

République algérienne démocratique et populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université SAAD DAHLAB de Blida



Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

Projet de fin d'études pour obtenir le diplôme de master

*Spécialité : procédés de traitements des effluents et protection de
l'environnement*

*Etude de la migration d'un antioxydant l'irganox1010 d'un
emballage plastique en polystyrène vers quelques milieux
liquides simulateurs d'aliments.*

Réalisé par:

KHORCHI NACERA

Encadré par :

M^{elle} ZEDDAM CHAFIA

2010-2011

Remerciements

Je tiens à remercier Dieu pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais vu le jour.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de biochimie et microbiologie à l'université SAAD DAHLÉB DE BLID, J'exprime mes profonds remerciements à ma PROMOTRICE M^{elle} zeddâam chafia, QUI m'a beaucoup aidé par son suivi et ses conseils durant la réalisation de mon projet,

Je remercier les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer mon mémoire.

Mes vifs remerciements s'adressent à la lumière de ma vie, le plus beau don de Dieu : mes parents ; que Dieu les protège, et à mes frères Aïssa et Redha et Adel et ma sœur Djamila pour leurs soutien permanent.

Je remercier également les responsables des laboratoires du département de chimie industrielle pour les moyens mis à notre disposition.

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents, qui ont sacrifiés leurs vie pour moi et qui ont été mon repère, mon point de départ et ma locomotive durant toutes ma vie.

Ma sœur Djamila.

Mes frères : Aïssa, Redha, Adel.

Ma famille : tantes, oncles, cousin et cousines.

Toutes mes amies et collègues du département de chimie industrielle.

Mes enseignants en générale et spécialement à ma promotrice.

Nacera

LISTE DE FIGURES

Figure V-1	- Spectres UV-Visible de l'Irganox 1010 dans l'éthanol	23
Figure V-2	-Figure V.2. Chromatogramme de l'Irganox1010 (Détection à 276 nm, débit, 0,8 ml/mn).	24
Figure V-3	-% de perte de masse des films F ₁ au contact de l'eau distillée à 40 et 70°C pendant 2heures.	25
Figure V-4	-% de perte de masse des films F ₁ au contact de l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à 4°C pendant 10 jours.	27
Figure V-5	-% de perte de masse des films F ₁ au contact de l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à 40°C pendant 2heures.	28
Figure V-6	-% de perte de masse des films F ₁ au contact de l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à 70°C pendant 2heures.	29
Figure V-7	-% de perte de masse des films F ₂ au contact de l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à 4°C pendant 10 jours.	30
Figure V-8	-% de perte de masse des films F ₂ au contact de l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à 40°C pendant 2heures.	31
Figure V-9	-% de perte de masse des films F ₂ au contact de l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à 70°C pendant 2heures.	32
FigureV-10	-Figure-V-10-Influence de la concentration de l'Irganox1010 sur le % de perte de masse des films F ₁ et F ₂ des essais de migration réalisés dansl'éthanol pur à 4°C.	33
Figure V-11	-L'influence de la concentration de l'Irganox1010 sur % de perte de masse des essais de migration réalisés dans l'éthanol pur à 40°C.	33

Figure V-12	-Figure-V-12-Influence de la concentration de l'Irganox1010 sur le % de perte de masse des films F ₁ et F ₂ des essais de migration réalisés dans l'ethanol pur à 70°C	34
Figure V-13	-Variation de Mt/S de l'Irganox1010 dans l'eau distillée au contact des films F ₁ et F ₂ .	35
Figure V-14	-Variation de Mt/S de l'Irganox1010 dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F ₁ et F ₂ à 4°C.	36
Figure V-15	-Variation de Mt/S de l'Irganox1010 dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F ₁ et F ₂ à 40°C.	37
Figure V-16	-Variation de Mt/S de l'Irganox1010 dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F ₁ et F ₂ à 70°C.	38
Figure V-17	-Valeurs de Mt/Minf dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol pur au contact des films F1	41
Figure V-18	-Valeurs de Mt/Minf dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol pur au contact des films F2	41
Figure V-19	-Valeurs de Mt/Minf dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol aqueux à 50% au contact des films F1	42
Figure V-20	-Valeurs de Mt/Minf dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol 50% au contact des films F2.	43

LISTE DES SIMBOLES ET ABREVIATIONS

AFSSA : Agence française sanitaire et de sécurité alimentaire.

Abs : absorbance.

C (g/l) : concentration en gramme par litre.

°C : Degré Celsius.

CCE : Communauté économique Européenne.

CSAH : Communauté scientifique de l'alimentation humaine.

FDA: Food and Drug Administration.

HPLC : chromatographe a haute performance en phase liquide.

Mt/S : Quantité d`additif migrée par surface du film en mg/dm^2

PEBD: polyéthylène basse densité.

PEHD : polyéthylène haute densité.

PP : polypropylène.

PS : polystyrène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

T: Température.

USA: United state of America.

