minimiser la perte d'humidité et la variation de masse. Ces six éprouvettes sont placées ensuite dans un récipient maintenue à 50 % d'humidité relative (solution aqueuse d'acide sulfurique à 43 % (m/v).

I.4.5.2 La détermination de l'acide téréphtalique

L'estimation quantitative de l'acide téréphtalique ayant migré dans l'huile d'olive, est réalisée par l'application de la méthode décrite dans la norme (NF EN 13130-2, 2004).

Les échantillons d'essai d'huile d'olive sont extraits avec de l'hydrogénocarbonate de sodium dilué et la solution aqueuse ainsi obtenue est acidifiée et analysée.

La détermination s'articule autour de la préparation :

- ***de la solution tampon***

Dissoudre 25,0 g d'acétate de sodium trihydraté dans 350 ml d'eau et $(5,0 \pm 0,1)$ ml d'acide orthophosphorique. Le pH de cette préparation a été ajusté à un pH de $(3,6 \pm 0,2)$ par l'ajout de l'acide acétique glacial (environ 50 ml). Compléter à 500 ml avec de l'eau.

- ***de la solution d'acide téréphtalique a été faite comme suit :***

Dissoudre 0,05 g d'acide téréphtalique dans 100 ml du méthanol.

- **de la solution mère étalon interne d'acide phtalique**

Dissoudre 0,1 g d'acide phtalique dans 100 ml avec du propan-2-ol.

- **de la phase mobile pour chromatographie liquide haute performance**

A l'aide d'une éprouvette graduée, ajouter 150 ml de méthanol dans 150 ml de solution tampon de pH 3,6 et diluée à 1 litre avec de l'eau.

- **L'appareillage**

Chromatographe en phase liquide à haute pression (HPLC) de type (App Elite Lachrom pump L.2130) avec une boucle d'injection de 10 μ l et un détecteur UV de longueur d'onde variable, réglé à 242 nm, raccordé à un enregistreur ou à un intégrateur. La colonne utilisée est de silice octadecylsilyl : ODS (250 mm \times 4,6 mm \times 5 μ m), avec un débit de 1.5 ml/min.

- **Extraction des échantillons de simulant d'huile d'olive**

Verser (50 \pm 1) g d'échantillon d'huile d'olive mis en contact avec l'emballage plastique, dans une ampoule à décanter de 250 ml. Ajouter 2 ml de la solution d'étalon interne et bien mélanger. Rincer l'éprouvette graduée avec (50 \pm 2) ml d'heptane et verser dans l'ampoule à décanter.

Procéder à deux extractions avec l'hydrogénocarbonate de sodium dilué, filtrer en utilisant un filtre membrane HPLC non réutilisable de 0,2 μ m. Injecter les échantillons ainsi que les blancs dans le chromatographe liquide haute performance HPLC en utilisant la boucle de 10 μ l.

- **Préparation des étalons**

Étalon interne

À l'aide d'une pipette, verser 5 ml de la solution mère étalon interne d'acide orthophtalique dans une fiole jaugée de 25 ml et diluer jusqu'au trait avec du méthanol.

Étalons de travail pour simulant d'huile d'olive

Verser (50 \pm 1) g du blanc d'huile d'olive provenant de l'essai de migration dans une ampoule à décanter de 250 ml. Ajouter 2 ml du premier étalon intermédiaire, bien mélanger et ajouter (50 \pm 2) ml d'heptane en rinçant l'éprouvette graduée. Mélanger et ajouter (20 \pm 1) ml d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.

Agiter légèrement pendant une minute, puis attendre 15 min pour obtenir la séparation des phases. Cette opération est facilitée en maintenant l'ampoule à décanter à un angle d'environ 45° et en la faisant tourner lentement. Transférer la couche aqueuse inférieure dans un bécher de 100 ml et extraire de nouveau l'huile avec une autre solution d'hydrogénocarbonate de sodium de (20 \pm 1) ml. Après la séparation des phases, transférer la couche aqueuse inférieure

dans le bécher afin de combiner les extraits. Faire passer la solution aqueuse dans une cartouche C18.

Récupérer l'éluant dans une fiole jaugée de 50 ml, ajouter (1 ± 0.1) ml d'acide acétique à 50% et compléter jusqu'au trait avec de l'eau, en mélangeant vigoureusement. Filtrer de 1 ml à 2 ml à l'aide d'un filtre de 0,2 μ m pour l'analyse.

Répéter ce mode opératoire pour chaque étalon intermédiaire et pour l'étalon interne, afin d'obtenir des étalons de travail contenant 0 mg/kg, 0,8 mg/kg, 1,6 mg/kg, 4,0 mg/kg, 8,0 mg/kg et 16,0 mg/kg d'acide téréphtalique par kilogramme d'huile d'olive.

- **Préparation des courbes d'étalonnage**

Injecter les deux séries d'étalons de travail dans le chromatographe liquide haute performance (HPLC) en utilisant une boucle de 10 μ l. Diviser la surface du pic de l'acide téréphtalique par la surface du pic de l'acide orthophtalique et tracer ces valeurs par rapport à la concentration d'acide téréphtalique présente dans les étalons en milligrammes par litre d'huile d'olive.

- **Méthode de calcul**

Les résultats de migration obtenus en milligrammes d'acide téréphtalique par litre équivalent numériquement à des milligrammes par kilogramme. A partir du volume ou de la masse totale de simulant et de surface des matières plastiques utilisées dans l'essai de migration, il suffit de calculer la quantité d'acide téréphtalique ayant migré, en milligrammes par décimètre carré.

I.4.6. Etude de l'interaction contenu/ contenant

A la fin de notre expérimentation, nous nous sommes intéressé à appliquer deux techniques (la microscopie électronique à balayage et la spectrophotométrie d'IRTF) sur les éprouvettes plastiques ayant un contact avec l'huile, pour illustrer l'impact de l'utilisation de la matière plastique en PET sur la conservation de l'huile d'olive vierge.

I.4.6.1. Application de la microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electronic Microscopy) pour étudier la morphologie et la microdéformation du PET au cours de son utilisation (avant et après son contact avec l'huile d'olive vierge).

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons finement focalisé qui provoque l'émission d'électrons. Ces interactions électron/matière constituent des signaux qui sont détectés et envoyés sur un écran cathodique sous forme d'un signal modulé en intensité pour former une image de l'échantillon.

Si l'échantillon est peu ou pas conducteur, une fine couche d'un matériau conducteur (or ou

carbone) est déposée à la surface par évaporation sous vide. Cette opération s'appelle la métallisation. Dans notre étude, la métallisation est faite avec du carbone, on chauffe le carbone entre deux électrodes sous une haute tension et sous vide de l'ordre de 10^{-5} bars. Le carbone se vaporise et se dépose sur la surface de l'échantillon formant une fine couche conductrice de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.

- **L'appareillage**

L'appareil utilisé est de type FEI 200 ESEM (Quanta) environnementale, ayant une tension de résolution de 15KV, équipé d'un système de microanalyse X type PGT (SPIRIT), mené d'un détecteur d'électrons secondaires gazeux (GSED) pour mode environnemental et d'une camera infrarouge. Des tests en microanalyse X ont été réalisés sur le même appareil et même conditions opératoires.

I.4.6.2. Application de la spectroscopie d'infrarouge

Pour vérifier la nature du polymère plastique utilisé dans cette étude, nous avons effectué dans un premier lieu, une identification de l'emballage par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR type PERKIN ELMER 200). Les spectres obtenus en transmission sont enregistrés sur le domaine de nombres d'ondes comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} .

D)-Analyse statistique

5.7-Analyse statistique

Pour pouvoir comparer la significativité statistique entre les différents résultats des échantillons d'emballage, l'analyse de la variance (ANOVA) en utilisant le test LSD (Least Significant Differences) est effectué à l'aide d'un logiciel Statistica 5.5, et le degré de signification donné est pris à la probabilité $p < 0,05$.

Les moyennes et les écart-types sont calculés à partir de trois essais avec Excel de Microsoft Office. La corrélation entre les paramètres étudiés est calculée avec la statistique élémentaire de ce logiciel.

I. Caractérisation de l’emballage avant le contact avec l’huile

Pour une caractérisation préliminaire des bouteilles plastiques obtenues, nous avons réalisé un échantillonnage à la sortie de chaque souffleuse pour effectuer les déterminations suivantes :

I.1. Mesure du poids des bouteilles vides

Le poids des dix bouteilles de chaque lot, prises au hasard de la chaîne de fabrication sont regroupées dans le tableau VII.

Tableau VII: Valeurs du poids des bouteilles plastiques en PET exprimées en (g).

Type de bouteille	Poids (g)			
	Poids minimal	Poids maximal	Poids $m \pm ET$	Norme (Dorlyl, 1993)
(B1) B _{CEVITAL}	25,23	25,44	25, 36 \pm 0,06	25
(B2) B _{SGT-CEVITAL}	25,09	25,25	25,19 \pm 0,05	
(B3) B _{SGT-COGB}	25,08	25,22	25,15 \pm 0,04	

ET : écart-type, m : moyenne.

Nous constatons que le poids des bouteilles ne marque pas des valeurs minimales et des valeurs maximales, il se situe autour de la valeur normalisée « 25 g », ceci confirme la conformité et la bonne qualité des préformes utilisées. L’étude de la variation du poids des bouteilles sélectionnées montre que le poids des bouteilles issues des préformes type CEVITAL est plus élevé que le poids des autres bouteilles, ceci témoigne notre utilisation de deux souffleuses pour injecter et souffler les préformes : l’une à CEVITAL et l’autre à COGB, dont les conditions utilisées sont données et discutées dans le chapitre III. Ces résultats prouvent que la production des bouteilles dans les deux sociétés précitées est homogène.

I.2. Détermination de la performance mécanique des bouteilles

Nous avons testé la performance mécanique des bouteilles destinées à emballer les huiles alimentaires par la réalisation d’un test physique qui s’agit du test d’écrasement et par le contrôle de l’étanchéité.

I.2.1. Test d’écrasement ou test de refoulement

Les valeurs maximales de la force d’écrasement des différentes bouteilles étudiées lues sur les spectres enregistrés sont consignées dans le tableau (VIII).

Tableau VIII : Forces d'écrasement des bouteilles plastiques exprimées en Newton (N).

Type de Bouteille	Force d'écrasement (N)	S (mm)	Norme (N) (Dorlyl, 1993)
B _{Cevital}	879,50 ± 24,50	7,13 ± 0,07	> 300
B _{SGT-Cevital}	876,50 ± 23,81	7,26 ± 0,13	
B _{SGT-COGB}	874,50 ± 21,88	7,15 ± 0,15	

Nos résultats sont nettement supérieurs aux normes de fabrication et les valeurs de la force d'écrasement de toutes les bouteilles testées sont des valeurs très proches, ceci confirme encore une fois que la production des bouteilles pour les deux sociétés est homogène.

A travers ce test, nous constatons que ces bouteilles (fig.16) sont résistantes. Cette résistance est similaire pour les trois types de bouteilles, sachant que c'est la répartition homogène de la matière dans le corps de la bouteille qui conditionne sa résistance mécanique (Anonyme, 2001).



Figure 16 : Photographie des bouteilles plastiques en PET (originaire).

D'après Del Nobile et *al.* (2003), la section circulaire et la présence sur les trois bouteilles d'une ceinture non accentuée à la même hauteur (15 cm), et d'un certain nombre de cannelures plus au moins profondes permettent d'obtenir une bonne résistance au vide.

I.2.2. Etude d'étanchéité des bouteilles

La vérification de l'étanchéité du bouchage a été faite en se référant à la méthode utilisée par le laboratoire de contrôle de qualité d'emballage (Dorlyl,1993) et en utilisant la norme NF H

35-090 , tout en coupant la bouteille au niveau du col et en mettant une goutte de l'encre de chine à l'intérieur du col et la faire glisser jusqu'à la surface du contact bouteille-bouchon. Cependant, si l'ancre, par capillarité forme rapidement un anneau d'un seul côté de la surface de contact bouteille-bouchon, nous déduisons que le bouchage est étanche; tandis que, si l'encre de chine se répand rapidement et forme un anneau des deux côtés de la surface de contact bouteille – bouchon, nous confirmons que le bouchage est non étanche.

Nos résultats de contrôle d'étanchéité appliqué sur un lot de dix des trois bouteilles, ayant subi au préalable une charge de 5 kg en position couchée d'une durée de 8 heures, nous permet de déduire que le système de bouchage type 29/21 utilisé est très convenable et étanche car aucune fuite n'a été observée sur les bouteilles en PET testées.

Le même test a été appliqué sur les bouteilles après un mois de leur fabrication, seulement une bouteille sur 10, a marqué un défaut d'étanchéité où nous avons observé un anneau d'encre des deux côtés de la surface de contact bouteille-bouchon avec une fuite au niveau du col malgré la présence de ce que nous appelons anneau de sécurité (voir Annexe.). Notons qu'en pratique, les zones de fuites seront facilement visualisées. Ces fuites sont souvent dues à des diamètres du col trop grands ou trop petits, à des rayures ou à des décalages de plan de joints. Elles peuvent également être dues à une mauvaise qualité des bouchons.

Cependant, le défaut d'étanchéité des bouchons ne s'explique pas par défaut du système de bouchage car les profils des bagues des bouteilles et les bouchons sont adéquats avec l'embouteilleuse et la connexion normalement est idéale. Dans ce cas, il faut mettre en cause le mauvais conditionnement des bouteilles vides. Ces dernières doivent être stockées dans les lieux à l'abri de lumière et d'humidité. Ces bouteilles marquent une certaine flexibilité et une fragilité au toucher avec un rétrécissement du diamètre ; sans qu'il y ait une variation de leur poids, ceci a été observé sur les bouteilles vides à la fin de notre expérimentation. En conséquence, le bouchage sera non étanche, et les fuites au niveau du col entraîneront :

- une diminution de la durée de conservation des liquides alimentaires avec une vitesse de pénétration d'une quantité d'oxygène à travers de défaut d'étanchéité, sachant que, selon Feigenbaum et *al.* (1998), la quantité d'oxygène pénétrant à travers des défauts de bouchage, peut être de 10 fois supérieure à la diffusion à travers de la paroi d'un emballage en matière plastique.
- Diminution de la résistance à la compression verticale des bouteilles pleines, la tenue au gerbage est donc mauvaise.

- Les fuites permettent aussi le passage, vers la bouteille d'air extérieur, porteur de germes, ce qui est très néfaste dans le cas des produits alimentaires.

En conclusion, nous pouvons dire que les défauts d'étanchéité sont multiples et souvent simultanés. A noter également que toutes les parties impliquées dans la réalisation d'un emballage (PET) c'est à dire : fabricants du compound ou préforme de PET, transformateurs, fabricants de bouchons et embouteilleurs prennent une part de responsabilité dans ce domaine. Une coopération étroite devrait donc être la première action à mettre en œuvre pour investir dans un système de bouchage garantissant une étanchéité optimal (Dorlyl, 1993).

I.3. Détermination de quelques propriétés physico-chimiques du PET

I.3.1. Détermination de l'absorption d'eau de la matière plastique étudiée

L'eau fait partie de notre environnement naturel et donc de celui de la majorité des matériaux que nous utilisons. Nous connaissons depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des matériaux, mais nous avons souvent des idées moins claires en ce qui concerne les matériaux polymères, car ces effets peuvent se manifester de façon plus subtile et à long terme, et leurs mécanismes peuvent être diversifiés.

L'application de la norme internationale ISO-62 :1999 et la norme Algérienne NA-1504 :1990, nous a permis de décrire le comportement du PET à sa température d'ébullition et de mesurer cette caractéristique par une évaluation des éventuelles variations de masse de cette matière plastique en contact avec de l'eau.

Cependant, l'immersion complète des éprouvettes plastiques en PET (B_{CEVITAL}, B_{SGT-CEVITAL} et B_{SGT-COGB}) dans l'eau bouillante a engendré des modifications dans les dimensions et l'état physique de la matière : les échantillons ont subi un enroulement sur eux-mêmes avec une déformation de la surface, cette dernière est devenue de plus en plus dure, les bords sont devenus de plus en plus emmurés, comme ils prennent une forme tubulaire dès le contact avec l'eau bouillante. D'après Dahoun (2009), cette déformation est due à deux principaux mécanismes : l'orientation des chaînes macromoléculaires et la formation de craquelure. Ces craquelures génèrent une augmentation de volume (ce point sera détaillé dans le chapitre III).

La saturation en eau est obtenue après la deuxième immersion ; sachant qu'avec les opérations d'immersion et de séchage successives et répétées, les échantillons en PET ont gardé leur transparence et leur brillance est devenue de plus en plus accentuée avec absence d'impuretés au fond du bain marie. L'absence d'un dépôt au cours de l'immersion confirme que l'eau bouillante ne provoque pas l'extraction de ses composants solubles.

La détermination des variantes de masse des éprouvettes après immersion dans l'eau et, éventuellement, après élimination de l'eau par séchage est donnée dans le tableau (IX) et les résultats de la détermination d'absorption d'eau du PET, sont exprimés en pourcentage d'eau absorbée et en masse d'eau absorbée par unité d'aire exprimée en mg/cm².

Tableau IX: Les résultats de la détermination d'absorption d'eau du PET

Type de bouteille	Masse (mg) d'eau absorbée	Pourcentage (%) d'eau absorbée	Masse par unité d'aire d'eau absorbée (mg/ cm ²)
B _{Cevital}	0,0050 ± 0,0019	0,57 ± 0,1204	0,0009 ± 0,0005
B _{SGT-Cevital}	0,0049 ± 0,0006	0,65 ± 0,0928	0,0013 ± 0,0011
B _{SGT-COGB}	0,0049 ± 0,0014	0,51 ± 0,1130	0,00326 ± 0,0046

La masse d'eau absorbée par les trois type d'éprouvettes en PET est presque identique, elle est estimée de 0,005 mg et que le pourcentage d'eau absorbée du PET est en moyenne de 0,580 ± 0,11 %, il est plus élevé pour les éprouvettes B_{SGT-CEVITAL} que d'autres éprouvettes. La masse d'eau absorbée par unité d'aire est variable, elle est plus élevée pour le PET type SGT-COGB par rapport le PET type CEVITAL. Cette détermination nous mène à supposer que la microstructure du même polymère est différente et celle du type SGT-COGB est favorable pour l'absorption d'eau et que le volume libre occupé par les molécules d'eau est relativement plus élevé du à la présence des microcavités.

Dans les mêmes conditions de détermination, le pourcentage d'eau absorbée trouvé par Manas et *al.*, en 1987 est de 0,01 à 0,1% , alors que Twintex-PET a estimé le taux d'absorption d'eau en 24 heures à 23°C, de 0,16% pour le PET amorphe et de 0,1% pour le PET cristallin. Ces données confirment, qu'effectivement le polymère (PET) comme d'autres polymères thermoplastiques, absorbe une quantité plus ou moins importante d'eau en fonction de leur structure et en particulier de la polarité de leur motif monomère et malgré la polarité du polymère, le taux d'absorption en eau est faible par rapport aux autres polymères (Mercier et Maréchal, 1993).

Les résultats obtenus et les observations relevés de la détermination de l'absorption d'eau du PET montrent que l'eau peut pénétrer dans l'édifice macromoléculaire du polymère, selon Ben Doudou (2005), cette pénétration peut détruire localement les interactions entre chaîne et ainsi leur donner assez de mobilité pour subir des réarrangements morphologiques importants. Nos résultats concordent avec ceux de Sheikhzadeh et *al.* (2010), qui toutefois avaient signalé

la rupture des chaînes au niveau des liaisons esters et une diminution significative du poids moléculaire du polymère.

Une prévision de la masse d'eau absorbée ainsi que l'épaisseur du matériau d'emballage hydraté a été obtenue par Desobry et Hardy en 1994, en concluant que l'hydratation est fonction de la quantité d'eau et également de la stabilité dimensionnelle du matériau d'emballage.

Il est intéressant de souligner que l'eau est un liquide très polaire et son paramètre de solubilité est égale à $48 \text{ j}^{1/2} \text{ cm}^3$, il est un très mauvais extractant de certains types d'additifs, comme il est un bon extractant pour d'autres. Ainsi une question reste posée : l'absence de matières dissoutes décantées au fond du bain marie et l'absence de dépôt mènent à supposer qu'il n'y a pas de pertes d'adjuvants ou alors le PET ne contient pas d'adjuvants solubles dans l'eau, en revanche, l'enroulement qu'à subit le polyester PET s'explique par pleins de matières orientées.

Sachant que les polymères ne se contentent pas de fixer des molécules d'eau, ils réagissent plus ou moins rapidement avec elles, cependant certains auteurs (Rudelle et *al.*, 1995 ; Welle et Franz, 2012) confirment qu'une hydrolyse peut intervenir dans les liaisons latérales et le cas le plus fréquent et le plus important peut être schématisé comme suit :



Les effets d'hydrolyse se superposent toujours à ceux résultant de l'interaction physique entre le polymère et l'eau. Ce phénomène est très lent à la température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlée par diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau (Sheikhzadeh et *al.*, 2010).

Les effets d'hydrolyse se manifestent donc à long terme, plusieurs mois à plusieurs années après (Battum et Lierop, 1997).

Toutefois, la molécule d'eau peut s'insérer dans le réseau macromoléculaire et briser les liaisons secondaires entre les groupes polaires portés par des chaînes voisines pour établir des liaisons préférentielles entre eux. Dans le cas des polymères les plus hydrophiles par exemple : les polyamides et les polyépoxydes, où l'eau a un effet de plastification qui se traduit par la destruction partielle de la cohésion mécanique du réseau qui été assuré par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité moléculaire. La plastification est théoriquement

réversible, autrement dit, les propriétés initiales du matériau sont restaurées après dessiccation. Cependant, cette réversibilité peut être altérée par divers phénomènes : rupture par gonflement différentiel ; hydrolyse ; relaxation de contraintes résiduelles, facilité par l'état de plastification et réarrangement morphologique.

Selon la bibliographie, d'autres conséquences physiques de l'absorption d'eau peuvent avoir lieu comme la chute des propriétés diélectriques : l'augmentation de facteur de dissipation diélectrique, la diminution de la rigidité diélectrique. En pratique, en cas d'immersion ou d'aspersion (pluie) nous pouvons observer l'extraction de plastifiants, ou celle de leurs produits d'hydrolyse.

Le phénomène d'extraction, éventuellement peu important, par lui-même, peut contribuer à raccourcir considérablement les durées de vie en vieillissement naturel si les adjuvants en cause sont des stabilisants entre autre d'une dessiccation des poudres et des granulés avant toute mise en œuvre ; c'est pourquoi, certains fabricants de matières plastiques préconisent de disposer des tanks importants d'agents de dessiccation dans les lieux de stockage de la matière première ou les préformes du PET et même dans les lieux de fabrication des bouteilles car la propriété d'absorption d'eau peut donner un problème d'hydratation lors de la mise en œuvre (Manas et al., 1987; Marcier et Marechal, 1993).

I.3.2. Etude de la dispersion du polymère

La recherche du type de dispersion du polymère a mené à la détermination de la teneur en matières non volatiles et à l'estimation du taux de perte que cette matière plastique pourra perdre sous une température de 105 °C pendant une durée d'une heure et à la pression atmosphérique. A ces conditions, les éprouvettes plastiques en PET ont subi un enroulement sur elles-mêmes, elles sont devenues très rigides et prennent une forme tubulaire. La même observation est déjà relevée lors de l'immersion des éprouvettes plastiques en PET dans l'eau bouillante. Les résultats de cette détermination sont présentés dans le tableau X.

Tableau X : Détermination du taux de la matière non volatile du PET.

Type d'échantillon	MS (%) (moyenne ± écartype)	MS (%) (variance)	Le taux de Perte (%)
B _{Cevital}	99,64 ± 0,06	0,0038	0,3
B _{SGT-Cevital}	99,67 ± 0,05	0,0023	0,33
B _{SGT-COGB}	99,57 ± 0,16	0,0275	0,53
PET(Moyenne)	99,62 ± 0,04	0,0018	0,37

La teneur moyenne en matières non volatiles des trois types d'éprouvettes est de 99,62 %, nous remarquons que l'écart-type et la variance du taux de la matière sèche calculés pour l'éprouvette ($B_{SGT-COGB}$) sont plus élevés que les autres échantillons. Ces résultats montrent que le polymère en polyéthylène téréphtalique, peut perdre son poids à cause de la volatilité de certaines matières entrant dans sa constitution, sachant que, le taux de perte calculé sur les éprouvettes ($B_{SGT-COGB}$) est aussi plus important que les autres échantillons à raison de 0,53% et le taux de perte des éprouvettes ($B_{SGT-Cevital}$ et $B_{Cevital}$) est très faible.

Cette perte pourra être expliquée par l'influence potentielle d'un grand nombre de facteurs : certains sont dues à des propriétés intrinsèques du polymère : la pression de vapeur, le point d'ébullition, d'autres dépendent de la combinaison substances/matières plastiques par exemple : le taux de diffusion de la substance dans la matière plastique ou le coefficient de partage de la substance entre les matières plastiques et les liquides ou les gaz. D'autres, enfin, dépendent des conditions d'expositions par exemple : la période d'exposition, la température d'exposition, le rapport surface/volume (Fick, 1992; Labuza, 1996; Mousavi et *al.*, 1999).

Toutefois, il y a lieu de signaler que les résultats de la détermination de la matière sèche sont des valeurs relatives – et non pas des valeurs vraies– eu égard à la possibilité de décomposition thermique et d'évaporation des constituants de faible masse moléculaire et des plastifiants probablement présents ou à la rétention des solvants par des additifs présents (Lambert et Larroque, 1997).

Cependant, d'après les résultats obtenus, nous suggérons que la formulation du polymère PET en dispersion contient des charges, des pigments ou d'autres auxiliaires, sachant que plusieurs travaux de recherche prouvent la présence des additifs dans le PET ainsi Caltro et *al.* (2003) confirment l'ajout dans des bouteilles en PET destinées à emballer les huiles végétales, l'additif Tinuvin 32 ayant un rôle d'absorbant des rayons UV, cet additif est approuvé par l'union européenne et il est inclus dans la liste positive (Directive 2001/62/CEE).

Un autre additif a été identifié, Tinuvin 234, dans les simulant des aliments gras avec un taux de diffusion de $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, son taux de migration dans l'huile d'olive estimé est de 2,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Begley et *al.*, 2004). En revanche, plusieurs d'autres références indiquent que le PET ne contient pas d'additifs (Vasari, 2010; Zweifer, 2001).

II : Etude de l'évolution de la qualité de l'huile d'olive vierge au cours du stockage

II.1. Introduction

L'étude de l'impact de l'utilisation de l'emballage plastique en PET sur la qualité de l'huile d'olive vierge « *Chemlal* » a été réalisée par une étude de la variation de quelques indices chimiques en fonction de la durée et la température du stockage.

II.2. Evolution des indices chimiques de l'huile

II.2.1. L'indice d'acide

Les résultats de l'évolution de l'acidité de l'huile d'olive en fonction de la durée et la température de stockage sont représentés dans la figure (18).