RESUME

L'objectif de ce travail concerne l'étude du phénomène d'interaction contenu-contenant entre les films alimentaires à base de polystyrène et quelques milieux liquides simulateurs d'aliments.

A cet effet des films correspondant à deux formulations ont été préparés et mis au contact des milieux simulateurs d'aliments : éthanol pur, éthanol aqueux à (15, 25, 50%) et l'eau distillée.

L'espèce migrante, un antioxydant phénolique l'Irganox1010 a été caractérisée par spectroscopie UV-visible et la HPLC.

Le phénomène de migration ont été suivie en tenants compte de l'influence de la température (4°C, 40°C et 70°C), et la concentration de l'additif. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la température accélère la migration et une grande migration dans l'éthanol pur.

ملخص

يهدف موضوع هذا البحث إلى دراسة التفاعلات البيئية محتوى - محتوي بين الشرائط من نوع PS مخصصة لتعبئة المواد الغذائية و بعض السوائل المعتبرة غذائيا.

من اجل هذا الغرض تم تحضير تركيبتين مختلفتين من الشرائط و وضعها متصلة بالايثانول, الايثانول المميه (50,25,15 %) و الماء المقطر.

تم تقويم معامل النزوح للملحق الفينولي مضاد التأكسد Irganox 1010 بوسائل التحليل (HPLC و UV-Visible)

تم متابعة النزوح مع الاخذ بعين الاعتبار تأثير درجة الحرارة و تركيز الملحق. النتائج المحصل عليها بينت أن اكبر نسبة للنزوح نجدها في الايثانول و ارتفاع درجة الحرارة تزيد في سرعة النزوح.

CHAPITRE I

Généralités sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

CHAPITRE II

Le polystyrène dans l'emballage alimentaire

CHAPITRE III

Phénomène de migration-réglementation et sécurité alimentaire

CHAPITRE IV

Méthodologie expérimentale

CHAPITRE V

Résultats et Discussions

INTRODUCTION GENERALE

Les matières plastiques interviennent dans beaucoup de domaines, notamment, dans le conditionnement alimentaire, pharmaceutique et agroalimentaire.

Les matières plastiques sont des matériaux de choix. Ils sont légers et résistant aux chocs. Leur faible densité permet de réduire les coûts de transport. Ils se caractérisent également par leur facilité de transformation (**ORIOU. 1997, BUREAU. 1998**).

La sécurité alimentaire concerne non seulement le contenu mais aussi le contenant, plus particulièrement quand il s'agit des plastiques. En effet, beaucoup de produits laitiers (yaourts, fromages, crème) sont conditionnés dans du polystyrène (PS). Aussi, les aliments riches en matière grasse, pourraient déclencher la migration des additifs de l'emballage qui serait la source de contaminations chimiques (**BENOUDHAH. 1990, BUREAU. 1996, ORIOU. 1997, PENNARUN. 2001**).

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations que peuvent subir les aliments, s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité alimentaire, il faut également que le matériau utilisé soit plus au moins inerte vis-à-vis du contenu.

La sécurité alimentaire réside dans la bonne adéquation entre la conservation de l'aliment et de la non toxicité de l'emballage (ou les matériaux qui le composent).

C'est dans ce cadre que nous avons réalisé notre travail expérimental qui consiste à vérifier à partir des films en polystyrène préparés au laboratoire, la migration d'un antioxydant phénolique connu sous le nom d'Irganox1010 vers quelques milieux liquides simulateurs d'aliments. Il s'agit de l'eau distillée simulateurs des aliments non acides, l'éthanol aqueux à différents pourcentages qui simulent la teneur des aliments en matière grasse.

Les essais de migration ont été réalisés avec des films correspondant à deux formulations 1% et 2% en Irganox1010 pendant 2 heures à différentes températures 40 et 70°C et 10 jours à 4°C. La présence de l'Irganox1010 a été mise en évidence par la spectroscopie ultra-violet à 276 nm et la HPLC.

Chapitre I

Généralités sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I-1. Introduction :

Les emballages en matière plastique s'inscrivent entièrement dans l'évolution des modes de consommation. Grâce à leur diversité, leur adaptabilité, ils répondent à la fois aux exigences d'hygiène, de sécurité du consommateur et ceci tout particulièrement dans le domaine agroalimentaire.

Les produits alimentaires de grande consommation présentent des caractéristiques très différentes : corps gras, produits secs, produits sensibles aux UV, liquides, solides, risques de modification de couleur, d'aspect.

L'emballage plastique est résistant, il évite les risques de dommages pour l'aliment qu'il protège. Il s'est adapté aux cadences de conditionnement de l'industrie agroalimentaire et aux modes de distribution des produits.