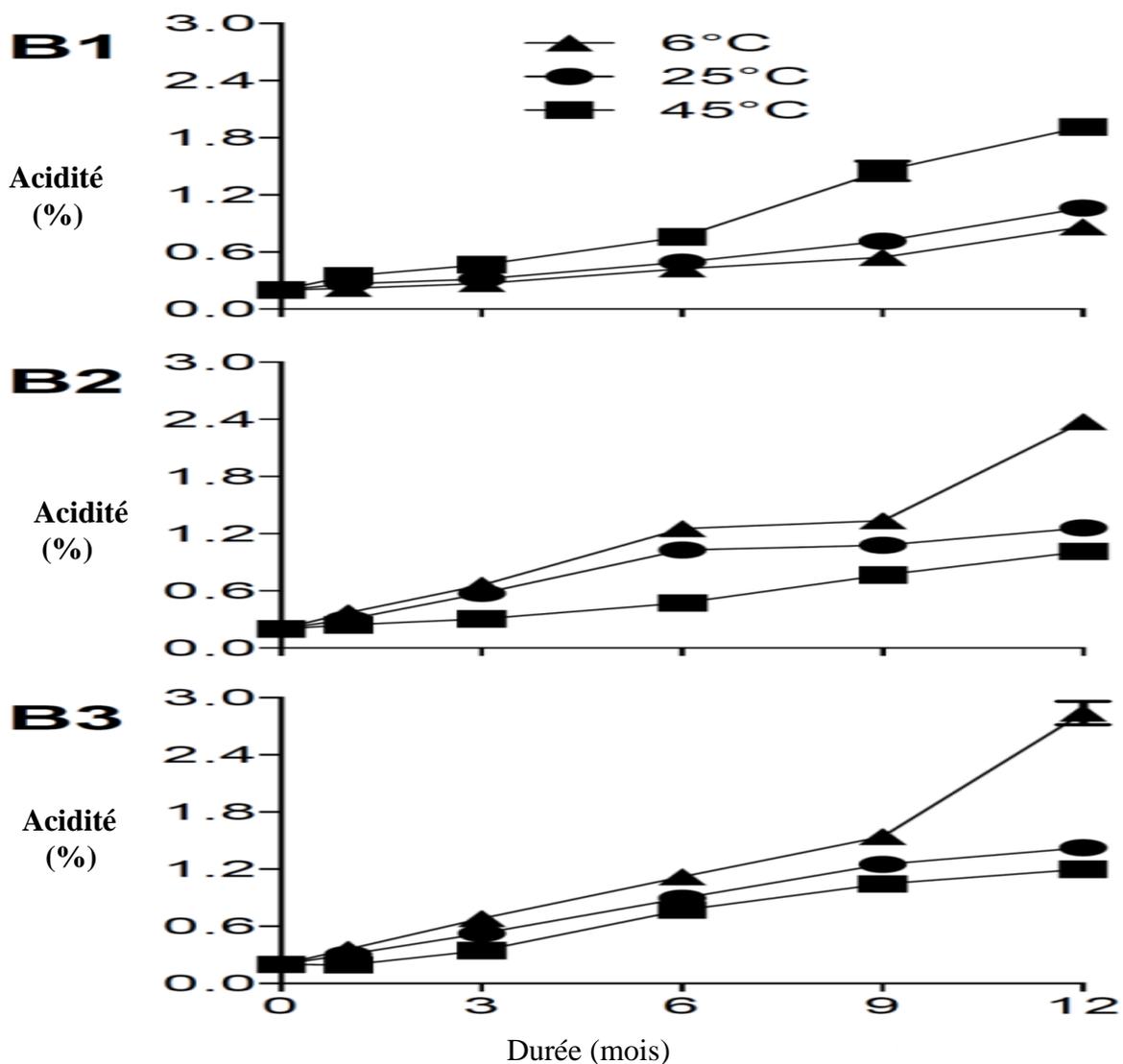


Figure 18: Variation de l'acidité de l'huile d'olive stockée dans les trois bouteilles B1, B2, B3 en fonction de la température du stockage.

(B1 : *B_{Cevital}*, B2 : *B_{SGT-Cevital}*, B3 : *B_{SGT-COGB}*)

Nous avons noté, une faible évolution de l'acidité de l'huile d'olive conditionnée dans des bouteilles B_{Cevital} au cours les quatre premiers mois du contact à basse température et à température ambiante. La valeur d'indice d'acide trouvée est égale à la valeur limite fixée par la norme ISO-660 : 1977 et Codex Alimentarius (1999) qui est de 0.4 mg/g d'huile d'olive.

Cette légère variation de l'acidité par rapport à l'acidité initiale de l'huile s'explique par les caractéristiques de cette huile au moment où elle est mise en conservation. Cependant, l'huile utilisée dans cette étude présente une faible acidité, elle est estimée à 0.3% largement en dessous de la valeur fixée par (COI, 2003) pour l'huile de catégorie « extra vierge » $\leq 0.8\%$, et un taux de l'humidité à l'état de trace, il est de l'ordre 0.09% : cette valeur n'excède pas la valeur maximale tolérée par l'huile d'olive extra vierge qui est de 0.2%, car les corps gras sont des esters, ils sont facilement hydrolysables, et des traces d'eau peuvent entraîner la formation d'acides gras et de glycérol qui se traduit par l'évolution de l'acidité de l'huile.

L'analyse de la variance montre qu'aucune différence significative de l'acidité n'apparaît entre l'huile conditionnée dans les trois types de bouteilles à basse température et à température ambiante. Nous constatons donc qu'entre les lots (Lot A et Lot B), il n'y a pas une évolution significative de l'acidité pour les trois types de bouteilles. Des résultats similaires ont été trouvés par Calligaris et *al.* (2006). Ces derniers ont signalé que le stockage de l'huile d'olive vierge en conditions réfrigérées ne présente aucun avantage qualitatif par rapport à un stockage à 25°C.

En revanche, l'acidité de l'huile d'olive ayant subi un étuvage à 45°C augmente au cours du stockage dans tous types de PET, ceci a été constaté par (Tawfik et Huyghebaert 1997 ; Mendez, 2005). L'étude statistique montre une corrélation significativement positive (0.94 avec $p < 0.01$) entre l'acidité libre de l'huile et sa durée de conservation.

D'après le règlement CEE 2568/ 1991 (COI, 1996) et COI/T15/N.C. N°3 Rev.1 du 5 décembre 2005, les valeurs de l'indice d'acide permettent de classer tous les échantillons stockés à basse température dans la catégorie des huiles « extra vierge » sur une période de six mois de stockage. Nos résultats indiquent qu'à la température ambiante et dans les trois types de bouteilles, l'huile perd sa catégorie après quatre mois de stockage.

II.2.2. L'indice de peroxyde

La figure (19) illustre l'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive au cours de son stockage, dans les trois types de bouteilles plastiques en PET, sur une période de douze mois.

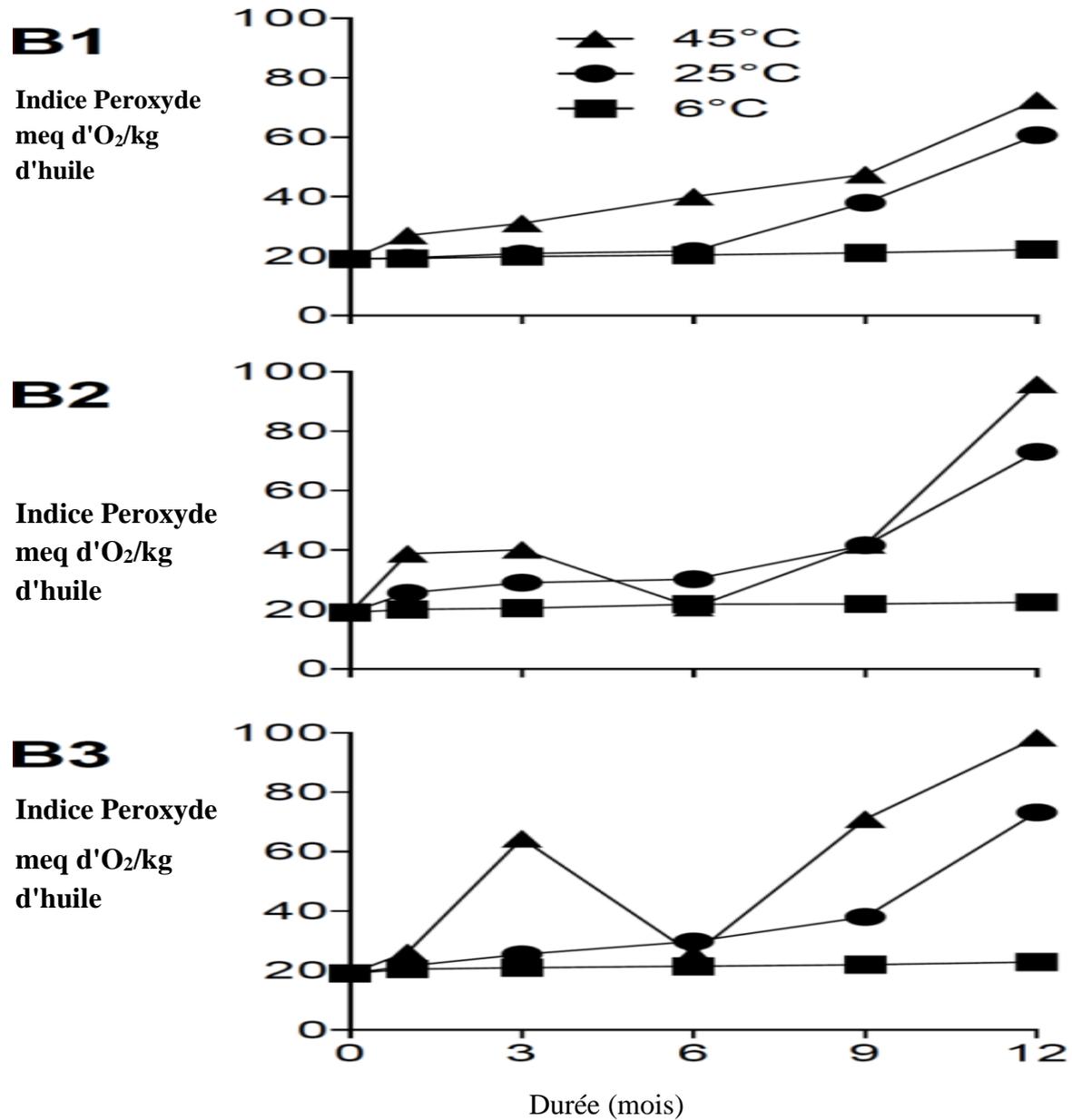


Figure 19 : Variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive stockée dans trois types de bouteilles (B1, B2 et B3) en fonction de la température du stockage.

(B1 : $B_{Cevital}$, B2 : $B_{SGT-Cevital}$, B3 : $B_{SGT-COGB}$)

L'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile étudiée au cours du stockage a montré une augmentation plus prononcée pour atteindre des valeurs élevées et remarquablement élevées en dépassant la norme fixée par le Conseil Oléicole International (COI) et aussi bien par l'Union Européenne (EU) pour les huiles vierges. Ainsi, au bout de douze mois de stockage, des valeurs moyennes de 22.88 meq d'O₂/kg d'huile stockée au frais et de 73.24 meq d'O₂/kg d'huile mise à la température ambiante ont été enregistrées. L'analyse statistique de l'évolution de cet indice montre un effet très hautement significatif en fonction de la température et de la durée de stockage. Cette évolution est liée à la formation des peroxydes dont l'accroissement est accélérée par la température et notamment par les acides gras insaturés libérés par hydrolyse (Rahmani, 1989). L'indice de peroxyde est exprimé en milliéquivalent d'oxygène par Kg d'huile, cet indice sert à évaluer l'état d'oxydation d'une matière grasse au cours du stockage, et ne doit pas dépasser 20 meq d'O₂/Kg pour toutes catégories d'huile d'olive. Il indique l'état de rancissement de l'huile par l'évaluation de la quantité de peroxydes présents. L'augmentation de la température de conservation peut donc induire une oxydation plus rapide de l'huile, Ben Takaya et Hassouna (2005) avaient déjà signalé que la vitesse d'oxydation augmente régulièrement avec l'augmentation de la température et qu'elle double pour chaque hausse de température de 12°C. D'après nos résultats, nous pouvons affirmer que l'indice de peroxyde présente une évolution similaire à celle de l'acidité car les peroxydes ont atteint un niveau plus élevé à partir du quatrième mois de stockage à la température ambiante pour tous les types du PET et à partir de six mois pour l'huile conditionnée dans les bouteilles ($B_{Cevital}$ et $B_{SGT-Cevital}$); cette dernière a montré une évolution plus au moins similaire que celle stockée au frais, ceci a été déjà constaté par Calligaris (2006). En revanche, la régression de l'indice de peroxyde constatée à partir de six mois de stockage de l'huile dans l'étuve a été déjà notée par Ben Takaya et Hassouna (2005). Cette régression est attribuée à la disparition des composés secondaires d'oxydation provenant de la décomposition des peroxydes, ceci montre que l'auto-oxydation de l'huile est d'autant plus rapide que la température est plus élevée (Angerosa et Giacinto, 1993).

Bien que l'indice de peroxyde soit un critère très utile pour apprécier les premières étapes d'une détermination oxydative, il demeure cependant insuffisant pour évaluer l'état de l'oxydation de l'huile. L'oxydation primaire, qui conduit à la production d'hydroperoxydes, est responsable de la formation des diènes conjugués qui absorbent à 232 nm et aussi bien de triènes conjugués absorbant à 270 nm. Cette mesure peut être donc complétée par une détermination de l'absorbance UV à 232 nm et 270 nm (Olle, 2002).

Néanmoins, la mesure de l'extinction spécifique au voisinage de 232 nm peut être considérée comme un indicateur « fraîcheur » de la matière première alors que l'extinction spécifique au voisinage de 270 nm peut aussi nous renseigner d'une façon précise sur l'état d'oxydation de l'huile ; cette valeur est plus difficile à interpréter car elle ne permet pas de mettre en évidence la différence entre les produits d'oxydation, de ce qui reste dans l'huile et celle qui se forme postérieurement durant le stockage, et qui est responsable d'odeur et saveur typique du rancissement, tout de même, la spectrométrie est souvent utilisée pour détecter les composés oxydés dans une huile d'olive vierge (Mordret, 1997).

II.2.3. L'extinction spécifique à 232 nm et à 270 nm

Les résultats de l'absorption spécifique à une longueur d'onde $\lambda=232$ et 270nm de l'huile d'olive stockée dans les trois types de bouteilles à trois niveaux thermiques sont reportés dans la figure (20).

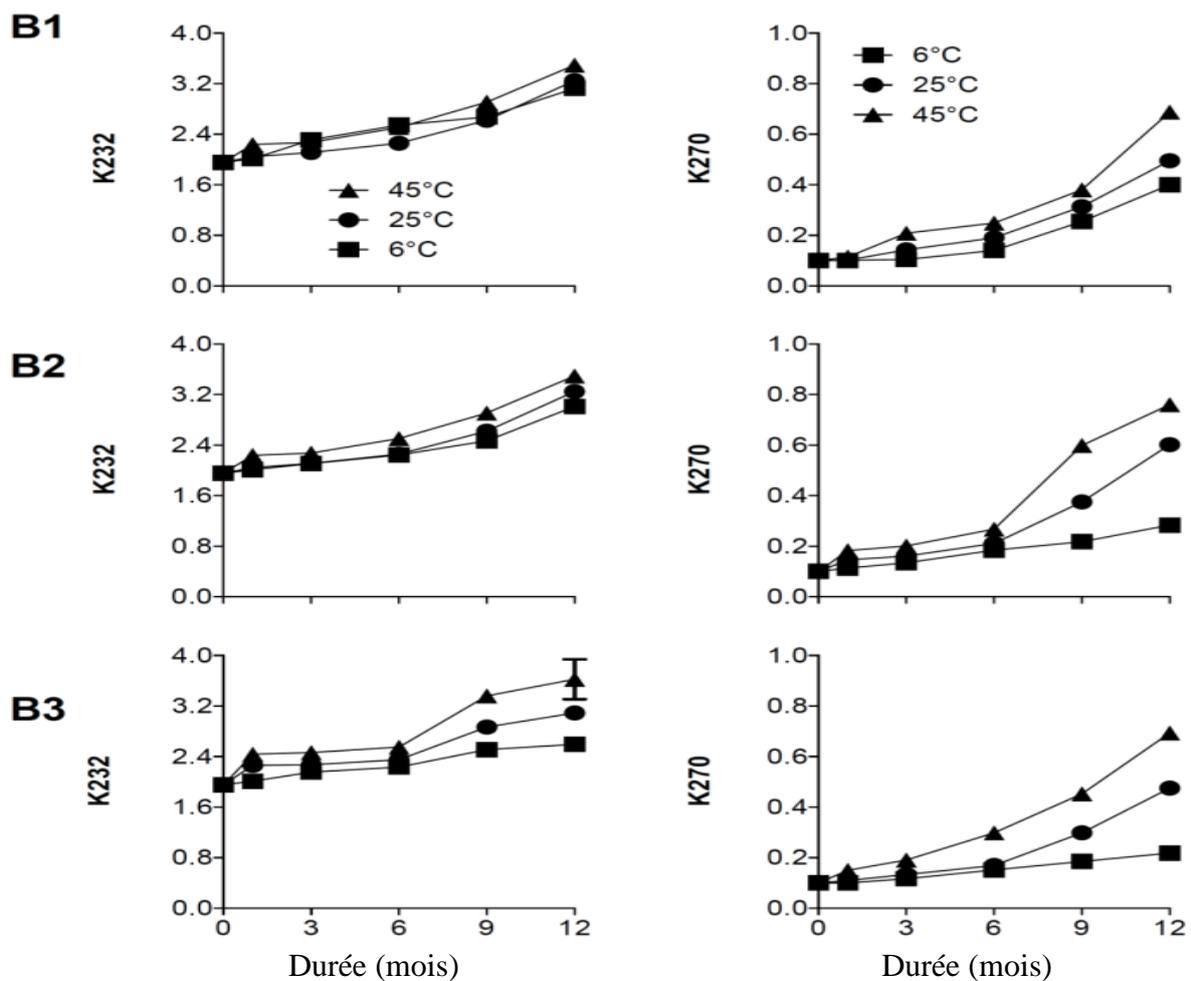


Figure 20 : Evolution de l'extinction spécifique à (232, 270) nm de l'huile d'olive stockée dans (B_{Cevital}, B_{SGT-Cevital}, B_{SGT-COGB}) en fonction de la température de stockage.

L'évolution de l'extinction spécifique à 232 nm d'huile d'olive stockée à basse température, à la température ambiante et à l'étuve dans les trois types de bouteilles est très lente jusqu'au six mois de stockage (Fig. 20). Elle ne présente pas une augmentation significative sur cette durée de contact. Les valeurs trouvées sont inférieures à la valeur limite fixée par COI qui est de 3,5. Les valeurs supérieures aux limites prévues par les normes sont observées au-delà de 120 jours de contact avec l'emballage plastique en PET. Il en est de même pour l'huile stockée dans emballage type B_{Cevital} et B_{SGT-Cevital} qui présentent un niveau de dégradation similaire, par contre, l'huile d'olive contenue dans l'emballage type B_{SGT-COGB} développe une variation remarquable de leurs extinctions. Les valeurs d'extinction augmentent en passant de l'échantillon stocké à la température ambiante à l'échantillon exposé à une température élevée de manière très significative. Sur une durée d'un an de contact d'huile d'olive avec son emballage en PET et à la température ambiante, les valeurs d'extinction à $\lambda=232$ nm enregistrées sont très élevées et supérieures à la limite fixée. Certainement, cette évolution est la conséquence de la disponibilité de l'oxygène et de la lumière et du degré de la perméabilité de l'emballage (Wolf, 1994, Ben Takaya et Hassouna, 2005).

De ce fait, pour confirmer l'hypothèse, que si le contenu en peroxyde est élevé, les réactions secondaires suivront un autre chemin en produisant des produits caractérisés par une absorbance dans leur majorité à une longueur d'onde d'ordre $\lambda=270$ nm, c'est la raison pour laquelle qu'en pratique, la valeur de l'extinction des huiles à cette longueur d'onde, est considérée comme un critère permettant de juger la présence des composés secondaires d'oxydation (Mordret, 1997).

La figure (20) renferme les valeurs d'extinction spécifique à 270 nm d'huile d'olive stockée dans des bouteilles en PET. Tant pour l'huile stockée dans des bouteilles type B1, B2, B3, il y a une formation de composés responsables de l'augmentation de l'extinction spécifique à 270 nm pendant les 120 jours premiers de la conservation. Les valeurs exprimées à 270 nm sont comprises dans le limite fixée par la norme ($\leq 2,25$) (COI, 2003).

Dans l'ensemble, les résultats statistiques concernant l'évolution des indices de qualité de notre huile montrent l'effet hautement significatif de l'emballage et l'effet significatif du couple température-durée. Finalement, il ressort de cette étude que le conditionnement de l'huile d'olive dans des bouteilles plastiques en PET ne donne pas une meilleure conservation de sa qualité. Nos résultats concordent avec ceux de Caponio (2005) et Méndez et ses collaborateurs (2007) qui ont montré l'inadéquation qualitative de l'utilisation du plastique transparent en PET pour la conservation de l'huile d'olive vierge.

III. Etude de l'évolution de la qualité de l'emballage au cours du stockage

III.1. Introduction

L'impact de l'utilisation du matériau plastique en PET dans la conservation de l'huile d'olive a été déterminé par l'étude de l'évolution de sa qualité au cours du stockage et par la définition de quelques caractéristiques thermo-mécaniques de ce type d'emballage par l'utilisation de certaines méthodes analytiques (Hamitri-Guerfi et *al.*, 2016).

III.2. Etude de l'évolution de la qualité d'emballage

Le contact de l'huile d'olive avec son emballage en PET a donné un changement de la forme de la bouteille. La figure (21) représente l'état des bouteilles après le remplissage et le stockage. Les images correspondantes témoignent la réalité du contact huile-bouteille.

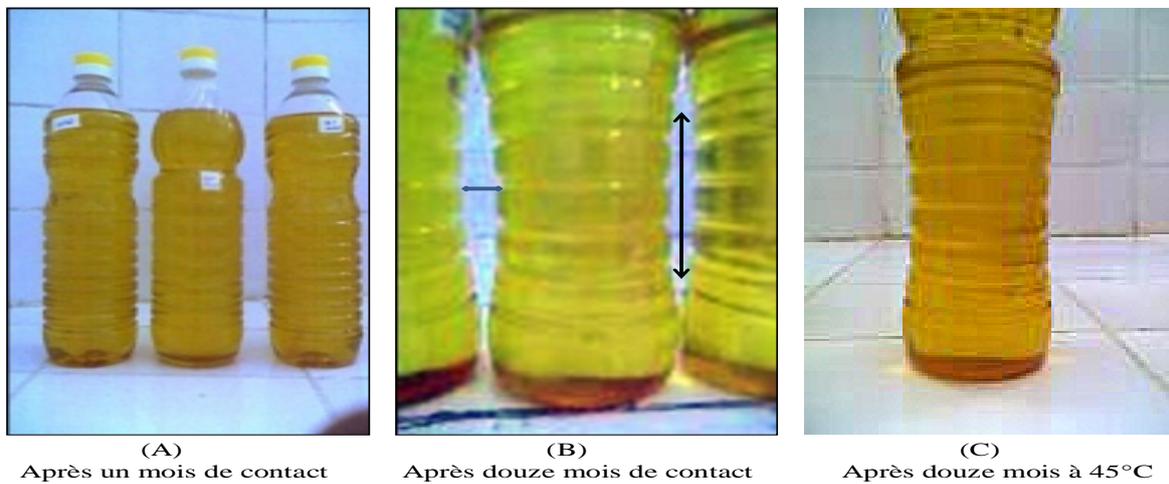


Figure 21: Photographies des bouteilles en PET au cours du stockage (Originnaire)

Le résultat de l'interaction huile-PET a été défini pour les trois lots de bouteilles (Lot A, Lot B et Lot C) après un mois et douze mois de contact avec l'huile d'olive.

III.2.1. Après un mois de contact

Les bouteilles ont été convenablement fermées juste après leur remplissage en huile, en utilisant des bouchons connectés à un anneau de sécurité (anneau de garantie du bouchage) de plus le résultat du test d'étanchéité a prouvé que le bouchon sélectionné et utilisé s'emboîte parfaitement sur le goulot sans possibilité de fuite ou de relâche.

En effet, après trente jours de contact et à trois niveaux thermiques, les observations suivantes ont été relevées :

Un recourbement vers l'intérieur de la paroi de la majorité des bouteilles (figure 21B, 21C). Ce recourbement se localise vers la moitié de la longueur de la bouteille vers sa partie haute ; autrement dit, ces bouteilles sont étirées vers l'intérieur et la force d'étirement est coincée par la rigidité de la partie haute de la bouteille plus précisément de la ceinture vers le col, ce qui fait que ces bouteilles ont l'allure d'être absorbées par le produit emballé.

Cette rigidité est un peu plus accentuée chez les bouteilles ayant été soufflées au niveau du complexe agroalimentaire « Cevital » (lot des bouteilles B_{CEVITAL} et B_{SGT-CEVITAL}) par rapport aux bouteilles ayant été soufflées au niveau de la société « COGB » (lot des bouteilles B_{SGT-COGB}); ceci ne peut être expliqué que par la forme du moule et les conditions de fabrication des bouteilles (Del Nobile et al., 2003).

Ce changement d'allure a touché toutes les bouteilles mises à l'étuve, tandis que les bouteilles conservées à basse température sont restées intactes (figure 21/A) et seulement trois bouteilles sur neuf de chaque lot de bouteilles ambiantes ont subi ce changement d'allure.

La température joue donc un rôle fondamental dans la vitesse de diffusion, c'est la raison pour laquelle à la température de 45°C, toutes les bouteilles sont affectées par ce phénomène et à la température ambiante ce composé macromoléculaire peut subir un écartement des chaînes entre elles.

Ceci pourrait être relié aussi à la diffusion des molécules du produit emballé à travers les ouvertures qui se créent statistiquement dans le réticule moléculaire de la matière plastique suite à une agitation thermique des segments de la chaîne polymérique (Welle et Franz, 2012). Ces observations semblent mettre en cause, d'après notre recherche bibliographique, le conditionnement des bouteilles PET vides ; rappelons que ces dernières ont marqué au préalable une performance mécanique meilleure avec des valeurs du test de refoulement très élevées, c'est pourquoi les fabricants des préformes et des corps creux en polyester phtalique, préconisent de disposer des tanks remplis d'agents dessiccants dans les lieux de leur fabrication ou de leur transformation et surtout de leur stockage car l'humidité est le facteur déterminant dans la stabilité des performances mécaniques des récipients ou des objets en PET (Morrison, 2008).

D'après, Lemieux (Dorlyl, 1993), ces observations correspondent au phénomène « collapse » ou affaiblissement de la paroi, c'est un phénomène connu, quoique parfois déconcertant du fait qu'il est impossible de prévoir le laps de temps au bout duquel il intervient et la manière dont il se produit. Il est principalement dû à l'imbibition de la matière plastique pendant laquelle sa rigidité flexionnelle n'est plus à même de supporter les tensions instaurées et tend en conséquences à se recourber vers l'intérieur (Ranalli, 1996).

Ceci nous mène à supposer que cette matière plastique en PET, en perdant sa rigidité flexionnelle n'est plus la même de supporter les tensions internes instaurées pendant l'étirage du soufflage et tend en conséquence à se recourber vers l'intérieur.

Cependant, pour confirmer cette dégradation de la qualité de la bouteille, nous nous sommes attelés à un test néphélométrie déjà appliqué par Labuza en 1996 ; il s'agit de remplir les bouteilles plastiques à tester, en nombre de deux au moins, avec un solvant convenable, le plus utilisé pour les thermoplastiques est le toluène ; et de les exposer à la lumière du jour pendant un mois.

Après, cette durée de contact du polyéthylène téréphtalate avec le toluène, nous avons remarqué que les bouteilles testées ($B_{CEVITAL}$, $B_{SGT-CEVITAL}$ et $B_{SGT-COGB}$) sont influencées par les groupements hydrocarbonés du toluène et le résultat de ce contact se traduit par la déformation de l'architecture de la bouteille avec la disparition des rayures et le recourbement vers l'intérieur de la surface de la paroi. Ces observations confirment que le matériau ne présente pas une résistance mécanique suffisante pour compenser la pression interne due à l'expansion des gaz occlus et que ce composé macromoléculaire organique du type haut polymère, dans certaines conditions et à la température ambiante, peut se déformer et se gonfler suite à la pénétration du solvant et à l'écartement des chaînes entre elles ainsi que leur collision (Ranalli, 1996).

Cependant, par déduction, nous pouvons dire que la cause première et presque toujours unique du recourbement observé sur les bouteilles plastiques en PET ayant subi un contact avec l'huile d'olive vierge, est la dépression qui se forme à l'intérieur du corps creux à cause de la perméation insuffisante de l'extérieur vers l'intérieur des gaz atmosphériques qui devraient compenser les pertes dues à la volatilité du liquide contenu ou remplacer le volume des gaz au dessus du niveau du liquide, qui réagissent chimiquement avec le produit emballé. C'est cette surpression qui va déformer le matériau et diminuer l'épaisseur en entraînant une augmentation de sa perméabilité, sachant que le fond de la bouteille représente toujours une zone à perméabilité non homogène à cause de fortes variations d'épaisseurs qui existent dues à des étirements provoqués au moment du formatage (Trotignon et *al.*, 1996).