Toutes les exigences précitées du produit agroalimentaire à emballer, qu'elles soient d'ordre technique, sécurité, hygiène, comptabilité contenant-contenu, praticité pour le consommateur, information, marketing, expliquent la présence des matières plastiques dans un nombre de plus en plus vaste d'application grâce à leur diversité. **(GERARDI, COUCHOUD ; 1998).**

I-2- Les matières plastiques dans le secteur de l'emballage :

Les matières plastiques sont le second matériau utilisé dans l'emballage, ce dernier est au service de nombreux secteurs : L'agroalimentaire qui consomme 60% de la production, la santé, les cosmétiques **(BISTON; 1991).**

I-2-1-Définition des matières plastiques :

Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulée ou qui a été moulée. La matière de base est en général un mélange de macromolécules ou hauts polymères organiques ou semi-organiques à caractère résineux, résultant le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polycondensation ou de polymérisation **(BOST ; 1985).**

I.2.2. Les grandes classes des matières plastiques :

A priori, on distingue deux groupes de plastiques qui se différencient par leur constitution, leur mise en œuvre et leur utilisation : les thermoplastiques et les thermodurcissables (**REQUINA ,1999 ; REYNE, 1991**).

I.2.2.1. Les thermoplastiques :

Les polymères composés de chaînes macromoléculaires ou avec ramifications sont désignés sous le terme thermoplastique. Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme.

Après refroidissement, la forme est figée. Exclusivement possédée par les thermoplastiques, cette caractéristique permet le recyclage de ces matières. En générale les thermoplastiques se présentent sous forme d'une longue chaîne linéaire et ne pouvant être utilisés au-delà de 120°C. Les polymères vinyliques constituent 94% des thermoplastiques, ils constituent les polymères d'usage courant (commodité plastique) (**REYNE, 1991**).

I.2.2.2. Les thermodurcissables

Les polymères réticulés (contenant de nœuds entre les chaînes moléculaires) ou en réseau constituent les thermodurcissables. A l'inverse des thermoplastiques, la mobilité thermique est réduite. Plus la température est élevée plus les chaînes tridimensionnelles se figent, les liaisons ou nœuds se renforcent. L'opération est irréversible. Le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrader si la température continue d'augmenter [**BOURGEOIS, 2001**].

Il existe une multitude de matériaux plastiques qui sont utilisés dans l'emballage. Aussi, le tableau I.1 regroupe une série de matières plastiques, leurs propriétés et quelques applications.

Tableau I-1-Quelques matières plastiques utilisées dans l'emballage : [GERRARDI, 1998]

Matériaux	propriétés	Applications
PEHD (polyéthylène haute densité)	-opacité -rigidité, stérilisation	-bouteilles pour lait -films alimentaires
PEBD (polyéthylène basse densité)	-très bonne étirabilité -transparence -barrière à la vapeur d'eau -flexibilité -inertie chimique	-Films alimentaires -sacs de congélation -boitage -barquettes, sachets de lait -bouchons pour flacons
PS (polystyrène)	PS cristal -transparence -brillance -rigidité -opacité -résistance aux chocs	-Pots de yaourt et autres produits Laitiers -barquettes associées à un film étirable
PVC (polychlorure de vinyle)	-Transparence -légèreté -bonne étirabilité -Résistance au vieillissement -barrière aux gaz et aux arômes	-films étirables alimentaires -boîtes pâtisserie -bouteilles, flacons.
PP (polypropylène)	-conditionnement à chaud -perméabilité à la vapeur d'eau	-films -barquettes pour plats cuisinés

I-3-Les additifs des matières plastiques :

Afin de limiter les effets des défauts inhérents à la matière plastique, des palliatifs sont envisagés par incorporation d'adjuvants (faible dose n'influençant pas les propriétés finales) et d'additifs (dose plus forte pouvant modifier les caractéristiques) (**STEPHANE; 1991**).

I-3-1-Les antioxydants :

Les antioxydants forment une classe spéciale de stabilisants pour les polymères dont ils préviennent l'oxydation. Cette dernière se produisant sous l'influence de facteurs divers : chaleur, lumière, oxygène (**CARETTE; 1992**).

On connaît les conséquences de cette oxydation : qui se manifeste par un changement de la couleur du haut polymère, diminution de la résistance mécanique et de la souplesse de la matière plastique, modification du poids moléculaire et de la viscosité. Le choix de l'antioxydant et de son pourcentage dans la résine dépendront à la fois de la nature du composé macromoléculaire et du type d'oxydation que l'on veut prévenir.

Les antioxydants, dont la liste s'allonge sans cesse, appartiennent à plusieurs groupes chimiques. Les amines aromatiques et les dérivés phénoliques sont les plus nombreux ; en fait, les amines aromatiques, même au taux moyen de 0,1% employé dans les matières plastiques et les élastomères sont en général toxiques et éventuellement cancérigènes. Ils ne peuvent ainsi entrer dans la composition d'articles destinés à l'industrie alimentaire (**LEFAUX; 1972**).

I-3-2-Les absorbeurs UV :

Les absorbeurs UV sont des composés chimiques qui absorbent le rayonnement solaire dans le proche UV (290-400 nm), ils sont basés le plus souvent sur des structures aromatiques de coefficients d'extinction molaire très élevés, qui leur permettent d'après la loi de BEER LAMBERT, d'être efficaces à faible concentration (**STEPHANE; 1991**).

I-3-3-Lubrifiants :

Ces additifs sont souvent des sels d'acides gras tels que le stéarate de calcium, le stéarate de zinc et le caprylate de calcium. Comme ils présentent des affinités chimiques avec le savon, ils permettent de retirer plus facilement le produit du moule, facilitent sa transformation et sauf ceux qui contiennent des métaux lourds, on distingue deux types de lubrifiants (**STEPHANE; 1991**).

a) Les lubrifiants externes : utilisés aux taux de 0,2 à 5%, ayant pour but de diminuer les frictions interfaciales et parmi lesquels on peut citer l'acide stéarique, les paraffines, la cire montan, les amides d'acides gras (**CARETTE; 1992**).

b) Les lubrifiants internes : employés aux taux de 1%, diminuant la viscosité du haut polymère à l'état fondu et réduisant les forces de cisaillement ; on y trouve, notamment, tous les esters partiels (mono et di-fonctionnels) du glycérol, ainsi que les trihydroxstéarates (**CARETTE; 1992**)

I-3-4-Colorants et pigments :

Les polymères sont, dans la grande majorité, peu ou pas colorés. Leur coloration doit satisfaire à certaines exigences très diverses telle que :

-l'esthétique

-la sécurité

-la stabilité chimique (inertes vis-à-vis des agents atmosphériques) (**REYNE, 1991**)

Pour la coloration des polymères, on utilise soit des colorants organiques miscibles avec la matrice, soit des pigments solides.

Les colorants : offrent l'avantage de la variété des teintes et celui d'un prix de revient extrêmement bas (**FONTANILE, GNANOU; 2002**).

Les pigments : se présentent sous forme de poudre, de couleur ou noir ; ils sont insolubles dans les substrats et les solvants. En plus de la coloration, les pigments peuvent également changer certaines propriétés des plastiques dans lesquelles ils sont introduits.

Le pigment le plus utilisé est le dioxyde de titane il confère à la matière plastique la couleur blanche (**WEINBER, 1978 ; LABROSSE, 1996**).

I-3-5-Les plastifiants :

Substances de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité [FDA ; 1999, DESORBY; 2004]. Ils sont ajoutés en proportions variables, d'une faible proportion jusqu'à 50% au polymère de base. Ils ont un effet très important sur la température de transition vitreuse du matériau résultant [FONTANILLE, 2002].

CHAPITRE II :

Le polystyrène dans l'emballage alimentaire

II-1-Historique :

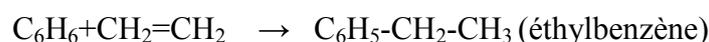
Le styrène est apparu en 1831 suite à une extraction par distillation de l'essence d'un arbre d'origine d'Asie nommé styrax.

En 1840-1845 : fut première polymérisation au stade laboratoire.

La première synthèse du styrène fut en 1865 et sa fabrication industrielle a commencé en 1935 (**BOST, J ; 1985**).

II-2-Le styrène :

Le styrène est obtenu par réaction de l'éthylène sur le benzène, en présence de catalyseur (chlorure d'aluminium) :



La réaction est très exothermique (vers 92°C), ce qui nécessite un refroidissement externe.

Le styrène est un liquide incolore à odeur pénétrante caractéristique. Il a une action irritante sur la peau et les muqueuses. Il est inflammable et peut donner avec l'air des mélanges explosifs. (**BOST; 1985**).

Les propriétés du styrène sont :

-Point d'ébullition sous 760 mHg :	145°C
-Point de congélation	-30°C
-Densité	0,905
-Limite explosive (vol % dans l'air)	1-6
-Indice de réfraction (à 25°C)	1,5

II.3-Toxicologie du styrène :

L'absorption du styrène peut causer une irritation prononcée de la bouche, l'œsophage et de l'estomac.

Par voie orale, sa dose létale DL50, chez le rat, se situe au environ de 5 g/kg de poids corporel.

A une dose journalière de 133 mg/kg de poids corporel ont pu être administrées pendant 6 mois sans effet pathologique.

Quant à l'aspect réglementaire, une teneur de 0,5% est autorisée dans le polystyrène; les copolymères en Allemagne et en Hollande.

Aux USA, le taux résiduel maximum de styrène monomère est fixé à 1%, sauf dans le cas où le polystyrène se trouve au contact avec les matières grasses (taux maximum est alors de 0,5%) [LEFAUX, 1972].

II-4- Les avantages du polystyrène :

Il présente, à cet égard, un certain nombre d'avantages :

❖ **Resistance aux agents chimiques :**

La résistance des polymères styréniques a de nombreux agents chimiques (acide organiques et minéraux dilués, lessives, certaines huiles minérales et végétales) est suffisantes [HEIM, 1993].

❖ **Toxicologie alimentaire :**

Les polymères et les copolymères styréniques denses sont utilisés dans tous les domaines de l'emballage (alimentaire en particulier), de la construction mécaniques (électroménager, construction automobile...) ainsi que pour la réalisation d'une multitude d'objets de petites dimension car les polymères styréniques vendus pour contact alimentaire ne sont pas toxique [HEIM, 1993].