III.2.2. Après douze mois de stockage

En plus de l'affaiblissement de la paroi déjà observé dès le premier mois de contact avec l'huile d'olive, les bouteilles (figure 21) ont montré une fragilité plus au moins importante à la touche durant toute la période d'expérimentation, avec l'apparition des craquelures à la

surface des bouteilles, alors qu'une craquelure n'est possible que dans un matériau dont le comportement intrinsèque comporte une instabilité plastique (Ponçot et *al.*, 2013).

Visuellement, et d'après les observations relevées, nous pouvons donner une séquence suivante relative à la résistance des bouteilles au stockage: $B_{SGT-COGB} < B_{SGT-CEVITAL} < B_{CEVITAL}$.

Dans certains matériaux plastiques, la déformation plastique du polymère est due à deux principaux mécanismes : l'orientation des chaînes macromoléculaires et la formation et la multiplication de craquelures connues sous le nom « stress cracking » (Morrison, 2010).

Detrez et ses collaborateurs (2011) ont reporté qu'il existe plusieurs théories décrivant la genèse des craquelures, mais aucune ne fait l'unanimité à cause des difficultés à observer les premières étapes du craquelage et à relier les contraintes locales aux contraintes macroscopiques.

Kramer (1983) confirme que les craquelures proviennent de défauts tels que des impuretés, des porosités initiales ou des rayures en surface et la naissance de craquelure est due à la présence dans la microstructure de défauts ou d'inclusions qui provoquent localement une augmentation de contraintes.

Ces craquelures (craze en anglais signifiant « petite fissure ») génèrent une augmentation de volume ou de zone plastifiée au cœur de la matrice du polymère, qui représente une fraction importante de la déformation effective totale. Cette variation de volume peut être mesurée in situ au cours d'un essai de traction (Dahoun, 2009).

III.3.L'évolution des propriétés mécaniques en traction des bouteilles en PET

Les essais de résistance à la traction permettent d'étudier le processus de déformation du matériau plastique, selon la température de mise en œuvre.

Il est bien connu que le comportement mécanique du PET aux températures de service inférieures à la transition vitreuse posait des problèmes d'instabilités plastiques, ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à un essai de traction unidirectionnelle, à une température inférieure à T_g , la déformation qui en résulte peut atteindre dans certaines conditions, une limite d'instabilité qui donne naissance au phénomène de striction caractérisé par la figure suivante :

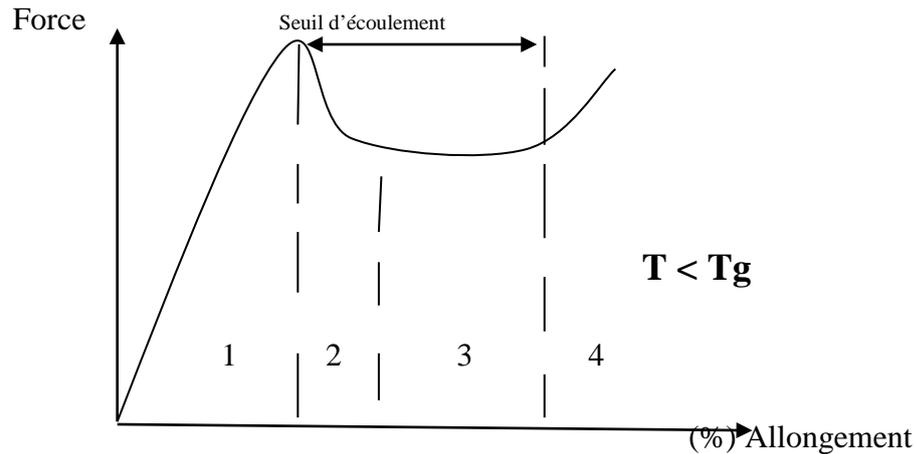


Figure 22 : Courbe caractéristique de la déformation plastique en traction (Engelaere, 1980).

Cette courbe de traction typique d'un polymère semi-cristallin peut être découpée en trois phases :

- (1)-Zone de déformation homogène réversible ;
- (2)-Déformation plastique provoquant la striction ou « strain softening » ;
- (3)-Propagation de la striction ;
- (4)-« Stress hardening » c'est le durcissement : démarre lorsque la striction est propagée sur la totalité de l'éprouvette, qui conduit à sa rupture.

La déformation induite par la striction varie notablement d'un polymère à un autre, elle constitue une grandeur intrinsèque du matériau, indépendante des conditions expérimentales mise en œuvre (Engelaere et *al.*, 1980).

Plusieurs auteurs ont montré que l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques en traction du matériau d'emballage (PET) au cours de son utilisation permettra de définir la qualité du matériau et sa compatibilité avec le contenu (Engelaere et *al.*, 1980 ; Ben Tekaya et *al.*, 2007 ; Dahoun, 2009).

En effet, dans cette étude, des essais de traction ont été effectués selon les normes ISO 527-1 (1993) et ISO 527-3(1993) au point initial et après un contact avec de l'huile d'olive pour étudier la résistance mécanique en traction des bouteilles plastiques en PET en fonction de la température et la durée du stockage. La machine utilisée a établi des diagrammes reliant la contrainte à la déformation. La contrainte en traction c'est la force de traction par unité de surface de la section transversale initiale supportée par l'éprouvette à chaque instant de l'essai.

A partir des diagrammes contrainte/déformation, nous nous sommes intéressés à déterminer le pourcentage de l'allongement à la rupture qui définit l'accroissement de la longueur de l'éprouvette à la rupture, exprimé en pourcentage par rapport à la longueur initiale.

Les courbes obtenues présentent un premier stade viscoélastique suivi par un comportement transitoire à la limite élastique qui se traduit par un crochet de faible amplitude, correspondant à l'apparition d'une striction (correspond aux zones ½ de la figure 22). Ce crochet (cas éprouvettes type « SGT-COGB) est suivi d'un long stade plastique: nous observons un durcissement progressif du à l'orientation des chaînes macromoléculaires pendant la traction. Ces courbes indiquent que les éprouvettes en PET ont atteint la rupture dans des conditions opératoires appliquées ; ils ont franchi la zone élastique pour atteindre la rupture à partir d'une déformation assez faible sachant que les chaînes sont pré étirées lors de l'élaboration des bouteilles.

✓ Avant contact

Les résultats moyens des courbes de traction du PET avant le contact avec l'huile d'olive vierge sont résumés dans le tableau (XI).

Tableau XI: Résultat de l'essai de traction des éprouvettes plastiques (avant contact avec l'huile).

	Types d'éprouvettes		
	B1	B2	B3
Force de traction (MPas)	111.96 ± 3.254	75.89 ± 5.0742	106.70 ± 2.937
Allongement-rupture (%)	27.94 ± 4.831	44.29 ± 1.8708	29.28 ± 1.9587

*(B1 : B_{CEVITAL}, B2 : B_{SGT-CEVITAL} et B3 : B_{SGT-COGB}).

Nous remarquons que le pourcentage de l'allongement à la rupture des éprouvettes plastiques type SGT-CEVITAL est plus élevé que les autres types d'éprouvettes plastiques, il est estimé à 44.29% ; et les éprouvettes plastiques en PET type CEVITAL ont prouvé une force de traction plus élevée que les autres types d'éprouvettes plastiques alors que le pourcentage de l'allongement à la traction enregistré est le plus faible.

Nous pouvons conclure d'ores déjà que, le poids des bouteilles est homogène et visiblement les bouteilles sont identiques et structurellement semblables, or la résistance à la rupture qui s'agit de la contrainte de traction maximale supportée par l'éprouvette au cours de l'essai de traction poursuivi jusqu'à rupture diffère d'un type d'éprouvettes à un autre du même polymère.

✓ Après contact

Des essais de traction sont effectués sur les trois types d'éprouvettes au point initial et après une année de contact à trois températures avec l'huile d'olive, ainsi, les résultats moyens sont donnés dans la figure (23).

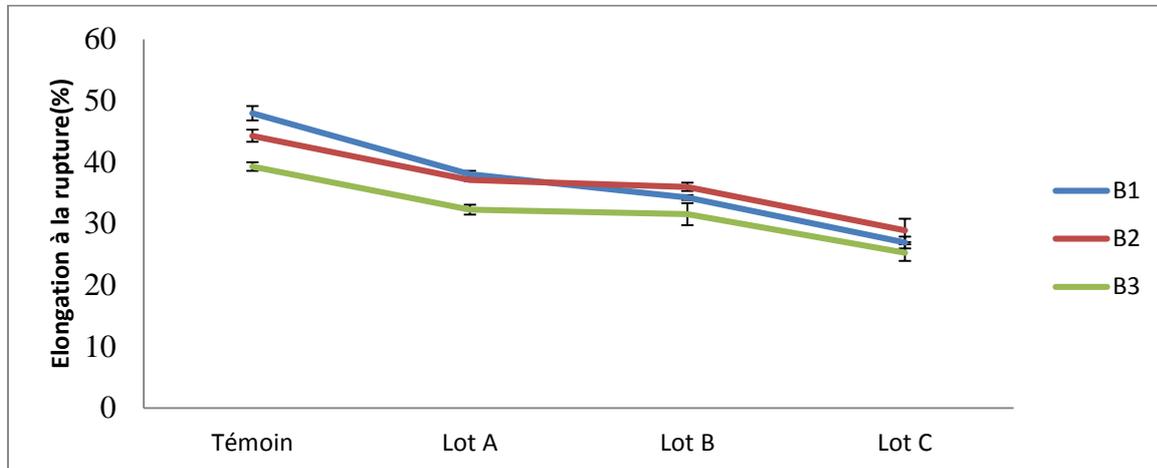


Figure 23 : Evolution de l'allongement à la rupture des éprouvettes en PET au cours du stockage. (B1 : $B_{CEVITAL}$, B2 : $B_{SGT-CEVITAL}$ et B3 : $B_{SGT-COGB}$).

Les courbes obtenues de l'essai de traction illustrent que la déformation élastique du matériau est tenace et que ce matériau atteint toujours la rupture avant une déformation de 100%. Des résultats similaires ont été trouvés par Ben Takaya (2007), en appliquant la même méthode normative sur des éprouvettes plastiques en PET stockées à une température de 40°C sur une durée de 30 jours.

Les courbes de l'évolution de l'allongement à la rupture des éprouvettes plastiques en PET au cours du stockage montrent que les éprouvettes plastiques en PET type B2-SGT-Cevital-donnent une meilleure résistance à la rupture par rapport aux autres éprouvettes suite à un contact prolongé avec l'huile d'olive.

La résistance à la rupture est directement liée à la concentration en bout de chaînes qui sont autant d'amorces de rupture (Dahoun, 2009). Cependant, les chaînes du polymère constitutive de l'emballage deviennent plus flexibles au cours du stockage et se prête ainsi à de plus amples déformations. A ce niveau, nous pouvons constater que les résultats de la résistance à la traction expliquent et corroborent nos observations visuelles retenues sur l'allure des bouteilles en particulier l'affaiblissement de la paroi dès le premier mois de contact avec l'huile d'olive vierge.

L'étude statistique montre que les résultats moyens de la force de traction et le seuil de rupture du PET évoluent de manière significative avec la température de la conservation.

Plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de déformation plastique du PET comme Vigny et al. (1999), Billon et al., 2000 ; Ponçot et al., 2013 ; Bach et al., 2000, Dahoun, 2009).

Selon ces auteurs ce phénomène peut contribuer à la formation d'un pseudo-réseau macromoléculaire, celui-ci serait formé par les enchevêtrement des chaînes qui produiraient une déformation limite indépendante du taux de pré-orientation initiale de l'échantillon.

Vigny et al. (1999) ont utilisé un système original d'essais de traction à pilotage vidéométrique pour étudier le comportement mécanique à court et long terme des feuilles en PET et ils ont montré qu'il y a une réorganisation structurale qui s'effectue dans le temps grâce à la technique « Vidéo Traction », qui donne accès au comportement intrinsèque du matériau en temps réel dans une large gamme de température.

Pour comprendre l'évolution de la qualité des bouteilles en PET au cours du stockage, nous estimons qu'il est logique de mettre en cause le processus de fabrication de l'emballage, la forme du moule et le trajet que la préforme subit pour obtenir une bouteille thermiquement stable et enfin leur influence sur la stabilité thermomécanique de la bouteille au cours de son utilisation (Anonyme, 2001).

III.4. Etude de l'effet du procédé de fabrication sur l'évolution de la qualité des bouteilles

La fabrication des bouteilles en PET à partir des préformes est schématisé dans la figure 24.

Le cycle du soufflage est composé des étapes suivantes :

- 1-Chargement préforme froide
- 2-Chauffe préforme
- 3-Début d'étirage mécanique / début pré-soufflage
- 4-Fin d'étirage/fin pré-soufflage
- 5-Soufflage des bouteilles.
- 6-Sortie de bouteille.

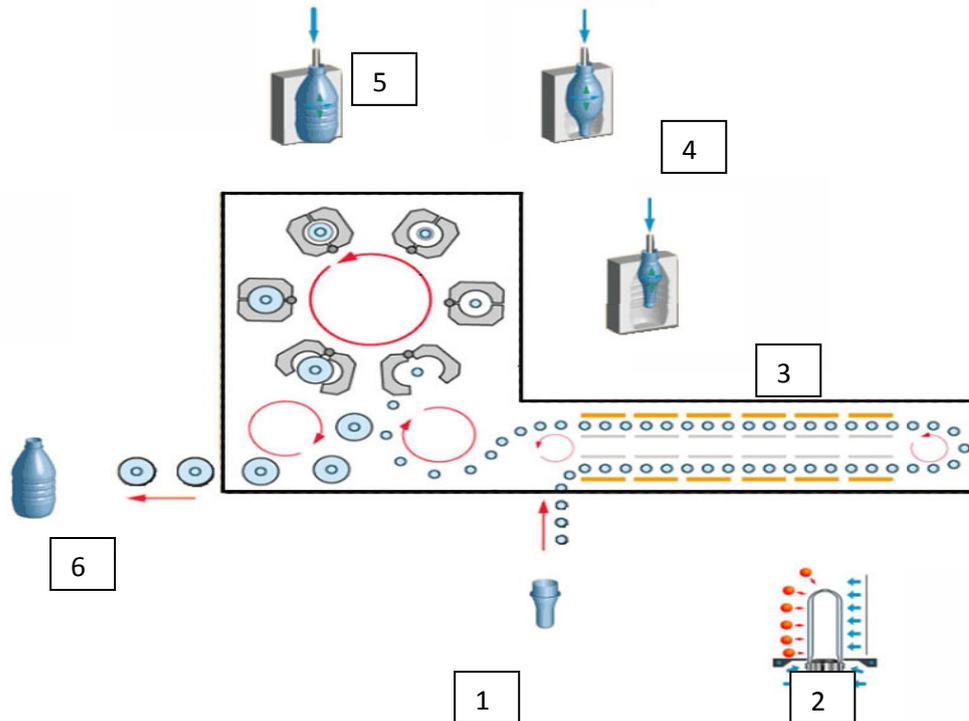


Figure 24 : La chaîne de la fabrication des bouteilles en PET à partir des préformes.

- **Le trajet de la préforme à la bouteille**

La préforme passe par un poste de transfert à la roue de chauffage pour être réchauffée. Cette section de chauffage est munie de radiateurs à infrarouge. La température de la préforme est réglée et mesurée. La préforme passe dans un récipient d'alimentation, ce dernier est équipé d'un profil d'équilibrage qui réduit la force de pression que les préformes exercent sur la bande transporteuse du fond du récipient. La pression d'accumulation pousse la préforme dans un dispositif de retournement où la préforme retourne à 180°C pour passer dans le poste de soufflage muni de deux demi-moules refroidie à une température de 11°C, pour assurer la production de bouteille à fond hémisphérique.

La bouteille à proprement parler est fabriquée en trois étapes :

1/-La préforme est tout d'abord étirée vers le fond du moule au moyen d'une tige métallique à une vitesse de l'ordre de 1m/s.

2/-Lors de l'étape de pré-soufflage en plus de l'action de la tige d'élongation vient s'ajouter l'action d'une faible pression d'air (de 5 à 9 bars) provoquant la naissance de l'expansion bidirectionnelle d'une bulle qui forme la bouteille (la bulle se développe et se propage vers le fond du corps creux).

3/-Lors l'étape de soufflage, l'application d'une pression d'air élevée (de l'ordre de 40 bars) plaque la matière contre la paroi du moule, cette étape dure 3 à 4 s. Le soufflage de la préforme amorphe épaisse (2 à 4) mm injectée est ainsi transformée en une bouteille semi-cristalline mince (0.3- 0.5) mm.

Lors de la fabrication du corps creux (bouteilles), la phase finale du procédé consiste donc à soumettre une préforme injectée à la combinaison d'un étirage longitudinal et une pression interne. Le soufflage est suivi par la phase de dégazage qui précède l'ouverture du moule et libération de la bouteille (Annexe 1).

Dans la présente étude, le principe du procédé de fabrication des bouteilles utilisé par les deux sociétés (CEVITAL et COGB) est pratiquement le même et les conditions de soufflage des préformes maintenues et relevés à partir du tableau de contrôle de la chaîne de fabrication des bouteilles sont données dans le tableau XI.

Tableau XII : Les conditions du soufflage des préformes.

Température (°C)	Souffleuse CEVITAL	Souffleuse COGB
Température en absence de préforme	21.8 - 22	26
Température d'étirage	98	95 - 97 à 98
Température de refroidissement	9.9 à 10.1	9.9 à 10.1
Température de relâchement	60	60
Température de soufflage	95-105	95-105

En plasturgie, les températures de mise en œuvre sont bien définies en fonction de la nature du polymère. Il est utile de noter en ce qui concerne le procédé d'étirage-soufflage du PET que les préformes ne sont pas libérées à des températures inférieures de 60°C. Celles-ci seront soufflées dans un intervalle de température compris entre 95 à 105 °C. De plus, les bouteilles doivent être exposées à des températures de l'ordre de 65°C pendant 25 à 30 secondes, ce qui est nécessaire pour avoir la stabilité thermique des bouteilles.

La gamme de faisabilité du procédé est limité par l'apparition d'une structure thermiquement active (qu'il faut éviter) aux plus hautes températures et la température d'étirage pourra être variable en fonction du type de la résine (Manas et *al.*, 1987 ; Anonyme, 2001).

Dans notre cas, les données du tableau XII confortent ces suppositions et les conditions de soufflage appliquées dans les deux sociétés sont presque les mêmes, seulement, nous voyons que la température d'étirage des bouteilles au niveau de CEVITAL est fixe par contre celle

appliquée au niveau COGB est variable, elle peut être inférieure à 98°C de 4°C et la température relevée en absence de la préforme est plus importante par rapport à celle appliquée à Cevital.

Les températures de soufflage des préformes en PET sont déterminées en fonction de ses différentes zones (voir le tableau de la figure 25). Ces zones représentent des différentes parties de la préforme qui conditionnent la future forme de la bouteille selon le degré de température de soufflage reçu.

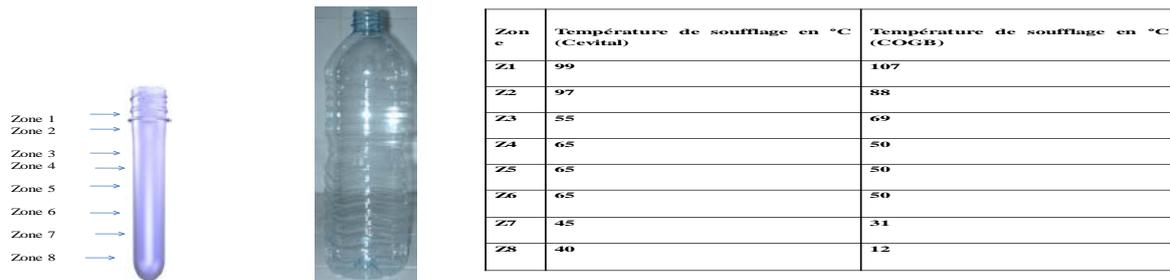


Figure 25 : Les zones de la préforme et les températures de soufflage correspondante.

En effet, en comparant les données du tableau de la figure 25 et en se référant au procédé de fabrication de Sig-Corpoplast (Anonyme, 2001), nous pouvons dire que les conditions de soufflage utilisés par les deux sociétés sont adéquates et que les bouteilles sélectionnées sont stables thermiquement ; néanmoins, nous soulignons que les températures de soufflage Cevital sont plus élevées que celles de COGB avec un écart variable allant de 8 °C à 28 °C selon les zones. Probablement c'est la raison pour laquelle nous avons trouvé que leur poids est plus élevé.

Il ressort que le soufflage des bouteilles en PET génère des modifications importantes des propriétés mécaniques du matériau. Ceci s'explique par la théorie d'injection-moulage et la théorie qualitative du moulage ; qui sont basées essentiellement sur des données rhéologiques sur le concept du niveau d'énergie, structure moléculaire et théorie de transfert de chaleur. Le matériel n'est jamais le même, l'histoire de la température est toujours différente (en fonction de la distribution du poids moléculaire, du degré de polymérisation et les impuretés, il est exposé à l'humidité de l'air, la compression dans le cylindre, le matériel est compressible, étiré et soumis à des changements de propriétés à la sortie du moulage. Ces propriétés peuvent se différencier tout le long de la chaîne d'alimentation et donc le matériel peut s'altérer avec le temps à cause de son environnement.

Selon Gorlier *et al.* (2001) le chemin de déformation (lors de la fabrication des corps creux) imposé au matériau est complexe et se décompose en différentes étapes, successivement uni-axiales puis bi-axiales plus au moins équilibrées. Seule la phase de pré-soufflage qui ne représente que 10% de la durée totale de la mise en forme, celle-ci correspond à l'essentiel de la déformation et les vitesses de déformation vont de quelques secondes à une centaine de secondes (figure 26).

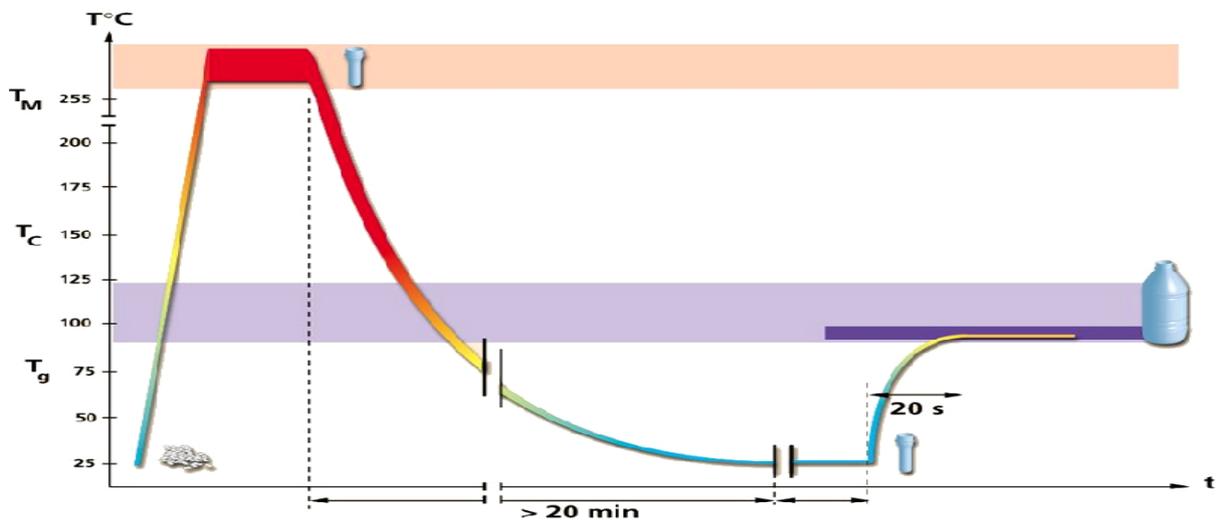


Figure 26: Les conditions opératoires de la production d'une bouteille (Gorlier *et al.*, 2001).

Les conditions opératoires de la production d'une bouteille sont définies par les trois températures (T_g , T_f , T_c) seront définies un peu plus loin.

La déformation s'accompagne d'un très fort durcissement structural souvent associé à une cristallisation induite par la déformation. Ce durcissement est le résultat de la cinétique de déformation, il est du à la modification de la microstructure (cristallisation et orientation macromoléculaires (Gorlier *et al.*, 2001).

Plusieurs modèles ont décrit le comportement du PET lors du procédé de soufflage étirage, mais aucun des modèles n'est totalement adapté. Une évolution qualitative de la souplesse moléculaire avec le couple (vitesse- température) est observée.

Dans le but de trouver une explication, une synthèse a été réalisée à partir d'un document « New aspects on optimizing thermal stability » de Sig Corpoplast, pour en conclure, qu'il est difficile de comparer des souffleuses de bouteilles PET, qui sont de la mécanique lourde. Mais des techniques mises en œuvre et surtout de la précision du processus de fabrication va dépendre la qualité des bouteilles et la maîtrise de la fabrication des bouteilles dépend principalement de trois paramètres :

1. la répartition homogène de la matière dans le corps de la bouteille, qui conditionne sa résistance mécanique,
2. les tensions résiduelles à l'intérieur de la paroi. Elles jouent sur les propriétés des bouteilles, notamment leur résistance, sachant que la chaleur peut contribuer à un relâchement des tensions résiduelles.
3. le degré de « cristallinité », qui doit être le plus élevé possible.

Ces phénomènes sont liés à des organisations moléculaires fonctions du couple temps/température de la matière première.

Lorsqu'un certain nombre de conditions favorables sont réunies (régularité structurale, refroidissement lent, orientations...), les polymères peuvent donner lieu à une cristallisation partielle (organisation locale de chaînes parallèlement les unes aux autres et liées par les forces intermoléculaires de Van Der Waals).

Dans la pratique, le processus de cristallisation est influencé par deux facteurs importants: la vitesse de refroidissement après la mise en œuvre et l'orientation qui peut favoriser une forme cristalline au détriment des autres. La transformation (soufflage) s'accompagne donc d'une dégradation limitée et l'enchaînement structural pourra être plus ou moins régulier et conduit à des séquences différentes. Toutes ces irrégularités peuvent influencer directement ou indirectement les propriétés physiques ou chimiques du matériau (Chevalier et Benoit, 2007).

Bach et *al.* (2011) a présenté deux modes de cristallisation du PET : la cristallisation par refroidissement depuis l'état fondu et la cristallisation par étirage mécanique déformation; dans le cas des bouteilles en PET, la cristallisation est induite par déformation pour avoir une microstructure particulière. Le PET n'est pas un élastomère (veut dire qu'il est non réticulés) mais que sa cristallisation induite crée des points de jonctions » permanent » le polymère est représenté par un ensemble de chaînes contraintes par des enchevêtrements possédant une certaine mobilité. La mobilité des chaînes est gênée par des segments des chaînes aromatiques.

Pour avoir une idée sur la structure de notre polymère et pour illustrer l'effet du stockage sur certaines propriétés du PET, nous avons cherché à définir l'histoire thermique de l'emballage utilisé dans notre étude par l'utilisation de la technique DSC.

III.4.1. Caractérisation thermique de l’emballage en PET par DSC

La mesure par DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour étudier la transition thermique des polymères lors du chauffage ou du refroidissement.

Des fragments de bouteille (B1, B2, B3) de (15 mg) ont été analysés avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, et les résultats obtenus sont représentés dans la figure (27).