❖ Il a une faible densité (1,05 à 1,07).

❖ Il peut être très facilement moulé.

❖ Le polystyrène est un verre organique très transparent (coefficient de transmission de la lumière : 90%), dont l'indice de réfraction à 20°C est de 1.59. Il peut être présenté dans une très large gamme de coloris en transparent, translucide ou opaque [LEFAUX, 1972].

II-5- Inconvénients du polystyrène

II-5-1-Dégradation du polystyrène :

La dégradation résulte d'un apport d'énergie (chimique, thermique, photo ou radiochimique) à la macromolécule. Lorsque cette énergie est concentrée sur une liaison et qu'elle est supérieure à l'énergie de liaison, la rupture est effective [FONTANILLE et GNANOU, 2002].

II-5- 2-Dégradation hydrolytique :

Elle est due à l'existence d'équilibres pour les réactions de polymérisation par étapes, correspondantes. La vitesse de dégradation est liée à la nature des substituants de la fonction hydrolysable mais aussi à la température, à la valeur du pH et à la concentration de l'eau dans le système. [FONTANILLE et GNANOU, 2002].

II-5- 3- Dégradation oxydante :

La dégradation oxydante représente la principale limitation à l'utilisation à long terme de plusieurs familles de polymères. L'oxygène atmosphérique et surtout l'ozone (O₃) sont susceptibles de réagir avec les liaisons C-H des atomes de carbone tertiaire [FONTANILLE et GNANOU, 2002].

II-5- 4- Dégradation thermique :

Comme pour toute molécule organique la sensibilité à la dégradation thermique est en étroite relation avec l'énergie des liaisons constitutives du polymère, il est important d'insister sur le fait que la température plafond, correspond en principe à l'équilibre de Polymérisation \Leftrightarrow dépolymérisation pour des chaînes porteuses d'au moins une extrémité active. La température plafond ne doit donc en aucun cas être confondue avec la température de décomposition, qui est définie comme la température à laquelle la vitesse de décomposition du polymère dans le vide est de 1% min⁻¹ [MARCIER, 1996 ; FONTANILLE et GNANOU, 2002].

II-5-5-Dégradation photochimique :

Les radiations UV sont particulièrement efficaces pour provoquer la dégradation photochimique des polymères qui comportent des groupements chromophores absorbant dans le domaine 200-290 nm [FONTANILLE ET GNANOU, 2002].

II- 5-6-Dégradation mécanique :

La rupture d'un échantillon provoque des scissions homolytiques en tous points analogues à celles occasionnées par les agressions thermiques. Le plus souvent les causes de la dégradation sont mal définies ou inconnues. Elles sont très nombreuses : déformation irréversible, microfissuration fracture, fatigue sous contraintes dynamique ou statique et se produisent lors de la mise en œuvre ou de l'utilisation. La dégradation mécanique est souvent accompagnée d'échauffement et il peut être difficile de séparer la dégradation thermique et mécanique [MARCIER, 1996 ; FONTANILLE et GNANOU, 2002].

CHAPITRE III

Phénomène de migration-règlementation et sécurité alimentaire

III-1-Introduction:

Un emballage n'est désigné apte à être utilisé dans le domaine alimentaire que si la migration mesurée reste inférieure aux limites réglementaire. La législation européenne élaborées sous forme de directive 90/128/CEE du 23 février 1990 distingue deux types de migration (**ORIOU; 1997**).

-la migration globale.

-la migration spécifique.

III-2-Migration globale:

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur. Elle peut être aussi définie comme la somme des migrations spécifiques (**BUREAU; 1998**).

III-3-Migration spécifique:

La migration spécifique concerne le transfert de certaines substances cédées par l'emballage vers l'aliment. Sa détermination est basée sur des essais de migration contrôlés effectués par des méthodes spécialement établies à cet effet afin d'identifier chaque élément migrant. Seule la migration spécifique apporte des informations importantes au niveau des risques toxicologiques et/ou sensoriels.

Elle doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour, une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

Elle est décrite par la DJA (dose journalière admise) qui varie d'une substance à une autre (**FEIGENBAUM; 1998**).

III.4.Aspect réglementaire

Plusieurs organismes et commissions internationaux (AFSSA, FDA, CEE, CSAH) s'impliquent dans l'élaboration d'une réglementation sur les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

L'initiative de la réglementation a été lancée à la fin des années 50 aux USA. En 1972, la commission des communautés européennes a lancé un vaste programme visant à harmoniser

toutes les réglementations existant dans le domaine des matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

La première directives cadre 76/893/CEE, a été établie le 23/11/1976 et elle est rentrée en vigueur le 26/11/1998: elle fixe de principes généraux:

- Principe de l'inertie du matériaux d'emballage et la pureté des denrées alimentaires, selon lequel les matériaux et objets ne doivent pas céder aux denrées alimentaires des composants en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine et d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celui-ci. Cette règle s'applique non seulement à l'emballage mais aussi à tous les objets dans la surface peuvent entrer en contact avec les denrées alimentaires à tous les stades de la production, de stockage de transport et de la communication.
- Le second principe «l'étiquetage positif», selon lequel les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires doivent être accompagnés de "pour contact alimentaire" éventuellement remplacée par un symbole approprié ou en cas de limitation de leur emploi d'une indication mettant en évidence la limitation en question, de façon que le consommateur ou l'utilisation soit informé des possibilités et des limitations d'emploi des matériaux et objets qu'il acquiert. Cette directive cadre fut complétée en 1980 par une directive d'application 80/590/CEE qui a défini le symbole d'un verre et une fourchette à apposer sur les matériaux et objets.