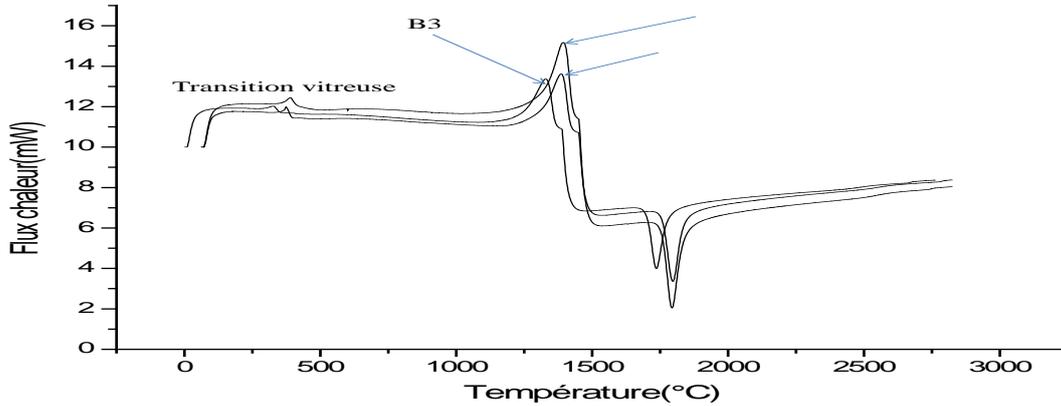


Figure 27: Thermogramme DSC obtenu lors du chauffage des bouteilles en PET

(B1 : $B_{CEVITAL}$, B2 : $B_{SGT-CEVITAL}$ et B3 : $B_{SGT-COGB}$).

Sur la courbe, nous observons un pic réduit correspond à la transition vitreuse (T_g) caractéristique de la phase amorphe du matériau, sachant que la transition vitreuse est définie comme le passage d’un état vitreux à un état liquide surfondu ou caoutchoutique, lors du chauffage d’un matériau. Dans les matériaux polymères, ce paramètre est particulièrement important car tout polymère possédant forcément des zones amorphes en quantité plus ou moins importante sera affecté par le phénomène de transition vitreuse. Le second pic correspond à la cristallisation du matériau (T_c), et se distingue à ($\approx 205^\circ\text{C}$) il s’agit d’un pic exothermique qui correspond à la cristallisation de la partie amorphe du PET. Et enfin, un pic endothermique vers ($\approx 260^\circ\text{C}$) associé à la fusion de la phase cristalline développée au cours du chauffage et d’une éventuelle cristallinité initiale.

Les températures correspondantes à l’apparition de ces différents pics suite à l’analyse DSC avant contact avec l’huile d’olive sont reportées dans le tableau (XIII).

Tableau XIII: Résultats de la caractérisation thermique de l’emballage en PET par DSC exprimés en (°C).

Type Echantillon	T: transition vitreuse (Tg)	T: cristallisation (Tc)	T : fusion (Tf)
B1	80.063	204.37	260.98
B2	81.02	205.43	260.021
B3	79.025	207.53	257.021

*(B1 : B_{CEVITAL}, B2 : B_{SGT-CEVITAL} et B3 : B_{SGT-COGB}).

La température de la Tg des bouteilles (B1, B2, B3) se trouve dans le même intervalle de température [79-81] °C, mais, elles sont très élevées par rapport aux valeurs données par Manas *et al.* (1987) (Tg = 69°C) et Ben Takaya *et al.* (2007) (Tg = 77°C).

La détermination de cette température est très intéressante. En effet, quand le polymère atteint la Tg, les chaînes moléculaires peuvent bouger les unes par rapport aux autres et en conséquence, toutes les propriétés du matériau change considérablement lors du passage de la transition vitreuse car elle correspond au passage d’une zone de faible agitation moléculaire à une agitation moléculaire d’amplitude importante impliquant l’ensemble de la chaîne macromoléculaire, on parle alors de mobilité délocalisée associée à une augmentation de la fraction de volume libre dans le matériau ceci corrobore avec les résultats de l’étude du comportement mécanique en traction (Engelaere *et al.*, 1980; Billon et Gorlier, 2002; Ponçot *et al.*, 2013).

Selon, Gorlier (2001) qui a suggéré que le formatage par soufflage de bouteille en PET prend place de 12 à 22°C au dessus de la température de transition et le polymère se rétractent souvent lors de la montée en température avec l’apparition des mouvements de longs segments de chaînes, il apparait qu’il y a une différence structurelle entre bouteille B3 et les bouteilles (B1, B2) ceci ne peut être expliquer que par les conditions de fabrication. Rappelons que la température d’étirage appliquée par COGB est inférieure à celle de CEVITAL.

Il est important d’attribuer une attention particulière à la température de recristallisation de B3 étant supérieure à celle des autres bouteilles, car cette température permet une mobilité des chaînes macromoléculaires suffisante pour créer une réorganisation vers un état d’équilibre que constitue l’état cristallin , elle dépend de nombreux paramètres comme par exemple : la structure, la masse molaire, la présence de plastifiants et/ou d’impuretés, de l’histoire

thermique du matériau : une augmentation de la vitesse de refroidissement lors de la mise en œuvre du matériau diminue sa cristallinité, et, de son histoire mécanique par exemple l'étirage du matériau augmente sa cristallinité. La cristallisation et la fusion des polymères sont des phénomènes liés à l'existence d'un degré d'ordre intermoléculaire grâce à l'effet d'orientation des chaînes. L'évolution du pic de cristallisation et le pic de fusion correspond à l'état métastable, le matériau subit donc un vieillissement qui se traduit par une légère fluctuation de la courbe (Verdu, 1990).

En conclusion, les résultats de la DSC montrent que les trois types de transition connue en science des polymères existent pour B1, B2 et B3 et les courbes correspondantes confirment la présence d'un taux suffisant de désordre dans la structure moléculaire des trois bouteilles puisque le contact thermique entre l'échantillon et le capteur DSC varie pendant la mesure.

A ce niveau nous pouvons suggérer que cette caractérisation thermique des bouteilles (B1, B2, B3) pourra justifier le taux élevé de la migration globale de B3 par rapport à B2 et B1; le même raisonnement a été appliqué par Khaneghah *et al.* (2013) en justifiant la migration spécifique de l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique des bouteilles en PET dans les huiles végétales (tournesol, soja, coton et huile en mélange) par le test DSC.

Il a été démontré que durant la mise en forme d'un matériau, la cristallisation et l'orientation diminuent la mobilité moléculaire des chaînes polymériques et lorsque le matériau est refroidi, sa structure moléculaire reste figée dans un état métastable. Par conséquent, dans le produit fini, à la température d'utilisation, il existe une certaine mobilité résiduelle qui permet des changements très lents de l'arrangement spatial du réseau macromoléculaire vers l'équilibre (Verdu, 1990).

Signalons par ailleurs que nous n'avons pas la possibilité d'appliquer la mesure DSC sur les échantillons après le contact avec l'huile d'olive. Toutefois, il faut savoir que Ben Takaya *et al.* (2007) ont montré que le spectre thermique de l'emballage plastique en PET a donné des pics de fusion et de transition vitreuse aux mêmes intervalles de température avant et après contact de 30 jours à 40°C avec de l'huile d'olive et les valeurs relevées sont : ($T_g=77.1^\circ\text{C}$, $T_f=248.9^\circ\text{C}$) avant contact et ($T_g=83.0^\circ\text{C}$, $T_f=249.3^\circ\text{C}$) après contact.

IV : Etude de l'interaction contenu-contenant

IV.I. Introduction

Nos résultats de l'étude de l'évolution de la qualité aussi bien du contenant (emballage en PET) que le contenu (huile d'olive extra-vierge) pourraient être associés aux deux principaux phénomènes ayant lieu lors de cette mise en contact selon Kiritsakis et *al.* (2002) et Ben Takaya et *al.* (2007), à savoir la migration des constituants depuis la matière plastique jusqu'au contenu, mais surtout, la pénétration de l'huile au sein de l'emballage.

Dans ce chapitre nous voulons étudier la migration moléculaire de l'emballage plastique vers l'aliment gras et montrer l'effet de l'interaction contenu contenant car le principal problème sécuritaire de l'emploi des matériaux plastiques dans le conditionnement de l'huile d'olive vierge concerne la migration moléculaire des composés d'emballage vers l'aliment gras.

IV 2. Mesure de la migration des constituants du matériau en PET vers l'huile.

L'emballage plastique contient souvent beaucoup de composants en plus du polymère de base. Les additifs sont exigés pour que le processus de fabrication donne des résultats acceptables et pour que le produit fini ait les caractéristiques désirées.

Le polymère de base lui-même contiendra le monomère et les oligomères en plus des traces des constituants du mélange de polymérisation (comme les catalyseurs et de tous les produits de décomposition résultant de ces derniers).

Ces composés parce qu'ils sont de faible poids moléculaire, un potentiel existe pour leur migration dans l'aliment emballé. Des résidus téréphtaliques peuvent être présents dans les matières plastiques après le traitement de mise en forme des matériaux. Lorsque, ces matières plastiques sont en contact avec les denrées alimentaires, des résidus d'acide téréphtalique monomère peuvent migrer dans les denrées alimentaires (Shepherd, 1982 ; Nérin et *al.*, 2016).

IV 2.1 Les méthodes d'essais pour la migration globale dans l'huile d'olive

Les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objet en matière plastique sont harmonisées à l'échelle européenne. La directive 82/711/CEE du conseil du 18 octobre 1982 modifiée par la directive 97/48/CEE établissent la procédure à suivre, et les règles de base pour les essais de migration.

Dans notre étude, nous nous sommes basée sur la prénorme européenne ENV 1186 :1994; celle-ci est destinée à fournir des recommandations sur le choix des conditions et les méthodes d'essais les plus appropriées à la détermination de la migration globale dans les simulants des constituants des matériaux en matière plastique destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Cette prénorme qui a conduit à l'établissement de la norme EN NF 1186: 2003. Cette dernière a été utilisée pour estimer le degré d'interaction entre l'aliment gras et le matériau plastique et dont une seule face seulement est destinée à entrer en contact avec la denrée alimentaire par la détermination de la quantité totale des substances cédées par le matériau d'emballage et ayant migré vers l'huile; sous des conditions d'essai et de température choisie en fonction des conditions de contact dans l'emploi réel.

Nous avons choisi deux protocoles d'essai pour estimer le degré d'interaction entre l'aliment gras et le matériau plastique sur une seule face:

- Le premier protocole est conforme à la norme EN NF 1186-2 ; qui consiste à déterminer la migration globale par immersion totale dans l'huile d'olive.
- Le second est conforme à la norme EN NF 1186-10 qui consiste à déterminer la migration globale dans l'huile d'olive : c'est une méthode modifiée à utiliser en cas d'extraction incomplète de l'huile d'olive.

IV.2.2. Détermination de la nécessité de conditionner les éprouvettes en PET

Antérieurement, avant d'entamer la mesure de la migration globale de la matière plastique vers l'huile alimentaire, nous avons vérifié au préalable, la nécessité de conditionner les éprouvettes en matière plastique suivant une atmosphère contrôlée et ensuite l'aptitude de l'huile d'olive à servir de simulant de denrée alimentaire grasse et également la triheptadécane à servir d'étalon interne.

La procédure effectuée pour déterminer le comportement des éprouvettes en matière plastique en égard à leur teneur en humidité montre que la différence de masse des éprouvettes testées (nous avons pris 6 échantillons d'un mélange des éprouvettes de trois types de PET), sous deux types d'atmosphères, avant et après de leur sortie de l'atmosphère contrôlée est inférieure à 5 mg (tableau XIV).

Tableau XIV : Masses des éprouvettes sous une atmosphère contrôlée exprimées en (g).

N° d'éprouvette	PET	
	A	B
1	0,7737	0,7748
2	0,7619	0,7639
3	0,7711	0,7721
4	0,7801	0,7809
5	0,7742	0,7767
6	0,7748	0,7786

A : Masse d'éprouvette avant l'entrer dans l'atmosphère contrôlée exprimée en (g).
 B : Masse d'éprouvette après la sortie de l'atmosphère contrôlée exprimée en (g).

Cette différence non significative (A : $0,7726 \pm 0,006$ g, B : $0,7745 \pm 0,006$ g) de poids nous permet de conclure que le conditionnement des éprouvettes en PET n'est pas nécessaire avant chaque opération de pesée dans la procédure d'essai.

Il est à noter que si cette différence de masse est supérieure à 5 mg, nous aurions déduit que ces éprouvettes présentent une sensibilité à l'humidité dans ce cas, il existe une procédure normative à effectuer pour déterminer le poids des éprouvettes et ceci au moyen d'un séchage sous vide soit dans un four sous vide à (60 ± 5) °C, soit dans un dessiccateur sous vide placé dans un four à 60°C.

IV 2.3. Résultat de détermination de l'aptitude de l'huile d'olive à servir de simulant de denrée alimentaire grasse et de la triheptadécanoïne à servir d'étalon interne

L'aptitude de l'huile d'olive à servir de simulant de denrée alimentaire grasse et de la triheptadécanoïne à servir d'étalon interne a été confirmé par la comparaison du chromatogramme des esters méthyliques produits par l'huile d'olive avec le chromatogramme de la préparation basée sur l'extrait de l'échantillon, sachant que la triheptadécanoïne est ajoutée avant l'extraction de l'huile d'olive absorbée par les éprouvettes en matière plastique ; cette mesure garantit que les composants actifs ou extractibles des plastiques réagissent aussi bien avec l'étalon interne qu'avec l'huile d'olive extraite.

Ainsi, la comparaison entre ces chromatogrammes révèle que le chromatogramme de l'extrait de l'échantillon ne présente pas des pics avec des temps de rétention similaires à ceux des pics des esters méthyliques de l'huile d'olive, par conséquent il n'y a pas de substances migrantes

susceptibles de migrer hors des matières plastiques et pouvant interférer avec la méthode de chromatographie phase gazeuse utilisée pour doser l'huile d'olive.

Cependant, les objets qui contiennent ces substances peuvent être soumises à l'essai en utilisant d'autres simulants gras comme 'huile de tournesol ou mélange des triglycérides synthétiques ou en appliquant d'autres méthodes d'essai dites les « tests de substitution » réalisés à l'aide des liquides simulateurs volatils pour la détermination de la migration globale des matières plastiques destinées à entrer en contact avec des denrées alimentaires grasses en concordance avec la directive du conseil 82/711/CEE et ses amendements ultérieurs.

La migration globale de substances non volatiles d'un échantillon de matériau ou l'objet en plastique dans le liquide simulateur est déterminée comme étant la masse de résidu non volatil après évaporation du liquide simulateur à l'issue de l'immersion ; la masse du résidu non volatil est exprimée en milligrammes par décimètre carré de surface de l'éprouvette.

A titre indicatif si le chromatogramme de l'extrait présente un pic avec un temps de rétention similaire à celui du pic du méthyl-hepta décanoate et présente plus de 10% de sa hauteur ou aire il convient d'envisager un autre étalon interne comme l'acide hydrocinnamique ou l'acide trinonodécanoïque.

IV.2.4. Mesure de la migration globale

L'estimation du degré d'interaction entre l'aliment gras et le matériau plastique en PET, est effectuée dans des conditions simulées du contact sur une durée de dix (10) jours à une température de 40 °C (Lambert et Larroque, 1997). Cette période de contact est recommandée par la CEE pour les produits alimentaires emballés et stockés dans les conditions de température ambiantes (Directive 93/8/CEE). Sachant que FDA (food drug administration) a recommandé une période de 10 jours à 49°C (Shepherd, 1982). Les conditions proposées par divers chercheurs et les conditions conventionnelles à utiliser pour les tests de substitution de l'étude de la migration des constituants des matériaux plastiques destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires sont récapitulées et données en annexe 3.

La migration globale d'un échantillon plastique est déterminée comme étant la perte de masse des échantillons plastiques dites aussi éprouvettes, après immersion dans l'huile d'olive par unité de surface destinée à entrer en contact avec l'huile d'olive (CE/72/2002, 2002).

La migration globale dans l'huile d'olive est calculée en soustrayant la masse d'huile d'olive retenue par les éprouvettes plastiques, de la masse de l'éprouvette après extraction de l'huile d'olive; puis en soustrayant cette masse de la masse initiale de l'éprouvette. Cette détermination ne peut pas se faire par un simple calcul de perte de poids de l'échantillon, car l'huile a pu en même temps migrer dans le matériau à tester ; ainsi, il est nécessaire de ré-extraire cette huile absorbée par le plastique et si cette extraction n'est pas sélective ou incomplète, des erreurs peuvent se produire dans le résultat final.

Notons que, la perte totale en masse est exprimée en milligrammes par décimètre carré de la surface de l'éprouvette destinée à entrer en contact avec des denrées alimentaires et la migration globale est notée en tant que moyenne des dix essais. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (XV).

Tableau XV : Les quantités d'huile d'olive vierge absorbées par l'emballage en PET et le taux de la migration globale.

Type d'échantillon	Poids d'huile d'olive absorbée (mg)	Migration globale (mg/dm ²)
B1	0,2722 ± 0.026	13,35 ± 0.14
B2	0,7947 ± 0.0183	16,98 ± 0.02
B3	0,6338 ± 0.0228	28,46 ± 0.06

*(B1 : B_{CEVITAL} , B2 : B_{SGT-CEVITAL} , B3 : B_{SGT-COGB})

Nous remarquons d'après le tableau (XV) qu'une valeur minimale de la migration globale calculé est trouvée par l'emballage type CEVITAL (13,356 ± 0,14) mg/dm² et une valeur maximale est obtenue par l'emballage type SGT-COGB qui est supérieure aux deux autres emballages (28,46 ± 0,06) mg/dm². Ces résultats ainsi calculés selon la norme EN 1186-2003 sont supérieures à la limite fixée par la communauté Européenne. Sachant que, la limite de la quantité globale de substances migrantes de la paroi d'emballage vers l'huile conditionnée à ne pas dépasser pour un emballage alimentaire, est fixée par la directive 90/128/CEE parue au journal officiel Européen du 21 mars 1990, cette barre supérieure est de 10 mg/dm² de surface du matériau.

Ainsi, les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent céder leurs constituants aux denrées alimentaires en quantités dépassant 10 milligrammes de constituants totaux par décimètre carré de surface du matériau. Cependant, cette limite est fixée à 60 milligrammes de constituants cédés par kilogramme de denrées alimentaires (mg/kg) (Directive 2002/72/CE, 2002). La directive 2006/141/CE, 2006 a précisé que 60 mg de constituants totaux par kg de simulant de denrée alimentaire est une limite pour les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires pour nourrissons et enfants en bas âge. Cette limite est de 8 mg/dm² dans la législation Mercosul (Directive 56/92/Mercosul, 1992).

La fixation des limites de migration repose sur l'hypothèse conventionnelle selon laquelle 1kg de denrée alimentaire est consommée quotidiennement par une personne de 60 kg et les denrées sont emballées dans un récipient cubique d'une surface de 6 dm² susceptible de céder la substance.

Dans ce cadre Reeves (1997) trouve des taux moyens de migration globale entre 16,0 mg/kg à 24,6 mg/kg alors que Ben Takaya (2007) trouve une valeur de 13,9 mg/kg. Par ailleurs, Freire et ses collaborateurs (1999) ont trouvé une valeur de 1,4± 0,25 mg/dm² en utilisant une solution d'acide acétique comme simulant pour une température de 90°C et pour une durée de 60 minutes.

Par ailleurs, il est intéressant de citer les résultats de Tawfik (2005) obtenus par l'utilisation d'une méthode pratiquée par quatre laboratoires accrédités ayant un principe très proche à la méthode normalisée et appliquée dans notre étude. Dans ce cadre, les éprouvettes de dimension (7 x 5) cm sont immergées dans l'huile (tournesol, palme et olive) et sont incubés à 24 °C et 37 °C pendant 20 et 60 jours. Ainsi, la quantité d'huile d'olive absorbée par les éprouvettes en PET est de 0,56 – 0,69 – 0,72 – 1,01 mg d'huile d'olive à 24°C pendant 20 et 60 jours à 37 °C pendant 20 et 60 jours respectivement. Et le taux de la migration globale trouvé pour l'huile d'olive est de 0,12 – 0,29 – 0,20 – 0,25 mg/dm² à 24°C pendant 20 et 60 jours à 37 °C pendant 20 et 60 jours respectivement.

Nos résultats sont difficilement comparable à ceux des auteurs cités tant les techniques et les méthodes employées sont différentes et en raison du choix arbitraire du temps et la température du contact. Toutefois, les valeurs que nous avons trouvées confirment que l'interaction entre les deux phases (l'interaction contenant/contenu) existe, ainsi, la comparaison entre les valeurs trouvées indique, d'une part que les bouteilles issues des préformes SGT absorbent plus d'huile d'olive (allant de 0,31 au 0,52 mg) que les autres bouteilles issues de la préforme CEVITAL, d'autre part, nous avons calculé un écart de 10%

du taux de migration entre les deux types de préformes (CEVITAL, SGT). Sachant qu'aucune corrélation n'existe entre la quantité absorbée d'huile et le taux de la migration globale calculé corroborant ainsi les résultats de Tawfik (2005).

Cette interaction a été également signalée par (Morrison, 2008). Ce dernier affirme que l'huile d'olive pénètre dans les polymères thermoplastiques avec un taux variable et que le flux de pénétration varie d'un matériau à un autre de même nature et il augmente avec la température et la durée de son conditionnement. D'après Tawfik (2005), cette pénétration de l'huile dans le polymère plastique est sous l'influence de son profil en acides gras car il a trouvé que le taux de la migration des éprouvettes plastiques immergés dans l'huile de palme est plus élevé que celui de l'huile de tournesol et olive en raison à sa richesse en acides palmitiques (40,7 %), il a constaté alors que plus le taux en acides gras à courtes chaînes est élevé plus le taux de migration globale sera plus important. Et en comparant, le taux de la migration globale avec celui d'autres polymères plastiques tels que le polypropylène et le polystyrène, il confirme que le PET par sa structure fortement cristalline donne des taux de migration globale très faibles.

En conclusion, à travers nos résultats qui sont en concordance avec les résultats donnés par l'équipe de recherche de l'école supérieure des industries alimentaires de Tunis, nous pouvons donner une conclusion affirmative que la migration globale des composantes des emballages plastiques en PET vers l'huile d'olive vierge dépasse la limite fixée par la législation (www.packtec.ind.tn ; Anonyme, 2006), et cette migration peut affecter la qualité sanitaire de l'huile d'olive comme elle peut modifier ses critères d'acceptabilité (Kiritsakis et *al.*, 2002).

Ce comportement ne peut être expliqué que par l'état physique du contenu et par la théorie du volume libre des matières plastiques. Le volume libre se rapporte à l'existence d'espaces inoccupés nécessaires au déplacement, apparemment ce dernier est plus important dans le SGT COGB et plus faible dans CEVITAL, il est différent d'un type du PET à un autre en fonction du fournisseur de la matière première type de préforme et les conditions de fabrication (voir chapitre III). La théorie met en relief, l'accroissement de la fraction du volume libre, accompagnant une élévation du taux des molécules des substances présentes dans le polymère ayant une certaine mobilité. Ce sont des substances dites « aid process » ou catalyseurs, sans oublier les produits intermédiaires et les adjuvants technologiques. Cet accroissement, conduit à une plus grande mobilité des segments des chaînes du polymère.

Il est clair que ce comportement ainsi déduit de la mesure de la migration globale découle directement du taux des adjuvants, qui par leur action mécanique, en écartant les chaînes macromoléculaires et en affaiblissant les interactions moléculaires, accroît la mobilité de ses molécules et donc facilite la diffusion des molécules absorbées pour deux raisons essentielles ; tout d'abord les triglycérides des huiles sont susceptibles d'interagir avec les polymères lipophiles, par ailleurs, les triglycérides sont d'assez bons solvants des migrants organiques qu'ils soient peu polaires ou apolaires (Hamdani et Feigenbaum, 1996).

Plusieurs facteurs donc comme les caractéristiques physico-chimiques, la matrice, l'encombrement stérique et l'affinité entre le milieu et le migrant interviennent dans l'aptitude migratoire et la cinétique de diffusion des molécules. L'influence de ces paramètres a été étudiée par de nombreux auteurs (Labuza Chou, 1996 ; Gilbert, 1996 ; Mousavi *et al.*, 1999).

Sachant que la commission européen travaille actuellement à la mise à jour et à la consolidation des dispositions règlementaires applicables aux matières plastiques destinées au contact avec les aliments, ce projet intitulé PIM : « plastic implementation measure » prévoit notamment de faire évoluer la disposition de modification des modalités de contrôle de la migration, des changements seront envisagés dans les modalités de réalisation des essais de migrations (Karthaüser, 2005).

Finalement, il y a lieu de signaler que, malgré que, la mesure de la migration globale ne nous donne qu'un aspect quantitatif du problème d'interaction ; elle nous parait néanmoins très utile pour apprécier la compatibilité avec le matériau ; mais il reste toujours intéressant de spécifier cette migration par l'étude du transfert des monomères et les additifs pour mieux décrire la nature des échanges entre le contenant et le contenu.

Dans ce contexte, en raison de l'absence totale de la fiche technique de la formulation des bouteilles plastiques destinées à emballer les huiles alimentaires et l'impossibilité de récupérer la résine ainsi que les étalons possibles pour les adjuvants pouvant entrer dans la constitution du polyéthylène téréphtalate, nous n'avons pas pu affiner notre étude, une détermination d'une substance limitant a été réalisé. Pour cela, nous avons procédé à la détermination du monomère d'acide téréphtalique qui est une substance limitante, c'est ce que nous appelons la migration spécifique.

IV.3. Mesure de la migration spécifique

La migration spécifique correspond à la migration d'une substance bien définie. Bien que la mesure de la migration spécifique pose des problèmes méthodologiques, ces difficultés sont généralement surmontées dans l'analyse des monomères. Les monomères communément utilisés dans la fabrication du PET destinés à emballer les denrées alimentaires ainsi que la limite de leur migration sont donnés dans le tableau (XVI).

Tableau XVI : Les monomères communément utilisés dans la fabrication du PET.
(Règlement CE N°10, 2011).

Monomères	Limite de la migration spécifique (mg/kg)
Acide téréphtalique	7.5
Acide téréphtalique, diméthylester	Non identifié
Acide isophtalique	5
Acide isophtalique, diméthylester	0.05
Ethylène glycol	30
Diéthylène glycol	30

L'acide téréphtalique, diméthyle ester, acide isophtalique, diméthyle ester, éthylène glycol, 1,4 bis(hydroxyméthyle) ont été révisés et placés par « the scientific committee on food » dans la section A de la liste des monomères autorisés d'être utilisés pour être en contact avec les aliments (ILSI, 2000).

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier l'évolution de la migration spécifique de l'acide téréphtalique dans l'huile d'olive au cours du stockage. L'acide téréphtalique (ATP) étant le monomère utilisé dans la fabrication de l'emballage utilisé dans notre étude; Sa formule brute est $C_8H_6O_4$ son synonyme (benzène 1,4-acide dicarboxylique) $(C_6H_4-1,4-(COOH)_2$ (Merck-chimie, 2012).

En effet, pour étudier cette migration nous avons procédé à la détermination du taux de ce monomère dans l'huile d'olive vierge stockée à 45°C sur une durée d'un mois de contact et de douze (12) mois sur différents échantillons (tableau XXVII). Cette détermination a été réalisée en utilisant une extrapolation sur une courbe ayant la formule : $y = 0.4129 x + 0.8399$.

Tableau XVII : Le taux d'acide téréphtalique exprimé en mg/kg

Type d'échantillon	Taux d'acide téréphtalique (mg/kg) ($m \pm E$)	
	Un mois de contact	Douze mois de contact
B1	0,9406 \pm 0,0011	1,6429 \pm 0,0118
B2	0,9855 \pm 0,0031	1,3829 \pm 0,0912
B3	0,9806 \pm 0,0083	1,4048 \pm 0,0109

($m \pm E$: moyenne \pm écartype, $n=3$).

Les résultats de l'étude de l'évolution de la migration spécifique de l'acide téréphtalique en fonction du type d'emballage montrent qu'une migration plus importante est observée sur les bouteilles type CEVITAL par rapport les bouteilles type SGT avec un écart moyen de 0,2 mg/Kg et de 0.35 mg/Kg pour les bouteilles (SGT CEVITAL et SGT COGB) et les bouteilles CEVITAL respectivement.

Les valeurs enregistrées confirment que ce résidu peut être présent à la surface de la matière plastique après le traitement de mise en forme des bouteilles et lorsque cette matière plastique est en contact avec la denrée alimentaire, ce monomère peut migrer dans la denrée alimentaire.