En 1989, la directive cadre 76/893/CEE a été remplacée par la directive 89/109/CEE. Elle adopte les mêmes principes. Toutefois elle détermine d'une part, les secteurs où la commission et invitée à établir des règles communautaires et d'autre part, les critères et procédures qu'elle est tenu d'appliquer lors de l'élaboration des directives spécifiques.

III.5. Etude du phénomène de migration:

La mise sur le marché d'un emballage plastique alimentaire implique de nouveaux monomères et / ou d'additifs doit être soumis à un système de contrôle de la migration tel qu'il est décrit par les directives:

- ☒ **93/8/CEE** qui établit les règles de base nécessaire à la vérification de la migration des constituants, des objets et matière plastique. Cette directive fixe:
 - d'une part, les liquides simulateurs à utiliser pour vérifier la migration et qui sont au nombre de quatre sont regroupés dans le tableau III.1;

– d'autre part, les conditions des essais (température, temps de contact choisis en fonction des conditions réelles d'emploi).

☒ **90/28/CEE, 92/39/CEE, 93/09/CEE, 95/03/CEE et 96/11/CEE** fixent les limites de migration globale à 10 mg/dm² de matière en contact ou 60 mg/kg de produit alimentaire. La même directivité donne également la liste des monomères et des substances de départ autorisé dans l'élaboration des matières plastiques avec des limites de migration spécifique (LMS) pour certaines substances.

Notons que la migration spécifique est décrite par la dose journalière admise (DJA) qui varie d'une substance à une autre. Sa limite est liée au seuil de toxicité déduit des tests toxicologiques effectués à court ou à long terme [**BUREAU, 1996**].

III.5.1. Utilisation des liquides simulateurs des produits alimentaires:

Lorsqu'il est impossible d'effectuer des essais sur le produit alimentaire lui-même, la détermination de la migration se fera sur les liquides simulateurs donnés dans les tableaux III.1 et III.2. Ces derniers regroupent respectivement les liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration et quelques exemples tirés de la proposition des directives sur la classification conventionnelle des aliments. [**LOX, PASCAT ; 1998**].

Lorsque, pour des raisons techniques (liées à la méthode d'analyse) à justifier, il est préférable d'utiliser un autre liquide simulateur, celui-ci sera constitué d'un mélange standard de triglycérides synthétiques, d'huile de tournesol, ou de solvants organiques (alcanes).

Tableau III.1.Liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration [**LOX, PASCAT; 1998**].

Liquides simulateurs	Dénomination
eau distillée ou de qualité équivalente	A
acide acétique à 3% (p/v) en solution aqueuse.	B
éthanol 15% (v/v) en solution aqueuse.	C
Huile d'olive	D

Tableau III.2. Quelques exemples tirés de la proposition des directives sur la classification conventionnelle des aliments. [F. LOX; B. PASCAT, 1998]

Dénomination de la denrée alimentaire	Liquide simulateur			
	eau	Acide acétique à 3%	Ethanol à 15%	Huile d'olive
Chocolat et produits assimilables	–	–	–	X/5
Graisse et huiles	–	–	–	X
Poissons	X	–	–	X/3
Vinaigre	–	X	–	–
Fromages fondus	X	X	–	–
Pommes de terre frites	–	–	–	X/5

Seul le liquide simulateur indiqué par le signe X doit être utilisé. Lorsque le signe X est suivi d'un chiffre dont il est séparé par une barre oblique, le résultat des essais de migration doit être divisé par ce chiffre. Celui-ci appelé «coefficient de réduction » qui tient compte, de façon conventionnelle du pouvoir d'extraction le plus grand du simulant des aliments gras par rapport à certains d'aliment gras.

III.5.2. Conditions d'essais: températures et durées :

Les essais de migration sont effectués sur l'emballage et dans les conditions d'emploi réel de cet emballage. Le tableau III.3 donne les températures et les durées des tests de migration. Ces conditions sont considérées comme les plus sévères [ROSSI et MOTISI ; 1998, Y.PENNARUN ; 2001].

Tableau III.3. Conditions des essais de migration [LOX, PASCAT; 1998]

Conditions de contact dans l'emploi réel		Condition d'essais
Durée (t)	Température (T)	
t > 24h	T ≤ 5°C	10 jours à 5°C
	5°C < T ≤ 20°C (obligation d'étiquetage)	10 jours à 20°C
	5°C < T ≤ 40°C	10 jours à 40°C
2h < t < 24h	T ≤ 5°C	24h à 5°C
	5°C < T ≤ 40°C	24h à 40°C
	T > 40°C	Conformément à la législation nationale
t < 2h	T ≤ 5°C	2h à 5°C
	5°C < T ≤ 40°C	2h à 40°C
	40°C < T ≤ 70°C	2h à 70°C
	70°C < T ≤ 100°C	1h à 100°C
	100°C < T ≤ 121°C	30min à 121°C
	T > 121°C	Conformément à la législation nationale

III.6. Compatibilité entre l'emballage plastique et aliments/simulants:

Un emballage est compatible avec un aliment conditionné lorsqu'il assure sa fonction protectrice. En d'autres termes, lorsque la contamination du contenu par la migration des constituants de l'emballage est très faible. Le phénomène d'interaction contenant-contenu est important quand l'aliment est riche en matière grasse. Cette dernière solubilise un grand nombre d'additifs de matières plastiques de nature organique.

Ainsi, beaucoup de travaux publiés ont prouvé la présence d'antioxydants, de plastifiants dans les aliments ou leurs milieux simulateurs.

A titre d'exemple, trois types de plastifiants de la famille des phtalates [di-n-butylphthalate (DBP), butylbenzylphthalate (BBP), di-2-(ethylhexyl) phthalate (DEHP) et le di-2-(ethylhex yl) adipate (DEHA)] ont été trouvés dans des préparations alimentaires pour bébés et des aliments de diète [J.PETERSEN, T. BREINDAHL ; 2000].

Le styrène monomère, des dimères et trimères sont des résidus de polymérisation partir du polystyrène. Leur migration a été étudiée dans le n-heptane et l'eau. Les résultats obtenus montrent une migration totale après 72h dans le n-heptane, cela est dû à la forte solubilité des composés en question dans le n-heptane. Dans l'eau seul le styrène a été détecté en très faible quantité. L'absence de dimères et trimères dans l'eau a été associée aux poids moléculaires respectifs 208 and 312 g mol⁻¹ qui sont relativement supérieurs à celui du styrène 104g mol⁻¹ d'une part puisque les petites molécules diffusent rapidement que les grosses molécules. D'autre part, la faible solubilité de ces molécules dans l'eau en serait la raison [JIN OK CHOI, FUMIHIKO JITSUNARI, FUMIYUKI ASAKAWA, DONG SUN LEE; July 2005].

La migration de l'Irganox 1010 a été étudiée par GIUSEPPE FERRARA, et al. L'auteur et ces collaborateurs ont essayé de suivre la cinétique et de déterminer le coefficient de diffusion D de l'Irganox 1010 [GIUSEPPE FERRARA ,2001].

CHAPITRE IV

Méthodologie expérimentale

IV-1-Introduction :

L'étude expérimentale effectuée sur les risques de migration d'un antioxydant l'Irganox1010 vers quelques milieux liquides simulateurs d'aliments a été basée sur :

- la préparation des films en PS contenant de l'Irganox1010 à différents % désignés par F_i
- des essais de migration réalisés par immersion des films F_i en PS dans les milieux liquides simulateurs d'aliments pendant une durée de 2 heures à 40 et 70°C et 10 jours à 4°C.

IV-2-Les produits utilisés :

Les produits utilisés dans l'étude expérimentale sont regroupés dans le tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1.Produits utilisés

Produits	Formule chimique	Pureté	Marque
Chloroforme	CHCl_3	99%	R.P.NORMAPUR™AR
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	96%	PANREAC-QUIMICA
Méthanol	CH_3OH	99,8%	PANREAC-QUIMICA
Acétonitril	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	99,5%	R.P.NORMAPUR™AR

Les films plastiques sont composés d'une résine de base de PS sous forme de cristaux transparents commercialisé par Atofina et d'un antioxydant l'Irganox1010 (Benzenpropanoic acide, 3.5-bis (1.1-dimethylethyle)-4-hydroxy-octadecylester) de marque sigma Aldrich

IV-3-Les formulations réalisées :

Pour l'étude du phénomène de migration, nous avons utilisé deux formulations données dans le tableau IV.2

Tableau IV.2.Formulations réalisées

Formulation	Masse du polystyrène(g)	Masse de l'additif (g)	% de l'additif
F ₁ (1%)	10g	0,1	1%
F ₂ (2%)	10g	0,2	2%

IV-4-Préparation des films :

Les films sont préparés par un mélange (PS-additif) l'ensemble est dissout dans du chloroforme. Une solution homogène est obtenue. Des quantités liquides de même masse sont versées sur un support en verre (boite de pétri). Le solvant est évaporé à température ambiante pendant 2 heures, puis dans l'étuve à 60°C. Nous avons obtenu des films transparents, dont nous avons découpé des carrés de dimensions (2x2 cm²). Les films sont sélectionnés en série de 10 films ayant des masses assez proches.