D'après Nait Ali (2008), cette migration est produite car les groupements d'acides carboxyliques de l'acide téréphtalique sont réactifs et catalytiques.

Nous signalons que le taux d'acide téréphtalique trouvée dans l'huile stockée à 45 °C pendant 12 mois, est nettement inférieur à la valeur donnée par la norme EN 13130 (2004) et trouvée dans l'huile d'olive ayant un contact de 40°C pendant 10 jours avec le PET, qui est de 5,4 mg/kg jusqu'à atteindre 11 mg/kg en appliquant les mêmes conditions opératoires.

Nos résultats concordent avec ceux de Khaneghah et *al.*, (2013) et Nérin et *al.* (2016). Cependant, la migration spécifique du monomère d'acide téréphtalique trouvé par Freire (1999) est de 0,8 mg/litre, en utilisant une méthode de référence Draft European Prestandard, 1994, CEN/TC194/SC1/WG2/N98, (CEN, 1994). Khaneghah et *al.* (2014) ont trouvé respectivement : dans l'huile de tournesol, l'huile de canola, et un mélange d'huile des quantités de 23,68 \pm 0,15 - 37,20 \pm 0,11 - 29,83 \pm 0,33 μ g/kg d'acide téréphtalique après une incubation à 49 \pm 2 °C pendant 10 jours. Ils ont détecté une relation entre le profil en acides gras et le taux de la migration au même titre que Tawfik (2005). Ils considèrent qu'il existe une relation entre le taux élevé de la migration spécifique TPA dans l'huile de canola à la richesse en acide oléique. Ils supposent qu'il y a un effet important de la composition en

mono-insaturés sur la migration du monomère. Ceci devrait être un point qu'il faut approfondir étant donné que l'huile d'olive est marquée par sa richesse en mono insaturés. Signalons que l'analyse de ce monomère dans l'huile d'olive n'a été pas facile, nous avons eu un problème de séparation de la phase mousseuse ou huileuse, ce qui peut expliquer des pertes probables à ce niveau. Par ailleurs, il ya lieu de faire illusion à l'interférence des composés volatils. Ces composés peuvent être présents dans l'aliment comme le confirme (Gilbert et Shepherd, 1981).

En conclusion, la migration du monomère existe même si le taux est faible. Une question reste posée c'est la réactivité contrôlée et régulée de la molécule de monomère, la solubilité du monomère et sa compatibilité avec le simulant. La réactivité contrôlée et règlementée de cette molécule, sa solubilité et sa compatibilité ont été déjà signalée par Castle *et al.* (1989), par contre, l'étude de la stabilité de ce monomère en milieu aqueux à 40 °C pendant 10 jours et à 100°C pendant 1 heure et dans l'huile d'olive à (40, 150, 157) °C n'a montré aucune réactivité (Mark, 1994).

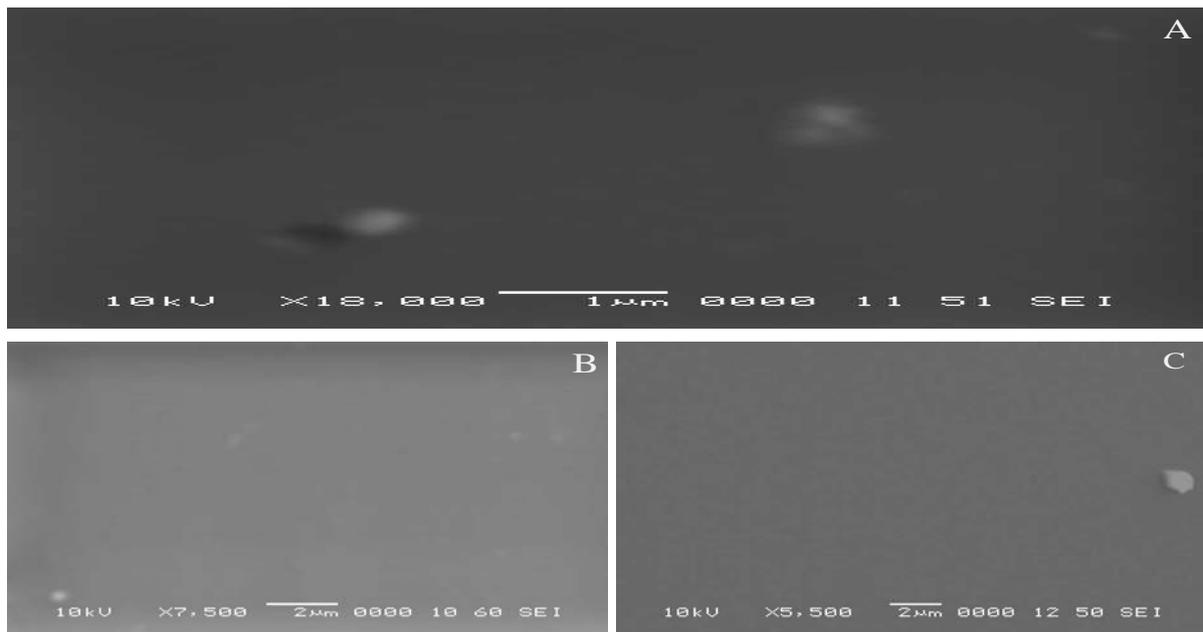
IV 4. Application du MEB dans l'étude de l'interaction de migration

Pour apporter un résultat qualitatif de l'étude de l'effet de l'emballage plastique en PET sur la qualité et la conservation de l'huile d'olive, nous avons employé une méthode analytique couplée, il s'agit de la microscopie électronique à balayage (MEB) suivie par un test de la microanalyse.

L'analyse par imagerie (MEB) permet de caractériser la forme et l'état de surface du plastique et d'estimer l'interaction contenu-contenant.

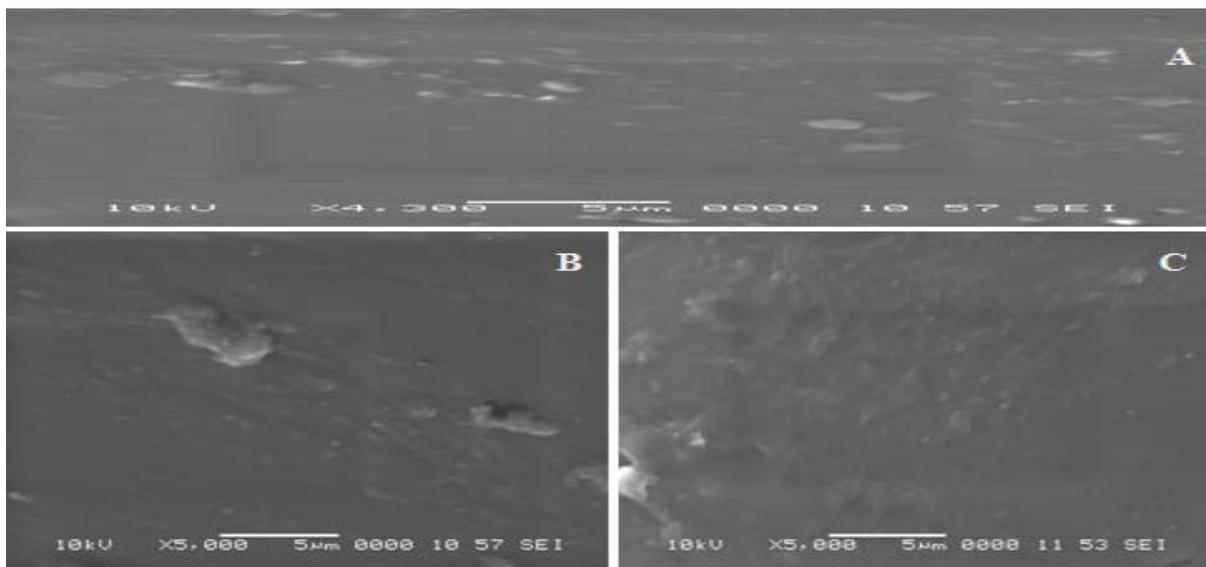
IV 4.1. Résultats de la microscopie électronique à balayage

Les résultats du MEB appliqué sur les échantillons plastiques en PET avant le contact avec l'huile d'olive sont représentés sur les figures (28, 29 et 30).



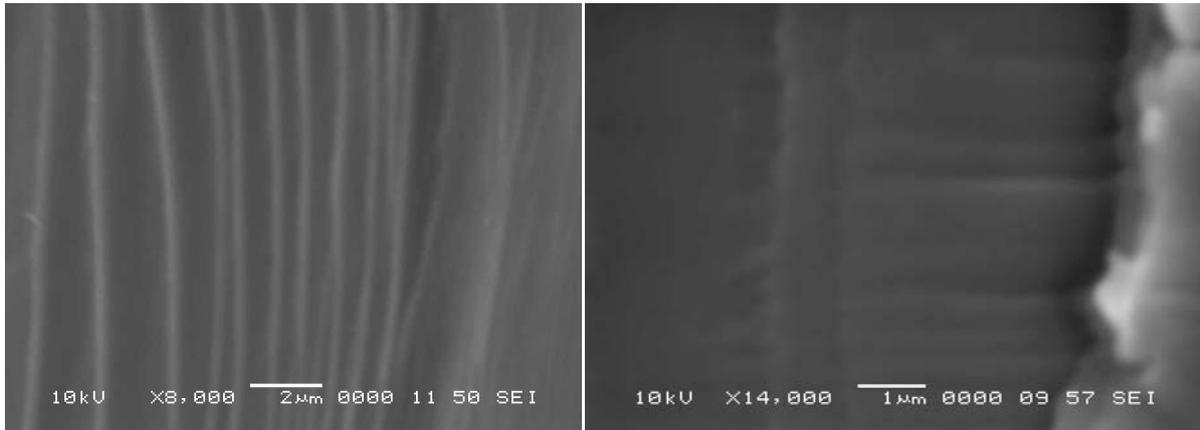
(Avant le contact)

Figure 28 : Images MEB des éprouvettes en PET. (A)-B_{Cevital}, (B)-B_{SGT-Cevital}, (C)-B_{SGT-COGB}.



(Etat de surface avant le contact)

Figure 29: Images MEB des éprouvettes en PET(A)-B_{Cevital}, (B)-B_{SGT-Cevital}, (C)-B_{SGT-COGB}.

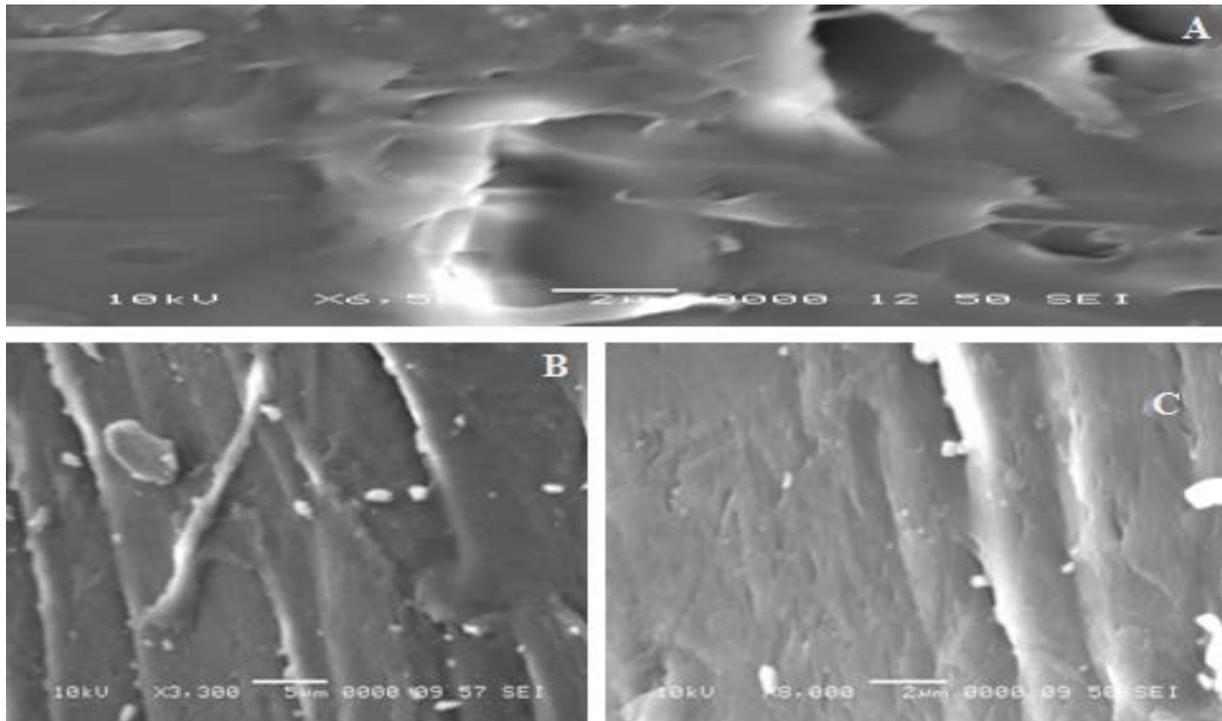


(Stries de surface)

Figure 30: Images MEB des éprouvettes en PET (SGT-CEVITAL et SGT-COGB).

Les clichés (figure 28) obtenus sur des éprouvettes plastiques en PET avant la mise en contact avec l'huile, ont montré, sur l'ensemble, une surface lisse et nette, sans aucune irrégularité de forme. Nous avons observé sur les images (figure 29, 30) des lignes ou des stries que l'on peut expliquer par des lignes d'étirement que le plastique a subi au cours de la fabrication de la bouteille et durant l'étape d'injection et de soufflage.

Les résultats du MEB appliqué sur les échantillons plastiques en PET après le contact avec l'huile d'olive sont représentés sur la figure (31).



(Après une année de contact)

Figure 31 : Images MEB des éprouvettes en PET. (A)-B_{Cevital}, (B)-B_{SGT-Cevital}, (C)-B_{SGT-COGB}.

Les images MEB obtenues sur des éprouvettes plastiques en PET ayant subi une durée de contact avec l'huile d'olive vierge ont montré la présence de nouveaux éléments à leur surface. La présence de ces nouveaux éléments sur les clichés constitue la preuve de l'incompatibilité contenant contenu (et c'est la conséquence du contact avec l'huile).

Les figures (28, 29, 30 et 31) viennent d'une part confirmer les résultats obtenus des différentes d'analyses effectuées aussi bien sur l'huile que sur l'emballage et d'autre part justifier et même expliquer les résultats de l'étude de la migration.

Sur l'ensemble des figures (des différents clichés), nous relevons les remarques suivantes :

- ✓ la surface n'est plus nette, elle est devenue rugueuse, géométriquement nous observons un gonflement de surface (A) avec l'apparition des taches ou des grains sphériques gros sur la surface, bien apparentes avec le gonflement de la surface (figure : (B) et (C)) ; Ces taches peuvent être expliquées par un mauvais nettoyage des éprouvette plastiques avant l'analyse comme elles peuvent être considérées comme des gouttelettes 'huile accroché' sur la surface du plastique. L'aspect des images (B) et

(C) de la figure (31) illustre l'apparition des craquelures à la surface des bouteilles connu sous le nom de « stress-cracking » que nous l'avons évoqué en chapitre III.

Ces craquelures ont été déjà observées sur les bouteilles destinées à emballer les boissons gazeuses par Morrison (2010).

- ✓ Au grossissement 5 μm , l'état de surface montre une rugosité importante et une tendance à l'effritement reflétant la dégradation du polymère suite à cette durée de contact avec l'huile d'olive, en plus, des rayures ou des lignes apparaissent plus épaisses sur certains échantillons, avec des petites fissures illustrant la dégradation du polymère.

En conclusion, nous observons clairement le changement de l'état de surface des bouteilles plastiques après le contact avec l'huile d'olive. Ainsi, l'apparition de nouveaux éléments; la présence de quelques grains individualisés de quelque dixième de micromètres ; la disposition de ces grains non uniformes à la surface et le gonflement observé sur les éprouvettes plastiques en PET ; ne peuvent être expliqués que par la pénétration de l'huile dans le polymère suite à un contact prolongé et en conséquence, un changement des dimensions intermoléculaires et un volume libre peuvent apparaître. Ce changement des dimensions ainsi que ce volume libre mènent à une migration particulièrement rapide. Cependant, le gonflement plus au moins marqué observé sur les éprouvettes issues des préformes de type SGT, confirme les résultats obtenus de la détermination de la migration globale et argumente les teneurs élevées du taux de la migration globale des éprouvettes en PET type SGT que ce soit SGT-CEVITAL ou SGT-COGB.

Ces observations ont été déjà signalées sur la matière plastique en polypropylène, suite à une étude de son interaction avec l'huile d'olive à 40 °C pendant 10, 20, 30 jours. A ces conditions l'huile d'olive a été absorbée par la matrice polymérique de nature polypropylène (PP) ce qui a induit à un gonflement du polymère et ce qui a favorisé la migration (Kassouf et *al.*, 2014).

IV.4.2. Résultats de la microanalyse

Les résultats de la microanalyse sont récoltés sous forme des pics formant un spectre, l'identification de ces pics est réalisée par le logiciel EDAX.

✓ Avant le contact : Dans l'ensemble, nous avons obtenu des spectres identiques ayant deux pics major et plusieurs petits pics ; selon le logiciel appliqué les deux principaux pics sont relatifs à l'oxygène et l'autre au carbone comme le montre la figure (32).

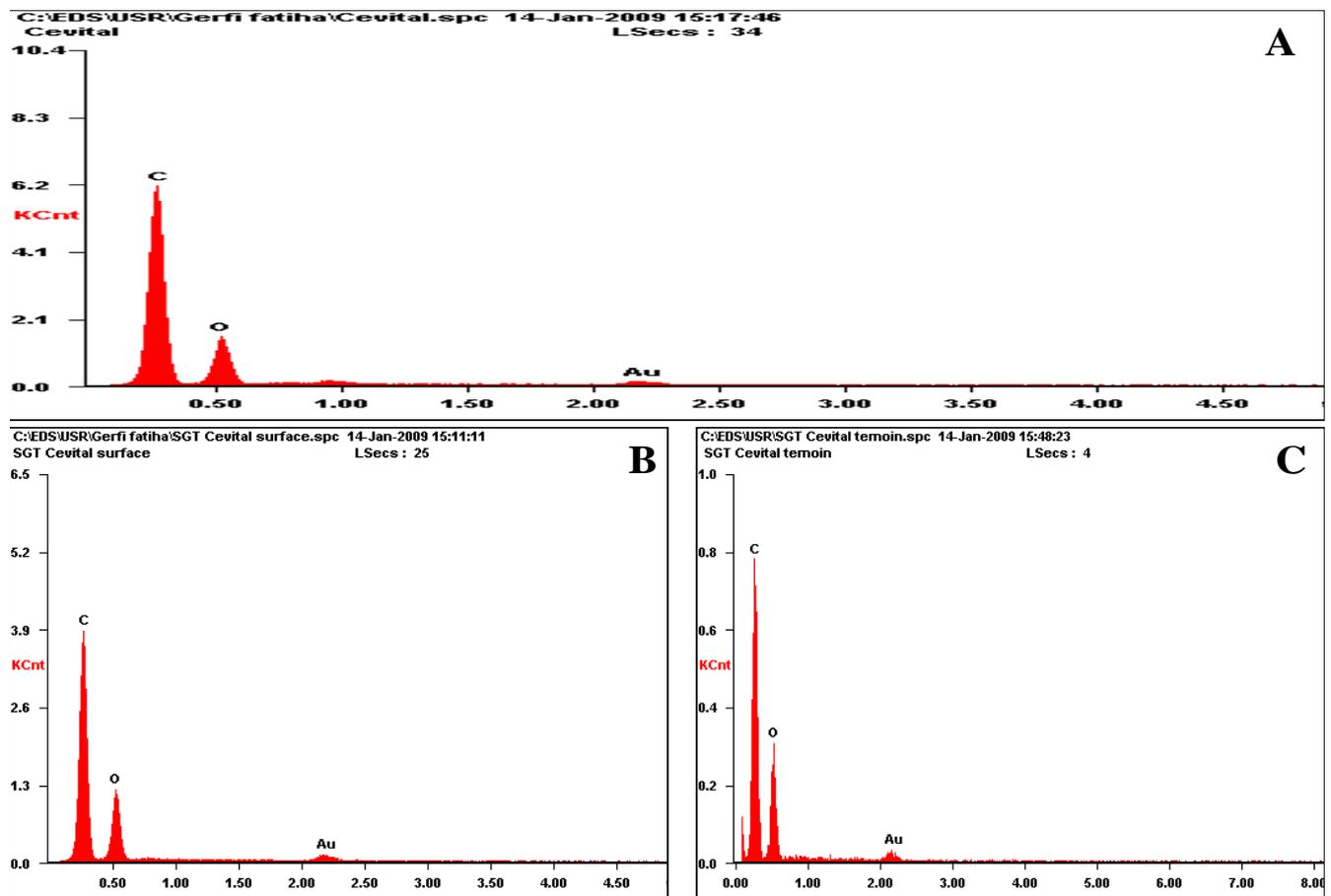


Figure 32 : Les spectres de la microanalyse des éprouvettes en PET.

(A)-B_{Cevital}, (B)-B_{SGT-Cevital}, (C)-B_{SGT-COGB}.

L'examen de la figure 32, montre que la microanalyse a révélé essentiellement deux éléments (carbone et oxygène) exprimées en pourcentage. Ces valeurs sont proches pour l'éprouvettes types : CEVITAL et SGT-CEVITAL avec un écart de 1,3%, par contre le pourcentage du carbone de l'éprouvette type : SGT-COGB est plus élevé avec une intensité de 84,78% et une intensité inférieure en moitié pour l'oxygène et pour même type de préforme (SGT-CEVITAL et SGT-COGB) nous avons calculé un écart de 5.4% pour l'élément carbone et 6% pour

l'élément oxygène ; cette différence ne peut être expliquée que par les conditions de fabrication injection-soufflage du moment que c'est les mêmes préformes utilisés « préforme SGT », nous pouvons ainsi lier la cause de l'écart enregistré à une contamination probable au cours du processus de fabrication -injection soufflage-.

✓ Après contact

Les résultats de la microanalyse des éprouvettes plastiques en PET après une année de contact avec l'huile d'olive sont représentés dans la figure (33).

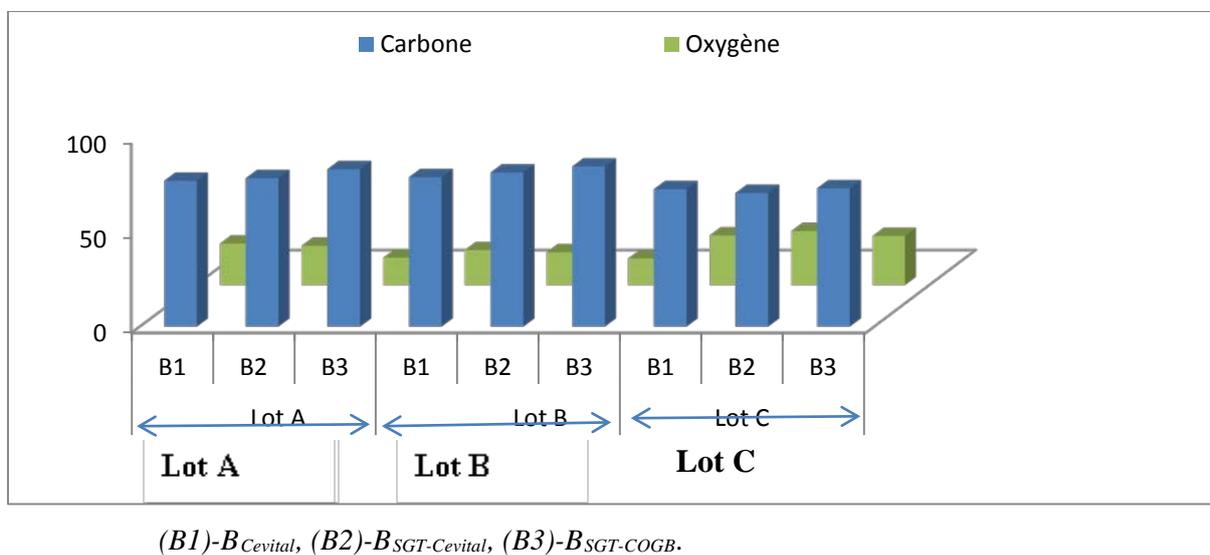


Figure 33: Evolution du taux du carbone et d'oxygène dans des éprouvettes en PET.

Les différents résultats obtenus concernant la microanalyse (figure 33) démontrent l'existence d'une dégradation du polymère plastique constitutif de l'emballage étudié. Nous remarquons qu'une dégradation est enregistrée sur les bouteilles du lot C, stockées dans l'étuve. Cette dégradation est constatée d'après la diminution de l'intensité du pic relatif au carbone et l'augmentation de l'intensité du pic lié à l'oxygène. L'étude de l'évolution du taux du carbone et d'oxygène en fonction des conditions d'interaction (figure 33) montre qu'il y a un écart de variation du pourcentage du taux du carbone et d'oxygène entre les échantillons avant et après le contact avec l'huile, cet écart de variation est plus important pour les échantillons $B_{CEVITAL}$ et $B_{SGT-CEVITAL}$ que l'échantillon $B_{SGT-COGB}$.

Le pourcentage du carbone et oxygène des éprouvettes des bouteilles B_{SGT-COGB}, des deux lots A et B varie légèrement, par contre, pour les autres échantillons le pourcentage du carbone augmente et celui de l'oxygène diminue.

L'interprétation de ces résultats s'avère très difficile, elle nécessite une parfaite connaissance de la structure du polymère et la nature des adjuvants incorporés dans la fabrication de cet emballage, car selon Peters et Still (1979), cette variation du pourcentage du taux du carbone et d'oxygène ne peut être vérifiable que par l'étude du mécanisme de la dégradation thermo-oxydative et thermomécanique du polymère plastique constitutif de cet emballage. Ce mécanisme a été étudié et vérifié par Romão et ses collaborateurs (2009). Quelques mécanismes de dégradation proposés par ces auteurs sont donnés en annexe 6.

Selon, ces auteurs précités, il y a un changement dans les groupements fonctionnels avec une augmentation des carbonyles et une diminution des groupements hydroxyles. Chimiquement, Carette (1992) et Hotchkiss (1997) ont relié aussi cette dégradation de la qualité des bouteilles plastiques à la formation des radicaux libres, sous l'action de certains facteurs physico-chimiques.

La figure (32) relative à la microanalyse des éprouvettes plastiques avant le contact avec l'huile fait apparaître d'autres pics à de très faible intensité, identifiés par le logiciel de l'appareil, il s'agit des éléments minéraux suivants : Zn, Na, Ni, Al, Mg, S. Ces derniers sont à l'état de traces pour les échantillons (B_{Cevital}) et (B_{SGT-Cevital}) de l'ordre 0.01 à 0.07, par contre la microanalyse de l'échantillon B3 (B_{SGT-COGB}) a donné les résultats suivants : Na : 0.35%, Mg : 0.04%, Al : 0.34%, S : 0.36%, Zn : 0.12%. Ces résultats révèlent que l'emballage type CEVITAL et SGT-CEVITAL présentent une évolution de la teneur en Aluminium au cours du stockage. Notons également une possible contamination en Mg sur l'emballage type SGT-COGB (Hamitri-Guerfi et *al.*, 2017). Cette présence ne peut être liée qu'à une contamination possible au cours de la chaîne de fabrication (Prevot, 1984).

Il semble que la source de cette contamination soit liée aux lubrifiants utilisés sur les machines et/ou aux catalyseurs probablement utilisés, sachant que les catalyseurs de polymérisation ne sont pas mélangés à la résine polyester qu'au moment de la préparation qui précède le moulage. Le rôle des catalyseurs est de produire les radicaux libres, qui provoqueront l'initiation de la réaction de polymérisation nécessaire au durcissement de la résine. En conclusion, la contamination n'est donc possible que lors du passage dans la chaîne de la fabrication.

IV. 5. Application de la diffraction de rayon X dans l'étude de migration

Nous avons appliqué la technique de diffraction de rayon X pour donner une explication structurale de l'interaction entre le PET et l'huile d'olive vierge et pour expliquer les résultats de la mesure de la migration ainsi que ceux de l'application du MEB. La technique de la diffraction X est une méthode permettant d'étudier la structure des matériaux sur différentes échelles allant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à l'Angström.

Nos résultats de l'application de la diffraction X sur les éprouvettes avant la mise en contact avec l'huile sont donnés dans la figure (34).

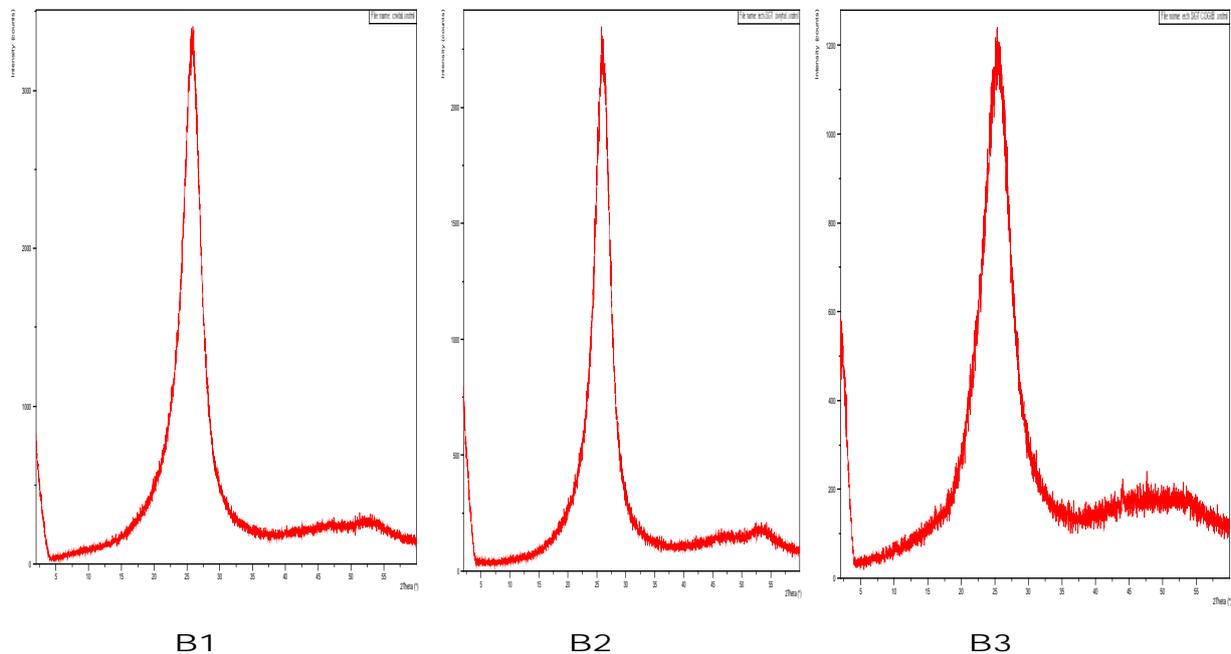


Figure 34 : Diffractogrammes des éprouvettes plastiques en PET avant contact avec l'huile.

Les diffractogrammes obtenus sont caractérisés par la présence d'un pic correspondant à la phase cristalline et d'un fond continu correspond à la phase amorphe, ceci confirme que l'emballage utilisé dans cette étude est un polymère semi-cristallin constitué d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. La phase cristalline est composée par un assemblage ordonné des chaînes polymériques liées entre elles. Les chaînes de la phase amorphe sont plus au moins désordonnées et jouent le rôle de liaisons entre les cristallites qui constituent la phase cristalline (Khanna et Kuhn, 1997) (figure 35).

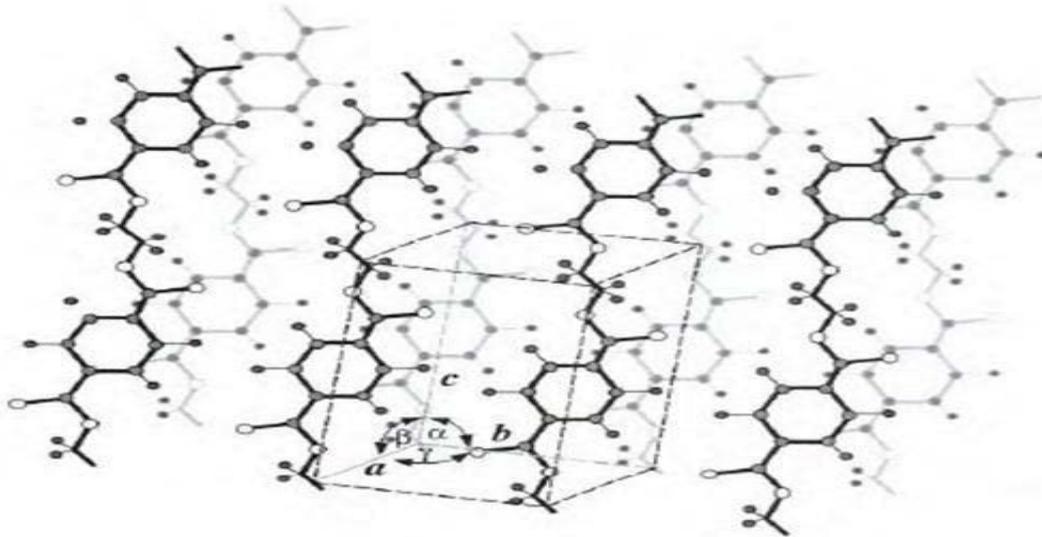


Figure 35: La structure cristalline du PET (Bach Campa, 2011).

Le même pic est observé pour B1, B2 et B3 avant le contact avec l'huile et le taux de cristallinité calculé par le logiciel de l'appareil utilisé est de :

- 91% pour l'éprouvette type CEVITAL (B1).
- 86.6% pour l'éprouvette type SGT-CEVITAL (B2).
- 85 % pour l'éprouvette type SGT-COGB (B3).

Par définition, le taux de cristallinité est la fraction molaire des unités monomères présentes dans la phase cristalline, cette fraction est plus importante dans le polymère type CEVITAL, nous pouvons dire que les éprouvettes « CEVITAL vierges » sont plus cristallines que les autres éprouvettes.

Plusieurs auteurs ont montré que la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes, c'est la raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion (Gagnon et *al.*, 1992; Welle et Franz, 2012). Le faible taux de migration globale des éprouvettes plastiques en PET type CEVITAL constaté se justifie par sa structure cristalline.

Selon la réglementation européenne, le taux maximal de cristallinité que le PET destiné à être en contact avec les aliments doit atteindre est de 50 %, nous pouvons dire que puisque les valeurs trouvées sont supérieures à ce taux les bouteilles produites en Algérie sont conformes de point de vue structural (Anonyme, 2001).

L'application de la diffraction X sur les éprouvettes après une année de contact avec l'huile d'olive a donné les diffractogrammes suivants (figure 36)

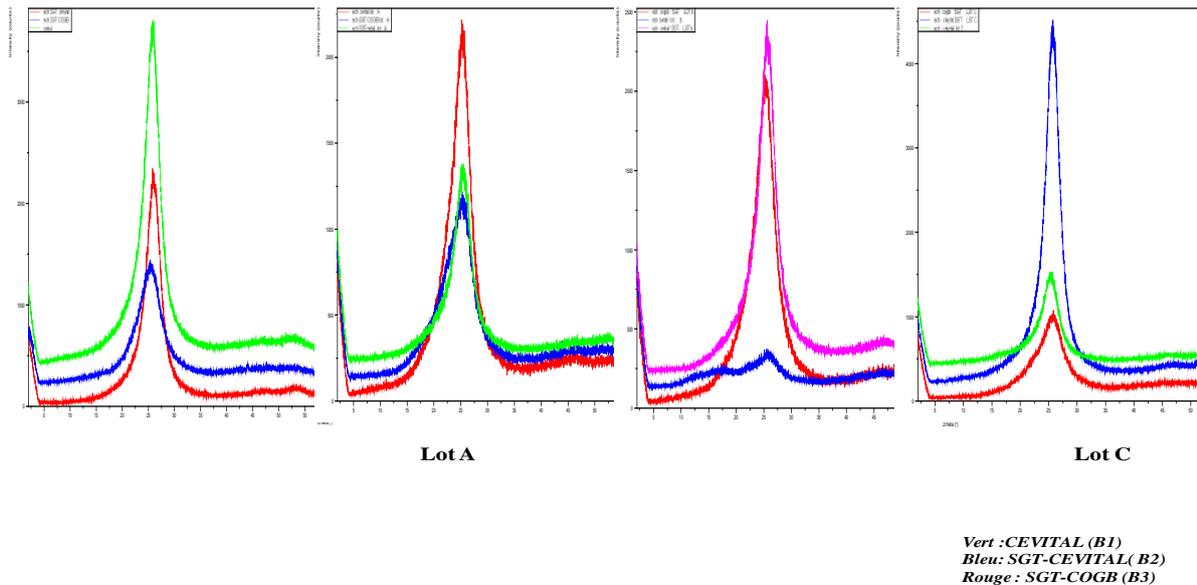


Figure 36 : Diffractogrammes des éprouvettes plastiques en PET après contact avec l’huile

Les diffractogrammes obtenus se caractérisent toujours par la présence d’un pic correspondant à la phase cristalline et d’un fond continu correspond à la phase amorphe.

La superposition des diffractogrammes du lot A, lot B et lot C montre qu’il est possible de passer d’une phase à une autre au cours du stockage et la morphologie semi cristalline peut varier. Cependant, Une variation du taux de cristallinité du PET mise en contact avec l’huile est enregistrée en fonction du type d’éprouvettes et en fonction des conditions du stockage, Ces résultats peuvent être utilisés pour discuter le phénomène de migration car la diffusion est basée sur l’existence d’une reptation entre les microcavités ou les vides de la phase amorphe du polymère. Cela peut provoquer le déplacement des molécules piégées dans ces espaces (Bach Campa, 2011).

Par ailleurs, le diffractogramme de l’éprouvette du type CEVITAL du lot B marque une exception considérable par rapport aux autres. Le pic de ce dernier a considérablement diminué après douze mois de contact avec l’huile d’olive à la température ambiante.

Sur ce diffractogramme, nous observons une distinction entre les bouteilles utilisées dans notre travail, nous pouvons dire que ces dernières sont issues des préformes différentes (deux préformes donc deux formulations différentes).

En effet, les bouteilles plastiques en PET issues des préforme CEVITAL ont données un taux de cristallinité très faible. Ce résultat ne peut être expliqué que, d'une part, par l'effet de la lumière du stockage qui a touché la stabilité structurale du polymère au cours du stockage comme nous penchons directement sur la qualité et la composition du compound (résine).

D'après les résultats de la diffraction de rayon X, nous remarquons que le matériau utilisé pour cette étude présente une structure cristalline et partiellement amorphe. Et que les zones cristallines n'ont pas la même densité que les zones amorphes, d'où des contractions locales et de fissures qui apparaissent ce qui confirment nos résultats de l'étude de l'interaction contenu contenant.

IV.6. Application de la spectroscopie d'IR pour l'identification du PET et pour l'étude de l'interaction contenu-contenant

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de déterminer les principales fonctions du polymère. Elle est également utilisée pour l'identification du polymère et plus précisément de la résine. Elle donne en un seul spectre une vue globale des constituants majeurs.

De ce fait, nous avons utilisé cette technique d'analyse pour identifier la matrice du polyéthylène téréphtalate et d'étudier sa stabilité structurale éventuellement après un contact d'un an avec de l'huile d'olive vierge dans le but de mieux comprendre le comportement de ce polymère vis-à-vis du contenu.

IV.6.1 Explication et interprétation des résultats de l'identification du polymère

Nous avons appliqué la norme **T51-500 décembre 1989**, pour présenter les résultats obtenus, en suivant chronologiquement les points suivants :

- ✓ Présenter le spectre d'IR de l'échantillon.
- ✓ Signaler toute anomalie observée lors de la préparation de l'échantillon.
- ✓ Signaler les différences observées par rapport au spectre de référence.
- ✓ Si possible, identifier l'origine des différences.

Les résultats de l'application de la spectrométrie infrarouge sur les éprouvettes plastiques étudiées à l'état vierge sont représentés dans la figure ci-après.

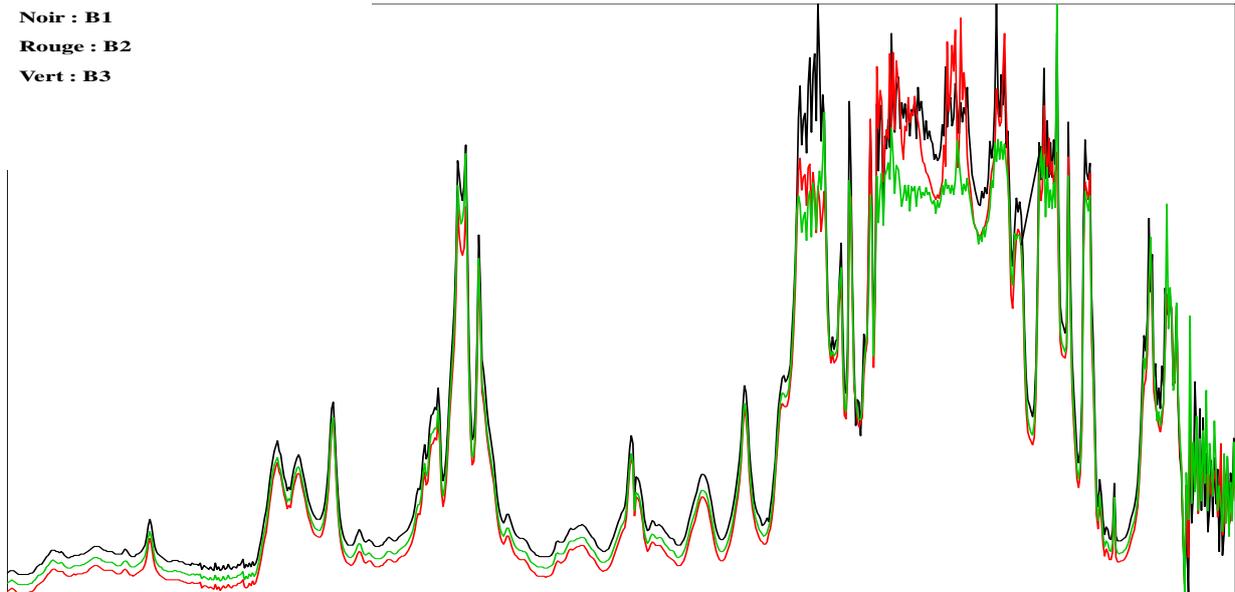


Figure 37: Les spectres d'IR des éprouvettes plastiques étudiés avant le contact.

L'examen des spectres des trois types d'éprouvettes plastiques montre qu'ils présentent les mêmes pics caractéristiques. Ils sont identiques et superposables avec un écart très réduit.

Nous constatons qu'il y a une conformité de l'emballage étudié *puisque* les spectres de nos échantillons avant le contact, présentent tous les bandes du spectre de référence du polyéthylène téréphthalate aux même fréquences et aux mêmes intensités relatives et qu'il n'existe pas de bandes supplémentaires.

✓ **La confirmation de la structure du polymère**

L'unité de répétition du polyéthylène téréphthalate est donnée dans le schéma suivant :

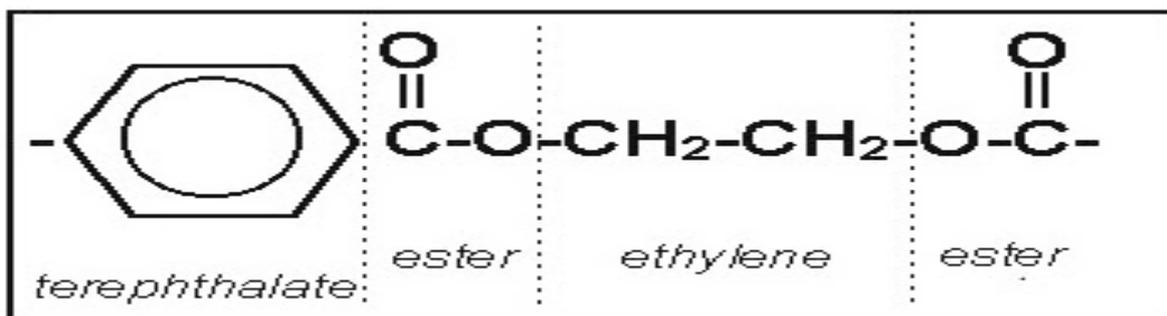


Figure 38 : Schéma de la structure du polyéthylène téréphthalate.

La structure du polymère est confirmée par la spectroscopie d'infrarouge, nous avons déterminé à partir de la littérature les éléments du spectre d'infrarouge en définissant les

différentes longueurs d'ondes ainsi que leur assignement car à chaque groupement fonctionnel il y a une bande d'absorption caractéristique. Le tableau XVIII présente les groupements fonctionnels du PET et leurs bandes d'absorption.

Tableau XVIII: Assignement des bandes du spectre infrarouge du PET
(Ruolo-Filho et Decarvalho, 1996).

Les bandes en cm^{-1}	Assignement
3535	Absence de l'humidité.
3440	O-H élongation du groupe terminal du diéthylène glycol.
3060	Elongation C-H aromatique.
2960,2880	Elongation C-H aliphatique.
1950	Bande de somation aromatique.
1720	Elongation carbonyle C-O.
1615, 1450, 1430,1410	Bandes d'élongation aromatique squelettique.
1950	Bande de somation aromatique.
1720	Elongation carbonyle C-O.
1615, 1450,1430	Bandes d'élongation aromatique squelettique.
1465	Bande de déformation $-\text{CH}_2$.
1270	C (O)-O élongation groupe ester.
1175, 1120,1020	Bandes dans la région squelettique indiquent la substitution aromatique.
980	Elongation du segment éthylène glycol O- CH_2
850	Déformation C-H de deux adjacents hydrogènes couplés au Cycle aromatique
730	Associé avec déformation plane de deux carbonyles de Substitution du cycle aromatique

Le pic de référence a été pris à 1409 cm^{-1} (pic caractéristique du cycle aromatique présent dans la chaîne de PET, qui n'évolue pas au cours de son utilisation) comme le préconise la littérature (NAIT ALI, 2008).

En plus, la présence du doublet dans la zone (1600-1400 nm) indique que c'est une résine à base d'orthophtalique (**source T51-500** décembre 1989 relative à l'analyse des résines plastiques par spectrophotométrie infrarouge en page 12). Ceci confirme que les trois types d'éprouvettes étudiés (CEVITAL, SGT-CEVITAL, SGT-COGB) sont de nature polyester.

IV 5.2 Interprétation des résultats d'interaction polymère-huile par IRTF

L'examen des spectres obtenus montrent qu'il existe une évolution de la réponse du matériau témoignant d'une modification structurale au cours du stockage. Nous avons relevé seulement les pics qui marquent une évolution en se référant à l'interprétation donnée par la littérature (Bendiaddallah et *al.*, 2002 ; Zeddami et Belhanèche, 2010 ; Bach et *al.*, 2011) :

A-1267 cm^{-1} : une légère augmentation de l'intensité du pic liée aux groupements acides carboxyliques est observée sur les échantillons du lot C et une diminution est enregistrée sur les échantillons type CEVITAL.

A -1236 cm^{-1} : une diminution de ce pic associé à une élongation couplée faisant intervenir la liaison C-O des fonctions esters : O-CO-O, ceci confirme la diminution du nombre de groupements esters dans le matériau. Cette diminution est enregistrée sur les échantillons du lot A et une augmentation est notée sur les échantillons du lot B

A -1560 cm^{-1} : une augmentation progressive d'un lot à un autre de l'intensité du pic, sachant que ce pic est lié à la structure aromatique conjuguée du polymère. Cette bande se coïncide avec le changement dans la région C-H déformation observée dans la zone 950-750 cm^{-1} lié au changement de la substitution du cycle PET.

La substitution du cycle aromatique du PET peut être certainement confirmée par la présence de la bande à 870 cm^{-1} associée à C-H déformation de deux adjacents (indique une diminution de la substitution 1,4 ; tandis que la bande 823 cm^{-1} évolue. Cette bande est probablement due au CH déformation d'un hydrogène adjacent au cycle aromatique.

Une bande moins intense s'élève à 880 cm^{-1} durant la dégradation thermique, cette dernière est liée à CH déformation d'H libre.

A -742 cm^{-1} le pic observé est probablement due au CH déformation.

Le changement observé dans la région CH déformation à 823 et 881 semble indiquer que la structure du cycle aromatique change de position 1,4 à 1,3.

Il est évident que le PET se dégrade au niveau du cycle car les CH aliphatique (bande 2960 cm^{-1}), les carbonyles (bande 1730 cm^{-1} et les bandes esters à 1255 cm^{-1}) diminuent avec le temps.

A **-2918-2850 cm^{-1}** : une diminution de l'intensité de ces pics est constatée sur les échantillons du lot B et du lot C, elle est liée à la présence de groupements CH_2 dans la chaîne du polymère. La scission de chaînes provoque la diminution de la concentration de ces groupements dans le matériau. Dans cette zone les longueurs d'ondes à 2960 et 2880 correspondent aux élongations CH aliphatique.

Le pic de référence a été pris à 1409 cm^{-1} (pic caractéristique du cycle aromatique présent dans la chaîne du PET, qui n'évolue pas pour SGT CEVITAL et SGT COGB comme le constate aussi (Bach et *al.*, 2011) dans leur étude de caractérisation des bouteilles en PET destinées à emballer l'eau minérale, par contre, nous observons une diminution de l'intensité de ce pic sur les échantillons type CEVITAL du lot B. Cette diminution illustre les résultats obtenus de l'application de la diffraction de rayon X dans l'étude de migration et confirme de degré d'interaction de l'huile avec l'emballage en contact.

Conclusion

Dans certaines régions, la majorité de la population a recours aux emballages plastiques pour le conditionnement et la conservation de leurs produits.

En Algérie, bien que, la production des emballages plastiques soit très répandue, le contrôle de la qualité avant et après leurs utilisations est pratiquement négligeable pour ne pas dire inexistant, alors que dans le conditionnement des liquides alimentaires en particulier l'huile d'olive, les emballages plastiques en polyéthylène téréphtalate sont très fortement utilisés.

La présente étude nous a permis de montrer l'effet de ce type d'emballage thermoplastique sur la qualité d'une huile d'olive extra vierge (selon la spécification technique n° E 4-05 : 2005 relative aux huiles végétales alimentaires), issue de la variété « *Chemlal* ».

Les analyses physico-chimiques et le suivi de la qualité d'huile d'olive au cours du stockage à trois niveaux thermiques 6, 25 et 45°C sur une durée d'une année, ont montré une évolution significative des indices physico-chimiques. L'augmentation de la température de contact et la durée de la conservation induisent une oxydation plus rapide de l'huile, cependant en appliquant le règlement CE N°2568/91 et N°1513/2001, où la réglementation européenne impose un indice de peroxyde inférieur à 20 meq d'O₂/kg et un indice d'acide (acidité oléique) inférieur à 0,8% pour classer l'huile d'olive dans la catégorie « vierge extra », nous pouvons dire que l'huile garde sa qualité vierge extra à quatre vingt dix jours de contact avec les bouteilles plastique en PET (B_{CEVITAL}, B_{SGT-CEVITAL} et B_{SGT-COGB}). Au-delà de cette durée, l'huile perd sa qualité.

Les analyses physico-chimiques du polymère montrent que la surface de la bouteille peut absorber de l'eau : 0,57% (B_{CEVITAL}), 0,65% (B_{SGT-CEVITAL}) et 0,51% (B_{SGT-COGB}) et la masse d'eau absorbée est plus importante pour B_{SGT-COGB}. Comme, elle peut perdre de son poids sous un étuvage d'une heure à 105 °C, les taux de perte enregistrés sont de : 0,36 % (B_{CEVITAL}), 0,33% (B_{SGT-CEVITAL}) et 0,43% (B_{SGT-COGB}) ; Ces résultats suggèrent que la formulation du polymère PET en dispersion contient des charges, des pigments ou autres auxiliaires.

La détermination de la quantité d'huile absorbée par la surface du PET confirme la diffusion de l'huile à travers la surface polymérique de l'emballage. Ainsi, la quantité d'huile d'olive retenue par la surface de la bouteille (éprouvette) en PET est plus au moins variable, elle est entre $0,63 \pm 0,02$ et $0,79 \pm 0,01$ pour (B_{SGT-COGB}) et (B_{SGT-Cevital}) respectivement et elle plus

faible pour les éprouvettes type Cevital, tandis que, le taux de la migration globale calculé est très important pour les éprouvettes type B_{SGT-COGB} que d'autres types d'éprouvettes, il est estimé à $28,46 \pm 0,07$ mg/dm², il est nettement supérieure à la limite fixée par la directive 90/128/CEE et la directive 2002/72/CEE.

L'étude de la migration spécifique de l'acide téréphtalique (unité de base du PET) a permis de mieux comprendre la nature d'échanges entre le contenant et le contenu ; ainsi, l'acide téréphtalique qui est une substance soumise à des limitations a été trouvé dans l'huile d'olive vierge stockée à 45°C durant douze mois de contact à des quantités allant de $1,29 \pm 0,02$ à $1,78 \pm 0,01$ mg/kg.

Le phénomène d'interaction contenant- contenu est clair dans notre cas, car avant le conditionnement, le système de bouchage était adéquat, l'étanchéité a été vérifiée et le poids des bouteilles en PET était homogène et visiblement les bouteilles étaient identiques et structurellement semblables avec une performance mécanique meilleure ; après le conditionnement, elles deviennent plus flexibles et se prêtent à de plus amples déformations (**recourbement, collapse, craquelure et le stress-cracking**) au cours du stockage.

L'application de différentes techniques d'analyse telles que la microscopie électronique à balayage, résistance à la traction, l'IRTF, DSC et la diffraction X, a permis d'étudier l'interaction contenu-contenant et de comparer entre les trois bouteilles.

L'ensemble de ces résultats mène à conclure que le contact de l'huile d'olive vierge a entraîné une instabilité structurale qui se manifeste par l'irrégularité, le gonflement, les stries et les craquelures observées par l'imagerie sur la surface du contact et par une diminution significative de la résistance en traction avec l'augmentation de la température et la durée de stockage.

Il est important de citer un point essentiel quant à l'apport de la spectroscopie IRTF dans l'étude des interactions à travers la détermination des marqueurs de dégradation structurale du polymère. L'analyse structurale des éprouvettes plastiques en PET avant et après le contact par la spectroscopie infrarouge, nous a permis de déterminer la nature d'interaction et l'impact de son contact avec l'huile ; et la dégradation qu'a subit le polymère au cours de son utilisation. En effet, la spectroscopie IRTF est une technique non destructrice, simple, rapide, économique, quantitative et très utile dans l'étude de migration.

Dans cette investigation, la morphologie du PET a été également analysée. Les résultats révèlent que la structure semi cristalline du PET peut être modifiée au cours du contact avec l'huile.

Une nette diminution de la cristallinité a été détecté et constatée sur le diffractogramme de l'éprouvette type B_{CEVITAL}. Ce dernier nous a permis de ressortir l'effet de la lumière sur la stabilité structurale de l'emballage et illustre l'effet de la lumière sur la structure semi-cristalline du PET, ceci, nous mène à conclure que cette résine ne contient pas des adjuvants dite « anti-lumières ».

A travers la technique de diffraction aux rayons X, nous pouvons d'ores et déjà dire que, cet emballage au contact avec l'huile à la température ambiante peut subir une dégradation structurale. Nous relient cette instabilité, observée même visuellement, à la température d'étirement selon les conditions de notre expérimentation, toutefois, d'autres facteurs comme la composition de la résine, la vitesse et la température du refroidissement peuvent influencer cette instabilité.

Dans le cadre de la sécurité alimentaire, se sont ces facteurs qu'il faut les identifier par l'utilisation d'autres techniques comme :

- ✓ Microscopie optique à la lumière polarisée ;
- ✓ Microscopie électronique à transmission ;
- ✓ Microscopie de force atomique;
- ✓ Vidéo-Traction.

Ces méthodes permettent d'explorer la morphologie semi-cristalline en fonction des conditions de la mise en œuvre de la bouteille et prédire la stabilité de l'emballage en service.

Et enfin, si nous prenons en considération les résultats déclarés par le BFR (Bundesinstitut für Risikobewertung) la fédération allemande d'évaluation des risques, qui affirme qu'aucun plastifiant n'entre dans la fabrication du matériau PET, nous pouvons conclure à travers les résultats obtenus dans notre étude par les différentes méthodes analytiques utilisées qu'il semble que l'huile a plastifié le matériau (PET) offrant la possibilité aux chaînes polymériques de se relaxer et la résine des préformes SGT est plus chargée que la résine des préformes CEVITAL.

A la lumière des résultats et des commentaires présentés, nous pouvons confirmer que c'est la pénétration de l'huile dans la matière plastique et la diffusion des constituants du plastique dans l'huile qui a engendré la dégradation des propriétés mécaniques des éprouvettes plastiques au cours de la conservation et c'est la conséquence de l'interaction contenu-contenant.

Globalement, les travaux expérimentaux que nous avons réalisés nous ont permis de montrer l'effet de l'emballage plastique sur la qualité de l'huile, que l'huile d'olive extra vierge « *Chemlal* » ne peut être conservée dans des bouteilles plastiques en polyéthylène téréphtalate au-delà de « 4 mois » à une température de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Au regard de ces constatations d'autres travaux s'imposent, il s'avère nécessaire de réaliser une caractérisation de la morphologie semi-cristalline, l'arrangement et la taille des cristaux dans les bouteilles en PET et de mesurer la force de rétraction au cours de la mise en œuvre et de leur mise en service, pour comprendre le phénomène du vieillissement physique et chimique du matériau exposé à son environnement.

Finalement, il ressort de cette étude que pour ceux qui disent qu'il serait possible d'utiliser des bouteilles plastiques en PET pour le conditionnement de l'huile d'olive, il faut savoir que du point de vue d'inertie de ce matériau, la stabilité de l'huile s'en trouve affectée. En effet, la conservation de qualité exceptionnelle de notre huile comme le confirme aussi Bengana et al. (2013) nécessite une définition des propriétés intrinsèques (propres au matériau), propriétés de transformation (conditions de mise en œuvre) et les propriétés d'usages (définies par les conditions d'utilisation).

Cette étude valide scientifiquement l'inadaptation des matériaux de synthèse pour le conditionnement de l'huile d'olive extra vierge en réponse au principe de précaution stipulé par la loi Algérienne N° 09-03 du 29 Safar 1430 correspondant au 25 Février 2009 relative à la protection du consommateur.

Et cette application pour les liquides alimentaires en générale, nécessite d'autres études, qui va du dessin de la pièce passe par le choix de la résine, son procédé de mise en œuvre jusqu'au mode de distribution. Entre l'usine qui va fabriquer les granulés de matériaux plastiques et le consommateur qui achète les produits finis, il y a toute une chaîne de transformation. Il faut absolument connaître cette chaîne car la qualité de la bouteille est

largement dépendante de la qualité de la préforme et les caractéristiques des bouteilles dépendent de leur stockage et du cycle du soufflage.

A chaque étape de fabrication, une documentation étayant la déclaration de conformité doit être tenue à la disposition de contrôle. Nos emballages doivent être libellés « conformes aux exigences du règlement CE 1935/2004 » et conformes aux exigences de la directive 2002/72/CE et ses évolutions successives, avec le respect de toutes les clauses y compris la migration globale où les matériaux ne doivent pas relâcher ni des substances pouvant être nocives pour l'être humain, ni des substances pouvant modifier la saveur ou le goût de l'aliment.

Ce qui nous inquiète à travers cette étude c'est la qualité et la composition de la résine dite « Compound » et la sécurité des aliments durant le stockage ; nous avons besoin des déclarations de conformité et non les fiches techniques de la matière première en mentionnant les constituants de cette résine. De ce fait, il serait très intéressant d'approfondir ce travail par :

- l'étude de cette résine, sa composition, sa pureté et sa compatibilité avec les autres constituants;
- la détermination du taux de cendres de la matière plastique avant la mise en contact avec l'aliment;
- la quantification de la composition métallique de la matière plastique suivie par une étude de la contamination métallique de l'aliment au cours du contact.

C'est ainsi qu'en matière de sécurité alimentaire, une mise en point sur la réglementation relative à l'emballage doit être prévue. Cette réglementation doit présenter un état actualisé des principales dispositions législatives ainsi que les normes en la matière. Une attention particulière doit être accordée au décret relatif à la fixation des critères généraux de la fabrication, de l'utilisation et de la commercialisation des matériaux et des objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires qui vise à protéger la santé du consommateur contre tout risques éventuels.

Aguilar F., Joyeux M., (2005). -Seuil de préoccupation toxicologique pour l'analyse du risque sanitaire des substances chimiques dans les aliments, AFSSA : Agence Française de sécurité sanitaire des aliments.

Al Rayes L., Saliba C.O., Ghanem A., Randon J., (2012). -BTES and Aldehydes analysis in PET -bottled water in Lebanon, *Food additives and contaminants*, 5(3), 221-227.

Aparicio R. et Alonso V., (1994).-Characterization of virgin olive oils by SEXIA expert system, *Prog. Lipids Research*, 33, 29-38.

Anonyme, (1998).-Matériaux: les effets de vieillissement des bouteilles PET, *SODIS news*, Fiche Technique, N°3, 13-14.

Anonyme, (2000).-Packaging materials: PET for food packaging applications, Ed. Mounier, ILSI, Belgium, 14 p.

Anonyme, (2001).-New aspects on optimizing thermal stability, *Process*, N°1174, Sig-corporplast GmbH, 1p.(118).

Anonyme, (2006).-Etude comparative sur les différents matériaux d'emballage destinés au contact de l'huile d'olive, *Packtec Newsletter*, Bulletin bimestriel, N° 5, octobre/novembre, 1p.

Angerosa F. et Giacinto L., (1993). -Oxydation des huiles vierges par les métaux, *RFCG*, N° ½, jan/fev, 40^{ème} année, 41-48.

Alimohamadi M., Molaee E.A., Nodehi R.N., Jahed G.R., Rezaee S., (2012).-Survey of antimony and cobalt leaching into bottled waters packaged by PET, *Iran J.Health & Environ.*, 5(3), 225-233.

Bach Campa C., (2011).-Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en polyéthylène téréphtalate vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants, *Thèse de doctorat en Science des matériaux*, Ecole doctorale Energie Mécanique Matériaux, l'institut national polytechnique de Lorraine, Institut Jean Lamour, 296p.

Bach, C., Dauchy, X., Severin I., Munoz J.F., Étienne, S., Chagon M.Ch., (2013).-Effet of temperature on the release of intentionally and non intentionally added substances from polyethylene terephtalate (PET) bottles in water:chemical analysis and potentiel toxicity, *Food Chemistry*, 139,672-680.

Bach, C., Dauchy, X., David L., Étienne, S., (2011).-Étude physico-chimique des bouteilles d'eau conditionnées en poly(éthylène téréphtalate), *Matériaux & Techniques*, 99(4), 391-408.

- Barjol J.L.**, (2014).-L'économie mondiale de l'huile d'olive, *OCL*, 21(5), 1-5.
- Barlow S.**, (2005).-Threshold of toxicological concern (TTC), a tool for assessing substances of unknown toxicity present at low levels in the diet, *ILSI Europe concise monograph series*.
- Bayer F.L.**, (1997).-The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminant in recycled plastics, *Food additives and contaminants*, 14, 661-670.
- Ben Doudou**, (2006). -Relationship between draw ratio and strain induced crystallinity in uniaxially hot draw PET MXD6 film, *Journal of plastic film & sheeting*, 21(3), 7p.
- Begley T.H. et Hollifield H.C.**, (1989).-Liquid chromatography determination of residual reactants and reaction by-products in polyethylene terephthalate, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 72(3), 468-470.
- Begley T.H., Biles J.E., Cunningham C., Piringer O.**, (2004).-Migration of a UV stabilizer from polyethylene terephthalate (PET) into food simulants, *Food Additives & Contaminants*, 21(10), 1007-1014.
- Bengana M., Bakhouch A., Lozano-Sánchez J., Amir Y., Youyou A.**, (2013). -Influence of olive ripeness on chemical properties and phenolic composition of Chemlal extra-virgin olive oil, *Food Research International*, 54, 1868-1875.
- Bensemmane A.**, (2009).-Développons le secteur de l'huile d'olive en Algérie. Oleomed, 1^{er} forum méditerranéen de l'oléiculture, ISSN 1111-4762, Edition: Mag-Vert, *Filaha Innove*, n°4, Avril-mai, 7-11.
- Ben Tekaya I., Hassouna M.**, (2005).-Etude de la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge extra tunisienne au cours de son stockage, *OCL*, 12(5-6), 447-454.
- BEN TEKAYA I., BELGAIED S., EL ATRACHE A., HASSOUNA M.**, (2007). - Etude du conditionnement de l'huile d'olive dans les emballages plastiques, *Revue sciences des aliments*, 27(3), 214-233.
- Bendiabdallah D., Djenet D., Safidine A.**, (2002).-Spectroscopie infrarouge in: "Méthodes spectrales d'analyse". Ecole militaire polytechnique, polycopie de cours, 45-55.
- Berset C., Cuvelier M.E.**, 1996. »Méthode d'évaluation du degré d'oxydation des lipides et de mesure du pouvoir antioxydant, *Sciences des aliments*, 16, 219-245.

Billon N., Gorlier E., (2002). -Comportement mécanique du PET amorphe au dessus de sa transition vitreuse : in matériaux 2002, Ecole des mines de Paris, UMR CNRS-7635, 5p.

Bilancia M.T., Caponio F., Ewa S., Summo C., (2007). -Correlation des oligomères triacylglycerol et triglycérides oxydés à des paramètres de la qualité de l'huile d'olive vierge extra pendant le stockage, *Recherche internationale de l'alimentation*, 40(7), 855-861.

Bosque-Sendra J.M., De La Mata-Espinosa P., Cuadros-Rodriguez L., González-Casado A., Rodriguez-Garcia F.P., Garcia-Toledo H., (2011). Stability for olive oil control materials, *Food Chemistry*, 125, 1418-1422.

Bost J., (1985).-Matières plastiques, Ed. Lavoisier, Londres, New York, Paris, 375p.

Boudi M., Chehat F., Cheriet F., (2013).-Compétitivité de la filière huile d'olive en Algérie: Cas de la wilaya de Bejaia, *Le cahier du CREAD*, n° (105/106), 89-112.

Buiarelli F., Caratoni G. et Coccioli F., (1993). -HPLC and GC-MS detection of compounds released to mineral waters stored in plastics bottles of PET and PVC, *Annali di chimica*, 83, 93-104.

Camus P., (1996).-Inertie des matériaux au contact des produits alimentaires, *Ind. Alim. Agri.*, avril, 191-194.

Carette L., (1992). -Adjuvants des plastiques : antistatiques, lubrifiants, Antichocs, *Technique d'ingénieur* ; A3236, 1-8.

Caponio F., Bilancia M. T., Pasqualone A., Sikorska E., Gomes T., (2005). -Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage, *Eur. Food Res. Technol.*, 221, 92-98.

Calligaris et al.,(2006). - Influence of crystallization on the oxidative stability of extra virgin olive oil, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(2), 539-535.

Castle L., Mayo A., Crews C., Gilbert J.,(1989).-Migration of poly(ethyleneterephthalate) (PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave conventional cooking and into bottle beverages, *J. Food Prot.*, 52, 337-342.

Cecchi T., Corrado D.M., Passamonti P., Pucciarelli F., (2006).- Analytical definition of the quality of extra-virgin olive oil stored in polyethylene bottles, *Journal of food lipids*, 13, 251-258.

Cecchi T., Passamonti P., Cecchi P., (2009). -Is it advisable to store olive oil in PET bottles?, *Food reviews international*, 25, 271-283.

- Cecchi T., Passamonti P., Cecchi P.**, (2010). -Study of the quality of extra virgin olive oil stored in PET bottles with or without an oxygen scavenger, *Food chemistry*, 120, 730-735.
- Chapa-Maertinez C.A., Hinojosa-Reyes L., Hernandez-Ramirez A., E. Ruiz-Ruiz E., Maya-Trevino L., Guzman-Mar J.L.**, (2016). -An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Science of the total Environment*, 565, 511-518.
- Chevalier L., Benoit, Cosson**, (2007). -Identification viscoélastique, en grande transformation, du comportement du PET et homogénéisation des propriétés mécaniques, 18^{ème} congrès Français de mécanique, LFM 2007.
- Choe S-Y., Kim S-J., Hae-Gyoung K., Lee JH., Choi Y et Lee H.**, (2003).- Evaluation of estrogenicity of major heavy metals, *Sci. Total Environ.*, 312 (1), 15-21.
- Colin F., POOLE, SHEILA A., SCHUETTE** , 1984-“ Contemporary practice of chromatography”. Department of chemistry, wayne state university Detroit, MI48202, ed. Elsevier science publishers, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, USA, p.p.584-607.
- Cossut J., Defrenne B., Desmedt C., Ferroul S., Humbert S., Roelstraete L., Vanuxeem M., Vidal D.**, 2002-“Les corps gras entre tradition et modernité”. Institut agroalimentaire de Lille, Rapport d'un projet réalisé dans le cadre du DESS en gestion de la qualité nutritionnelle et marketing des produits, Université des sciences et technologie de Lille.
- Christine L.**, (1993).-Comment maîtriser les migrations ?, *RIA*, 496,43-45.
- Cuvelier M.E. et Maillard M.N.**, (2012). -Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage, *OCL*, 19(2), 125-132.
- Dabbou S., Gharbi I., Dabbou S., Brahmi F., Nakli A., Hammami M.**, (2011).-Impact of packaging material and storage time on olive oil quality, *African journal of biotechnology*, 10(74), 16937-16947.
- Dahoun A.**, (2009).-Caractérisation par spectroscopie de l'endommagement dans les polymères au cours de la déformation plastique, *Rapport d'équipe*, 304, Institut Jean Lamour, Dep.S12M, 1p.
- Deplet F.**, (1983) -Aspects organoleptiques. In : "matériaux en contact avec les aliments", Inst. Nat. de consommation, ed. Tec & Doc, Paris, 35-82.
- Deloye E.**, (2006).-Effet de l'architecture de chaîne sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET, Thèse docteur de l'école des mines de Paris.

- Del Nobile M.A., Bove S., La Notte E., Sacchi R.,** (2003).-Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetic of bottled virgin olive oil, *Journal of Food Engineering*,57, 189-197.
- Derache R.,** (1977). -Problèmes d'emballage des corps gras : Le problème de la toxicité des matières plastiques, *RFCG*, 77(48), 607-610.
- DESOBRY S., HARDY J.,** (1994).-Camembert cheese water loss through absorbent packaging. *J. Food Sci.*, 59(5), 986-989.
- Desobry S.,** (2000).-Packaging/Fatty food interactions, *OCL*, 7(5), 427-430.
- Des Sarthe A., Guyot H., Jubin L., Leyuelie D. et Vendeville Y.,** (1996).-Plastiques, composites et élastomères dans les industries agro-alimentaires et annexes." Centre technique des industries mécaniques, N° CETIM 2L20, 11-75.
- Detrez F., Cantournet S., Seguela R.,** (2011).-Plasticity/damage coupling in semi-crystalline polymers prior to yielding: micromechanisms and damage law identification". *Polymer*, 52,1998-2008.
- Dobracznski A., Trotignon J.P., Verdu J. et Piperaud M.,** (1996).-Matières plastiques: structures, propriétés, mise en œuvre, normalisation. Ed. Nathan, Paris, p.p. 1-73.
- Dorlyl,** (1993). -Le conditionnement en PVC des huiles alimentaires. *Laboratoire de recherche JFM/TS/025*, 19p.
- Douzane M., Nouani A., Dako E., Bellal M.,** (2012).-Influence of the variety, the crop year and the growing on the fatty acid composition of some Algerian virgin olive oils, *African Journal of Agricultural Research*, 7(34), 4738-4749.
- Engelaere J.C., Cavrot J.P., Rietsch F.,** (1980).-Déformation homogène et plastique du polyéthylène téréphtalate amorphe, *European polymer journal*, 16, 721-728.
- Ewender J., Franz R., Mauer A., Welle F.,** (2003).-Determination of the migration of acetaldehyde from pet bottles into non-carbonated and carbonated mineral water, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 99(6), 215-221.
- Fedelli E.,** (1983).-Les composants mineurs des lipides, *RFCG*, 83-05, 51-57.
- Feigenbaum A., Hamdani M., Ducruet V.J., Riquet A.M.,** (1995). Classification of interactions: volatile simulants, global and specific migration, *J. Polymer Eng.*, 15(1/2), 47-56.

Feigenbaum A., (1998). -Evaluation de la migration des matières plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives. In: l'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, Ed. Lavoisier, Paris.

Feigenbaum A., Barthelemy E., (2006).-Evaluation sanitaire des matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson, *Rapport MCD.SA-0315.Doc.*, AFSSA, 71p.

Figge K., (1972).-Migration of additives from plastic films into edible oils and fat stimulants, *Food Cosmet. Toxicol.*, 6, 815-828.

Figge K., 1992 - "Alternative fatty food stimulants for migration testing of polymer food contact" in : food additives and contaminants, 9(2),149 – 160.

Franz R., Welle F., (2002).-Recycled poly(ethylene terephthalate) for direct food contact application ». *Food Additives et Contaminants*, 19(5), 502-511.

Freire M.T.De A., Castle L., Reyes F.G.R., Damant A.P., (1998).-Thermal stability of polyethylene terephthalate food contact materials: formation of volatiles from retail samples and implications for recycling, *Food Additives and Contaminants*, 15(4), 473-480.

Füzessery S., (1996).-Polyéthylène téréphthalate pour films et feuilles, *Techniques de l'ingénieur*, A3375, 1-6.

Gagnon J., Le Blanc D., Marcott M., (1992).-Evaluation de la perméabilité des matériaux d'emballage, *Centre de recherche et de développement sur les aliments*, Saint-Hyacinthe (Québec), Canada, p.p. 3-23.

Ghanem A., Maalouly J., Abi Saad R., Salameh D., Saliba Ch.O., (2013).- Safety of Libanese bottle waters: vocs analysis and migration studies, *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 176-186.

Gambacorta G., Del Nobile M.A., Tamagnone P., Leonardi M., Faccia M. La Notte E., (2004).-Shelf-life of extra virgin olive oil stored in packages with different oxygen barrier properties, *Ital. J. Food Sci.*, 16(4), 417-428.

Gilbert B., (1996).-La neutralité des emballages alimentaires : les évolutions réglementaires, *Ind. Alim. Agri.*, Avril, 185-188.

Gorlier E., Haudin J.M., Billon N., (2001).-Strain-induced crystallization in bulk amorphous PET under uniaxial loading, *Polymer*, 42, 9541-9549.

Gray J.I., (1978).-Measurement of lipids oxidation: A review, *Journal of the American oil chemists' society*, 55, 539-546.

Haddadi M., Yakoub-Bougdal S., (2010).-Olive rootstock production from *Olea europea* var. Chemlal cultured in vitro, *Cahiers Agricultures*, 19, 288-291.

- Haguenoer J.M.**, (1981).-Toxicologie et hygiène alimentaire, Ed. Lavoisier, Paris, 212 p.
- Hamdani M., Feigenbaum A.**, (1996).-Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras, *Ann.Fals.Exp.Chim.*, 89(936), 189-196.
- Hamitri-Guerfi F., Mekimene L., Bellal M., Madani K.**, (2017).-Trace contaminant of Algerian virgin olive oil by migration from PET packaging, *Conference Material Bioproduct Interaction*, 26-28 Avril, Porto, Portugal.
- Hamou A., Kouider Akil S., Dehbi A., Messekine S.**, (2004).-Protection de l'environnement dans l'optimisation de la durée de vie et d'utilisation des matériaux plastiques, JMSM 04, 8-10 mai, Ixième journée maghrébines des sciences des matériaux, Laboratoire d'études des sciences des matériaux et de l'environnement, Faculté des sciences, Université d'Oran, Es-Senia, Alger.
- Hotchkiss J.H.**, (1997).-Food-packaging interactions influencing quality and safety, *Food Additives and Contaminants*, 14(6/7), 601-607.
- ILSI (International life sciences institute)**, (2000).-Polyethylene terephthalate for food packaging applications. *Report on packaging materials*, ILSI Europe packaging material, Task Force, Brussels, Belgium.
- Kassouf A., El Rakwe M., Chebib H., Ducruet V., Rutledge D.N., Maalouly J.**, (2014).-Independent components analysis coupled with 3D-front-face fluorescence spectroscopy to study the interaction between plastic food packaging and olive oil, *Analytica Chimica Acta*, 839, 14-25.
- Khaneghah A.M., Shoeibi S., Ameri M.**, (2012).-Effects of storage conditions and PET packaging on quality of edible oils in Iran, *Advances in Environmental Biology*, 6(2), 694-701.
- Khaneghah A.M., Limbo S., Shoeibi S., Mazinani S.**, (2014).-HPLC study of migration of terephthalic acid and isophthalic acid from PET bottles into edible oils, *J. Sc. Food Agric.*, 94(11), 2205-2209.
- Khanna Y.P., Kuhn W.P.**, (1997).-Measurement of crystalline index in nylons by DSC: complexities and recommendations, *J.Polym.Sci.*, Part B, 35, 2219-2231.
- Kiritsakis A.K. et Dugan L.R.**, (1984).-Effect of selected storage conditions and packaging materials on olive oil quality, *J.A.O.C.S.*, 61(12), 1868-1870.
- Kramer E.J.** (1983).-Microscopic and molecular fundamentals of crazing, *Adv. Polym. Sci.*, 52/53, 275-337.

- Labuza T.P., Chou Y.E.**, (1996).-Contrôle des emballages avant leur utilisation et méthodes d'essai". In: Emballage des denrées alimentaires, Ed. BUREAU G.
- Lambert C., Larroche M.**, (1997).-Analyse par espace de tête dynamique de revêtements époxydes à usage alimentaire, *Sciences des aliments*, 17,457-469.
- Lamouri M.S., Safidine M.Z., Fodil Cherif N.**, (2003).-Caractérisation physico-chimiques des polymères ». Polycopié de formation continue stage CH01, Ecole polytechnique militaire, Bordj El Bahri, Alger, 6-12.
- Laurence C., Angela J., Mercer et Gilbert J.**, (1988).-Migration from plasticized films into food, *Food additives and contaminants*, 5(3), 277-282.
- Leda C., Marisa P., Segantini E., Joyce B., Penteado A.E.**, (2003).-UV absorber added to PET edible oil bottles, *Packaging Technology and Science*, 16(1), 15-20.
- Lees M.**, (1998).-Food authenticity, issues and methodologies. *Agro industrial research*, n° AIR3-CT94-2452, Eurofins scientific, Nantes, France.
- Lox F.**, (1989).-Echanges entre le produit alimentaire et son emballage, migration, emballage des denrées alimentaires de grande consommation, Ed. Lavoisier, Paris, 57-97.
- Manas, Chanda, Salik Roy.**, (1987).-Plastics technology handbook, Ed. Dekker Marcel, INC, USA, pp. 362-363
- Maria Teresa DE A., Freire, Hartemann P., Muller J.F., Francois T., Morlot M.**, (1999).-Thermal stability of polyethylene terephthalate (PET): oligomer distribution and information of volatils, *Packaging technolog and science*, 12, 29 -36.
- Mark R. Philo, Sue M. Jickells, Damant A.P.,Castle L.**, (1994).-Stability of plastics monomers in food-simulating liquids under European Union migration test conditions, *J. Agri. Food Chem.* ,42,1497-1501.
- Mercier J. P., Maréchal E.**, (1993).-Traite des matériaux: chimie des polymères: synthèse, réaction, dégradation, Ed. Presses CH-1015, Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne – Suisse, 438p.
- Merski J.A., Johnson W., Muzzio M., Lyang N.L., Gaworski C.**, (2008).-Oral toxicity and bacterial mutagenicity studies with a spunbond polyethylene terephthalate polymer fabric, *International Journal of Toxicity*, 27, 387-395.
- Méndez A.I., Falqué E.**, (2007).-Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil, *Food Control*, 18, 521-529.

Meyer J.P., Billon N., (1999).-Etude expérimentale du renforcement du PET: relations microstructure résistance au choc, Thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France ,168p.

Minoux J., (1983).-Les matériaux en contact avec les aliments, Ed. Lavoisier, Paris, 151-160.

Mordret F., Coustille J.L., Lacoste F., (1997).-Méthodes physico-chimiques d'analyse des huiles d'olive, *OCL*, 4(5), 364-368.

Motisi B., Sauverain R., (1983).-La réglementation et les méthodes de contrôle visant les matériaux en contact avec les aliments, Ed. Lavoisier, Paris, 87-132.

Manfied M., Nicole M., (2001).-Sécurité alimentaire du consommateur, Ed. Tec & Doc, collection sciences et technologie agroalimentaires.

Monteiro M., Nerin C., Reyes F.G.R., (1999).-Migration of Tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into fatty-food stimulants, *Packaging Technology and Science*, 12(5), 241-248.

Morrison E.D., Malvey M.W., Johnson R.D., Hutchison J.S., (2010).-Mechanism of stress cracking of poly(ethylene terephthalate) beverage bottles: A method for the prevention of stress cracking based on water hardness, *Polymer Degradation and Stability*, 95(4), 656-665.

Muncke J., (2009).-Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: is packaging a relevant source?, *Science of the total environment*, 407(16), 4549-4559.

Mousavi M., Desobry S., Maucourt M. N., Hardy J., (1999).-Méthode de détermination des coefficients de diffusion de molécules volatiles dans un aliment solide, *Sciences des Aliments*, 19, 85-96.

Mutsuga M., Tojima T., Kawamura Y., Tanamoto K., (2005).-Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials, *Food Additives and Contaminants*, 22(8), 783-789.

Nait Ali K.L., (2008).-Le PET recyclé en emballage alimentaire approche expérimentale et modélisation,Thèse Doctorat de l'Université MontpellierII, Chimie des Matériaux, 241p.

Nerín C., Aznar M., Carrizo D., (2016).-Food contamination during food process, *Trends in Food Science and Technology*, 48, 63-68.

Olle M., (2002).-Analyse des corps gras, Traité de génie des procédés, *Technique d'ingénieur*, P3325-2.

- Papachristou Ch., Badeka A., Chouliara I., Kondyli E., Kourtis L., Kontominas M.G.**, (2006).-Evaluation of polyethylene terephthalate as a packaging material for premium quality whole pasteurized milk in Greece. Part II. "Storage under fluorescent light", *Eur. Food Res. Technol.*, 224, 237-247.
- Pellerin F., Baylocq D.**, (1989).-Matières plastiques à usage alimentaire: aspects analytiques et études de migrations, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 82(876), 139-148.
- Perrin J.L.**, (1992).-Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile, *RFCG*, 92-04(1/2), 25-31.
- Peters RH., Still R.**, (1979).-Degradation behavior of polymer, *Applied fibre science*, 2, 355-373.
- Prevot A.**, (1985).-Contamination à l'état de trace dans les corps gras, *RFCG*, 3(1), 19-26.
- Pristouri G., Badeka A., Kontominas M.G.**, (2010).-Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil, *Food control*, 21, 412-418.
- Pinatel C., Petit C., Olivier D., Artaud J.** 2004. »Outil pour l'amélioration organoleptique des huiles d'olive vierges, *Oléagineux, Corps Gras Lipides*, 11(3), 217-222.
- Rahmani M.**, (1989).-Photo-oxydation des huiles d'olives : influence de la composition chimique". *RFCG*, 89-25(9/10), 355-360.
- Ranalli A.**, 1986 - "Aspect et problèmes se rattachant au stockage et à la conservation de l'huile d'olive, *Olivae*, V^{ème} année, 2,11-18.
- Ranalli A.**, (1997).-Packaging, *OCL*, 4(5), 363-364.
- Ravindranath K., Mashelkar R.A.**, (1986).-polyethylene terephthalate chemistry, thermodynamics and transport properties, *Chem. Eng. Sc.*, 41, 2194-2197.
- Raymond S.**, (1996).-Plastique et composites : polymères – plasturgie, Ed. Techniques de l'ingénieur, Paris, 139p.
- Risch S.J., Hotchkiss J.H.**, (1991).-Food and packaging interaction, *ACS Symposium Series*, 473, American Chemical Society, Washington, 1p.
- Riquet A.M., Wolff N., Laoubi S., Vergnaud J.M., Feigenbaum A.**, (1998).-Food packaging interactions: determination of the kinetic parameters of olive

oil diffusion in polypropylene using concentrations profiles, *Food additives and contaminants*, 15, 690-700.

Rizzo V., Torri L., Licciardello F., Piergiovanni L., Muratore G., (2014).- Quality changes of extra virgin olive oil packaged in coloured polyethylene terephthalate bottles stored under different lighting conditions, *Packaging technology and science*, 27, 437-448.

Romão W., Franco M.F., Corilo Y.E., Eberlin M.N., Spinacé M. A.S., De Paoli M.-A., (2009).-Polyethylene terephthalate thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1849-1859.

Rudelle D., Hartemann P., Ravenel A., Français T., Morlot M., Luigi R., Hugon M., (1993).-Conservation d'eau du réseau en sachets Metalloplastiques : modifications observées et risques sanitaires éventuels, *Bull. Acad. Natle. Méd.*, 177(6), 1013-1021.

Rudelle D., Cassard S., Hartemann P., Muller J.F., Francois T., Morlot M., (1995).-Interaction eau – matières plastiques souples : identification des composés organiques par couplage chromatographique en phase gazeuse-spectromètre de masse, *Journal européen d'hydrologie*, T. 26, fasci. 2, 211-225.

Ruvolo-Filho A. et Decarvalho G.M., (1996).-Correlation between crystallinity, sorption properties and some infrared bands in the spectra of poly(ethylene terephthalate) films, *Journal of Macromolecular Science: Part Physics*, 35, 225-264.

Savarese M., De Marco Elena C., Caporaso N., Sacchi R., (2013).-Extra virgin olive oil overall quality assessment during prolonged stored in PET containers". *Global virtual conference*, Section: Agriculture, 8-12 Avril, 674-679.

Sax L., (2010).-Polyethylene terephthalate may yield endocrine disruptors, *environmental health perspectives*, 114(4), 445-448.

Severin I., Riquet A.M., Chagnon, M.C., (2011).-Évaluation et gestion des risques. Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 46(2), 59-66.

Sheikh N., Akhavan A., (2006).-Formulation of a photosensitized polyethylene film; its structure and property variation under the weathering conditions of Tahrán, *Journal of polymers and the environment*, 14(1), 103-109.

Sheikhzadeh M., Ghaeli I., Pirzdeh E., Bateni F., (2010).-The effect of hydrolytic and thermal degradation on mechanical properties of industrial polyester yarns, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 1929-1932.

- Shepherd M.J.**, (1982).-Trace contaminant of food by migration from plastics packaging, *Food chemistry*, 8,129-145.
- Tawfik M.S., Huyghebaert A.**, (1999).-Interaction of packaging materials and vegetables oils: oil stability, *Food chemistry*, 64, 451-459.
- Tawfik M.S.**, (2005).-Interaction of packaging materials and vegetables oils: global migration and oil absorption, *Journal of Food Technology*, 3(4), 506-510.
- Trotignant J.P., Verdu J., Dobracginsky A., Piperaud M.**, (1996).-Précis des matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation, Nathan, Ed. AFNOR, Paris, 104p.
- Vasari R.**, (2010).-Polyethylene terephthalate and endocrine disruptors, *Environment Health Perspectives*, 118(5), 1p.
- Verdu J.**, (1984).- Vieillessement des plastiques. Ed. AFNOR.
- Vergnaud J.M.**, (1996).-Emballages plastiques: recyclage et sécurité Alimentaire, Ind. alim. agri., 4, 195-197.
- Vigny M., Aubert A., Hiver J.M.; Aboulfaradj M.; G'sell C.**,(1999). Constitutive viscoplastic behavior of amorphous PET during plan-strain tensile stretching, *Polymer Engineering & Science*, 39(12), 2366-2376.
- Visioli F., Caruso D., Grande S., Bosisio R., Villa M., Galli G., Sistori C., Galli C.**, (2005).-Virgin olive oil study (VOLOS) : vasoprotectrice potentiel of extra virgin olive oil in mildly dyslipidemic patients, *Eur. J. Nutr.*, 44, 121-127.
- Wahlau Q.; Kay Wong S.**, (1996).-The migration of plastizers from cling films into food during microwave".Heating effect of fat content and contact time, *Packaging Technology Science*, 9,19-27.
- Welle F., Franz R.**, (2012).-Diffusion coefficients and activation energies of diffusion of low molecular weight migrants in poly(ethylene terephthalate bottles, 5th International symposium on food packaging, *Polymer testing*, 14-16, Berlin.
- Wester I., Jouni R.K., Niemelä Ritva M., Lahtinen**, (1988).-Oxidative rancidity in edible oils caused by volatiles from packaging materials, Raisio group/fats industry/ Research laboratory; SF-20201, Raisio, Finland, 545-551.
- Zeddami Ch.**, (2001).-Etude de la migration spécifique des constituants des emballages plastiques à base de PVC des différents milieux simulateurs d'aliments, Thèse de Magister en Génie de l'Environnement, Ecole nationale polytechnique, d'Alger, 165 p.

Zeddami Ch.; Belhaneche-Bensemra N. (2010).-Kinetic study of the specific migration of an organotin heat stabilizer from rigid poly(vinylchloride) into food stimulants by FTIR spectroscopy, *International Journal of Polymeric Materials*, 59, 318-329.

Zimmermann H., Kim N.T., (1984).-Degradation and stabilization of polyesters, *Polym. Degrad. Stab.*, 27, 79-119.

Battum, D. V., Lierop, J. V., (1997).-Materials and articles in contact with foodstuffs, Guide for examination of plastic food contact materials, *CEN TC, 194*.

LES DIRECTIVES

Directive 2002/72/CE de la commission du 6 aout 2002, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, JOL220, p.p.18-58.

Règlement(CE) N°10/2011 de la commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, 23p.

Règlement CEE N°2568/91 de la commission du 11juillet 1991 relatif aux caractéristiques des huiles d'olives et des huiles de grignons d'olive ainsi qu'aux méthodes y afférentes. Journal officiel des communautés européennes. L248, 5septembre 1991.

Journal officiel des communautés européennes, Directive 78/142, J.O.L 44/78, Directive 90/128, J.O.L 75/90, Directive 1999/91/CEE du 23 novembre 1999, portent des modifications concernant les matériaux et objets en matière plastiques destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Ref. L301/41.

Journal officiel de la république Algérienne N°69, Décret exécutif n°16-299 du 23 Safar1438 correspondant au 23 novembre 2016 fixant les conditions et les modalités d'utilisation des objets et des matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires ainsi que les produits de nettoyage de ces matériaux, 4p.

Conseil oléicole international, 2011concernant les normes internationales applicables aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive. T.15/NC n°3/Rév.6.

Spécification technique n° E4-05 du 31 mars 2005 relative aux huiles végétales alimentaires, rédigée par le GPEM/DA (groupe permanent d'étude des marchés de denrées alimentaires) du ministère de l'économie, des finances et de l'industrie.

Comité d'experts FAO/OMS sur les additives alimentaires (JECFA), dixième rapport »Evaluation toxicologique de certains additifs alimentaires, examen des principes généraux et des normes, OMS, Sec., Techn., 1973, N°539.

Comité européen de la normalisation CEN, CEN/TC194/SC1/WG2/N98. Materials and articles in contact with foodstuffs- methods of test for the determination of terephthalic acid in food stimulants, Draft European Prestandard. (1994).

ANNEXE 1 : PROCÉDE DE FABRICATION DES BOUTEILLES.



Figure 1 : Injection de la préforme [DEN-1989].

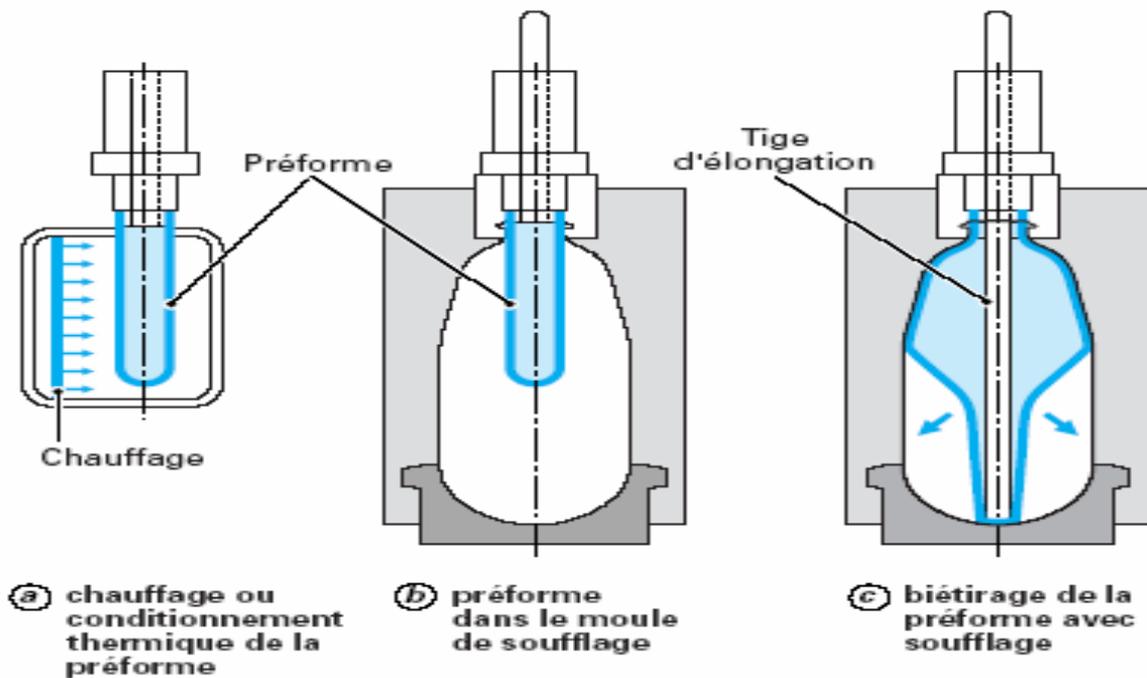


Figure 2 : Réchauffage et étirage-soufflage de la préforme [DEN-1989].

ANNEXE 2 : METHODES ANALYTIQUES

I. Détermination de l'acidité

C'est le pourcentage d'acides gras libres, exprimé selon la nature du corps gras en acides oléique, palmitique ou laurique.

Mode opératoire

Il consiste en un traitement d'une prise d'essai (5g d'huile dans un Erlenmeyer de 250 ml, soit PE qui est dissoute dans un solvant organique et titrée avec une solution alcaline du type hydroxyde de potassium en présence de phénolphthaléine en tant qu'indicateur. L'acidité est calculée selon la formule suivante :

$$\% \text{ Acidité} = \frac{V \times N \times 282}{PE}$$

V = volume en millilitres de KOH utilisé.

N = normalité de la solution de KOH.

282 = poids moléculaire de l'acide oléique.

II. Détermination de l'indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est la quantité de produit présent dans l'échantillon exprimée en milléquivalents d'oxygène actif par Kg de corps gras, il renseigne sur le degré d'oxydation de l'huile.

Mode opératoire

Il consiste à traiter une prise d'essai 2g (PE) d'huile d'olive en solution dans l'acide acétique et du chloroforme par une solution de thiosulfate de sodium 0,01 N, parallèlement, un essai à blanc doit être effectué. L'indice de peroxyde est donné par la formule suivante :

$$IP \text{ (meq d'O}_2\text{/Kg de l'huile)} = \frac{V - V_0}{PE}$$

V = volume du thiosulfate de sodium utilisé en millilitres.

V₀ = volume du thiosulfate de sodium utilisé en millilitres pour l'essai à blanc.

III. Détermination de l'absorbance spécifique

Le coefficient d'extinction spécifique exprime l'absorption d'une solution d'huile à 1 % dans un solvant spécifique, dans une cuve de 1cm

Mode opératoire

D'échantillon d'huile sont dissoute dans 25 ml du cyclohexane. La lecture se fait à deux longueurs d'ondes (232 et 270) nm directement sur l'appareil après une bonne agitation. L'absorbance spécifique d'une solution à une concentration de 1% mesurée en utilisant un chemin optique de 1 cm (de la cuve : cette dernière doit être en quartz) à une longueur d'onde.

**ANNEXE 3 : LES CONDITIONS CONVENTIONNELLES DES TESTS DE
SUBSTITUTION DE L'ETUDE DE MIGRATION**

Tableau 1 : Les conditions conventionnelles selon la Directive 93/8/CEE.

Test Simulateur D	Test Simulateur isooctane	Test Simulateur Ethanol à 95%
1H-100°C	1H-60°C	3H-60°C
2H-100°C	1,5H-60°C	3,5H-60°C
0,5 H-121°C	2H-60°C	4H-60°C
0,5 H-130°C	2,5H-60°C	4H-60°C
1H-130°C	2,5H-60°C	4,5H-60°C
2H-150°C	3H-60°C	5H-60°C
2H-175°C	4-60°C	6H-60°C

Remarque:

- Selon, **Figge (1980)** : les conditions de simulation sont : 2H à 65°C et 5H à 65 °C.
- Selon **Feigenbaum (2005)** : 15 jours à 65°C équivalent d'une exposition $300 \leq t \leq 700$ jours et une radiation UV de 9 heures à une dose de (1,7w).

**ANNEXE 4 : LISTE DES COMPOSES ORGANIQUES IDENTIFIES PAR
DIFFERENTS AUTEURS DANS LE PET VIERGE**

Tableau 2 : Liste des composés organiques identifiés dans le PET vierge.

Composés	BALAFAS D. et al. (1999)	MUTSUGA M. et al. (2005)
Trimères		X
Oligomères		X
Formaldéhydes		X
Acétaldéhydes		X
Diéthylhexylphtalate (DEHP)	X	
Dibutylphtalate (DBP)	X	
Diocetylphthalate (DOP)	X	
Diéthylhexyl adipate (DEHA)	X	

Source :

- *BALAFAS D. (1999) : Phtalate and adipate esters in Australian packaging materials, Food Chemistry, 65, 279-287.*
- *MUTSUGA M.(2005) : Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in PET food packaging material, Food additives and contaminants, 22(8), 783-789.*

ANNEXE 5 : LES STRUCTURES CHIMIQUES DU PET ETUDIEES.

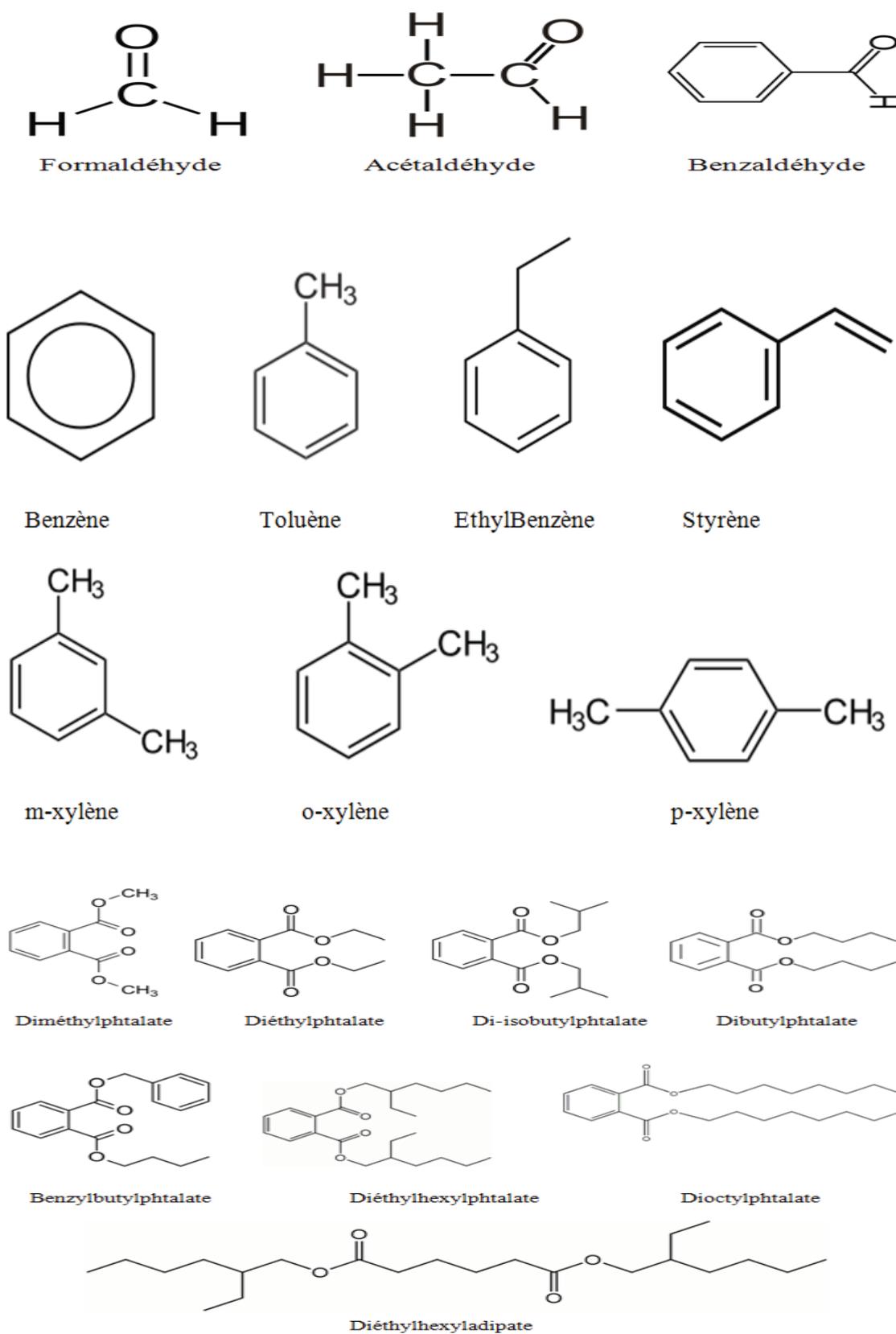
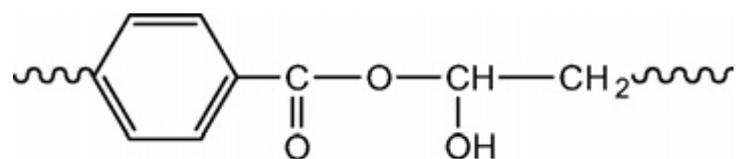
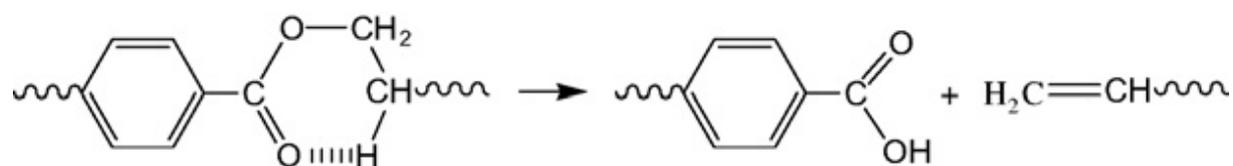
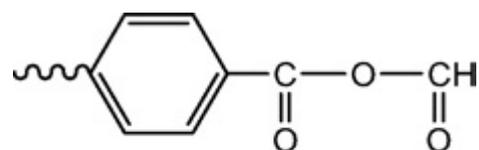


Figure 3 : Les structures chimiques des composés chimiques du PET étudiés.

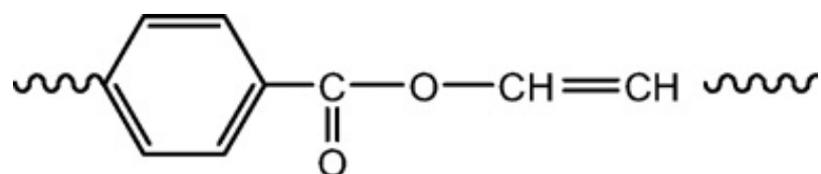
ANNEXE 6 : QUELQUES MECANISME DE DEGRADATION



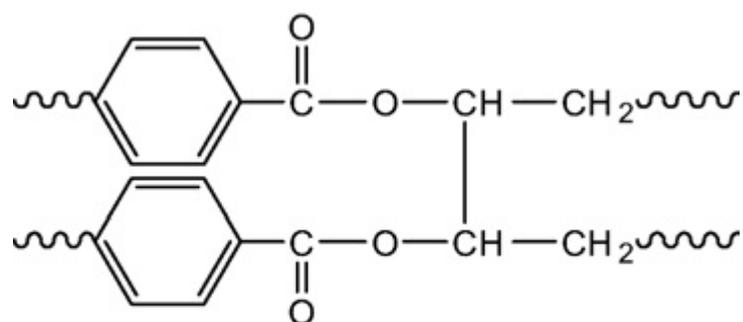
(I)



(II)



(V)



(IV)

Figure 4: Quelques mécanismes de dégradation du PET (Romão et al., 2009).

ANNEXE 7 : CARACTERISTIQUES DES PREFORMES ETUDIEES

Tableau 3 : Les caractéristiques des préformes.

Propriétés	Préforme (SGT)	Préforme (CEVITAL)	Norme (anonyme, 2001)
Viscosité en Dl/g	0.799	0.80 ± 0.02	0.80 ± 0.02
Point de cristallisation °C	250 ± 5	250 ± 5	250 ± 5
H/COOH en meq/kg	26.76	25.8	28.0 max
Quantité d'acétaldéhyde en ppm	0.80	0.80	< 1ppm

Tableau 4: Les caractéristiques de l'acide téréphtalique (AT)

caractéristiques	Unité	Valeur
Aspect	-----	Poudre Blanche
Masse molaire	g/mole	166.13
Densité à 20°C	g/cm ³	1.51
Solubilité dans l'eau à 20°C	mg/l	15
Température d'ignition	°C	496

Annexe 8 : Appareil utilisé pour le « Test d'écrasement ».



RÉSUMÉ

Le contact des aliments avec divers matériaux d'emballage, depuis la production jusqu'à leur consommation constitue l'un des aspects essentiels de la sécurité alimentaire (directive 76/833/CEE). En Algérie, les bouteilles plastiques, bien qu'elles soient économiques et légères sont très largement employées dans le conditionnement des huiles alimentaires. Les bouteilles plastiques en PET sont peu employées dans le conditionnement de l'huile d'olive voire même inexistantes dans certains pays. Ceci est essentiellement dû au phénomène de migration contenant/contenu qui est le principal problème que peut causer un emballage en matières plastiques. Ainsi l'objectif de notre travail est d'examiner le comportement physico-chimique du couple emballage plastique-huile au cours de leur exposition sur une durée d'une année à trois niveaux thermiques (6, 25 et 45) °C, qui correspond aux conditions d'entreposage appliquées en Algérie.

Comme, c'est difficile de comparer des souffleuses de bouteilles qui sont de la mécanique lourde, il ressort de cette étude que l'effet de la chaleur, l'absorption d'eau, des contraintes de stockage de l'acidité ainsi que la composition de l'huile, le PET a montré une instabilité structurale remarquable, ce défaut de qualité a été confirmé par l'analyse de la morphologie par la microscopie électronique à balayage. Ces bouteilles présentent une migration globale significativement supérieure au seuil d'acceptation. L'étude de la dispersion du polymère confirme que le PET peut perdre son poids à raison de 0.53% à cause de la volatilité de certaines matières entrantes dans sa constitution. En outre, une contamination de l'huile par son emballage a été détectée par la microanalyse et par l'étude de la migration spécifique. Une quantité du monomère d'acide téréphtalique a été trouvée dans l'huile d'olive extra vierge. Les différences observées entre les résultats de la microanalyse appliquée et la caractérisation mécanique des différentes bouteilles sont rapportées, montrant la réalité des échanges contenant-contenu.

SUMMARY

The contact of food with various materials of packaging, since the production until their consumption constitutes one of the essential aspects of food safety (directive 76/833/CEE). In Algeria, plastic bottles, although, they are economic and light are very largely used at packaging of edible oils. The plastic bottles in polyethylene terephthalate are not often used at packaging olive oil. This is due to migration phenomena that can occur from these materials. Thus, the major goal of this work is to examine the physicochemical behavior of the couple packaging plastic-oil during one year of their exposure at three temperatures (6, 25 and 45) °C which corresponds to the conditions of storage applied in Algeria.

Like, it is difficult to compare blowers of bottles which are heavy engineering, it comes out from this study that the effect of heat, the absorption of water, the constraints of storage of acidity as well as the composition of oil, the polyethylene terephthalate showed a remarkable structural instability, this defect of quality was confirmed by the analysis of morphology by electronic scan microscopy. These bottles present a total migration significantly higher than the threshold of acceptance. The study of the dispersion of polymer confirms that the polyethylene terephthalate can lose its weight at a rate of 0.53% causes by the volatility of certain matters entering its constitution. Moreover, contamination of virgin olive oil was confirmed by the microanalysis and the study of specific migration. The differences observed between the results of the microanalysis applied and the mechanical characterizations of the various bottles are reported, showing the reality of the container-contents exchanges.

ملخص:

تعد خطوة التعبئة والتغليف من أهم المراحل التي تمر بها الغذاء عند إنتاجه وذلك لما تلك الخطوة من أهمية بالغة في حفظ الغذاء وجعله في صورة تسهل للمستهلك حمله ونقله ثم حفظه أثناء فترة الاستهلاك (76/833/CEE). في الجزائر، الزجاجات البلاستيكية على الرغم من أنها اقتصادية وخفيفة تستخدم إلى حد كبير جدا في التعبئة والتغليف الزيتية. لا بد من الفلق بشأن الخطوة المحتملة من تلوث الأغذية التي تغلفها وتحفظها تلك المواد، خاصة فيها يتعلق الغذاء كزيت الزيتون الذي يحتوي على قيمة غذائية لا مثيل لها نظرا لأن المواد البلاستيكية هي مواد مصنعة وقد تحدث تلوث الغذاء بها عند تحرر أو هجرة بعض مكوناتها إلى المواد الغذائية. في هذا الإطار درسنا تخزين زيت الزيتون من نوعية "شمال" في قارورات بلاستيكية من نوع متعدد تريفثاليت لمدة سنة كاملة تحت درجة حرارة 6 و 25 و 45 درجة مئوية والتي تتوافق مع شروط التخزين المطبقة في الجزائر.

مثل، من الصعب مقارنة منافخ الزجاجات التي هي الهندسة الثقيلة، ويخرج من هذه الدراسة أن تأثير الحرارة، وامتصاص الماء، والقيود المفروضة على تخزين الحموضة وكذلك تكوين النفط، وأظهرت متعدد إيثيلين تريفثاليت عدم الاستقرار الهيكلي ملحوظ، وأكد هذا الخلط في الجودة من خلال تحليل التشكل عن طريق الفحص المجهر الإلكتروني. تبين من هذه الدراسة أن زيت الزيتون لا يمكن حفظ نوعيته ومكوناته في هذه قارورات، كما استنتجنا باستعمالها للمجهر الإلكتروني أن بنية المادة البلاستيكية تتأثر بفعل التخزين للمادة الدهنية وبفعل الحرارة والضوء. كما قمنا بتحديد نسبة مئوية 0.53 من التحرر كما أن نتائج دراستنا للهجرة خلال التخزين تؤكد هجرة مواد المكونة للفلورورة إلى محيطها الخارجي بنسبة تفوق النسبة المحددة والمقررة. كما قمنا بتحديد نسبة من المكون الأساسي للمتعدد للترفتالات وهو حمض ترفثاليك في زيت الزيتون خلال التخزين. بهذه النتائج نقرر عبر هذه الدراسة أن قارورات البلاستيك من نوع متعدد ترفثاليك غير صالحة للاستعمال لتخزين زيت الزيتون خاصة زيت الزيتون من نوع الرفيع كنوعية "شمال". الإبلاغ عن الاختلافات الملحوظة بين نتائج التحليل الجزئي المطبق والخصائص الميكانيكية لمختلف زجاجات البلاستيك، يدل على واقع التبادلات محتويات الحاويات.