IV-5-Mode opératoire des essais de migration :

Les essais de migration sont réalisés avec les films F_i en immergeant un film de chaque formulation dans 10 ml de liquide simulateur d'aliment contenu dans un tube à essais en verre à fermeture hermétique. Les essais ont une durée de 2 heures aux températures 40°C, 70°C (temps courts) et 10 jours à 4°C (temps longs).

Des prélèvements ont été réalisés toutes les 12 minutes pour les essais des temps courts et tous les jours pour les temps longs. Chaque film prélevé des 10 ml de liquide simulateur est séché puis pesé. La comparaison des masses des films avant et après les essais de migration donnerait une idée sur la perte de l'Irganox1010.

IV- 6-Choix des liquides simulateurs d'aliments :

Les liquides simulateurs d'aliments utilisés dans nos essais de migration sont : l'éthanol pur et aqueux à différents pourcentages (50, 25 et 15%) et l'eau distillée.

L'ensemble des essais réalisés sont regroupés dans le tableau IV-3.

Tableau IV.3.L'ensemble des essais réalisés avec les films F₁ et F₂.

milieu	Essais réalisés
Eau distillée	Les essais réalisés avec F ₁ et F ₂ à 40 et 70°C.
Ethanol aqueux à 15%	Les essais réalisés avec F ₁ et F ₂ à 4, 40 et 70°C.
Ethanol aqueux à 25%	Les essais réalisés avec F ₁ et F ₂ à 4, 40 et 70°C.
Ethanol aqueux à 50%	Les essais réalisés avec F ₁ et F ₂ à 4, 40 et 70°C.
Ethanol pur	Les essais réalisés avec F ₁ et F ₂ à 4, 40 et 70°C.

IV-7-Technique analytiques utilisées :

IV-7-1-La spectroscopie dans l'ultra-violet :

Les échantillons liquides ont été analysés par la spectroscopie dans l'ultra-violet à l'aide d'un appareil de marque Shimadzu dans la zone spectrale comprise entre 200 et 700 nm. Une courbe étalonnage a été nécessaire pour la quantification de la fraction de l'Irganox1010 migrée. Pour cela, nous avons préparé une série de solution filles de différentes concentrations (Tableau IV-4) à partir d'une solution mère à 0,1g/l.

Tableau IV.4.Concentration des solutions pour l'étalonnage

Dénomination des solutions	CM	CF1	CF2	CF3	CF4	CF5	CF6	CF7
Concentration (g/l)	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005

Un balayage de la zone spectrale entre 200 et 700 nm va permettre d'identifier le maximum d'absorption de l'Irganox1010 en analysant la CM.

IV-7-2-La chromatographie en phase liquide (HPLC) :

La présence de l'Irganox1010 dans quelques échantillons liquides a été vérifiée par la HPLC dans les conditions suivantes :

- colonne C₁₈.
- Phase mobile : acétonitrile.
- débit : 0,8ml/mn.
- volume d'injection : 20µl.
- longueur d'onde 276nm.

IV.8. Approche mathématique du phénomène de migration :

Le taux de migration suit en fait une loi mathématique issue de la résolution de la deuxième loi de Fick (équation V.2).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad \text{IV.2}$$

Où :

C, représente la concentration de l'espèce migrante dans le revêtement au contact de l'aliment à l'instant t et à une distance x du centre du film d'épaisseur L assez fine, D le coefficient de diffusion de l'espèce migrante dans l'aliment ou son simulant. Ainsi, on a pour les temps de contact courts (cas des essais de 2 heures) (**VERGNAUD, 1991**). Le rapport de masses obtenues de l'espèce migrante obtenues à t et à la fin des essais (équation V.3).

$$\frac{Mt}{M\infty} = \frac{4}{L} \left[\frac{D.t}{\pi} \right]^{1/2} \quad \text{IV.3}$$

Mt représente la quantité migrée dans le liquide simulateur à l'instant t .

$M\infty$ représente la quantité migrée dans le liquide simulateur après une durée infinie qui est souvent difficile à connaître précisément.

C'est cette dernière équation (IV.3) qui va être utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion. En supposant que la diffusion est fickienne.

CHAPITRE V :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V-1-Introduction :

L'étude réalisée sur le phénomène de migration de l'Irganox1010 permet d'observer les paramètres qui gouvernent le transfert de l'additif vers les liquides simulateurs au contact des films F_i (la température, temps de contact, la concentration de l'additif dans le polymère). La migration de l'Irganox 1010 dans des milieux liquides simulateurs d'aliment a été suivie par la spectroscopie dans l'UV-Visible et la HPLC.

V.2.Caractérisation de l'antioxydant de l'Irganox 1010.

V.2.1 .Par la spectroscopie dans l'UV-Visible entre 200 et 700 nm.

L'Irganox 1010 est une poudre blanche, il a été dissout dans deux solvants, l'éthanol et l'acétonitrile à raison de 0,1 g/l. Les deux solutions ont été analysées par la spectroscopie UV-Visible dans la zone spectrale comprise entre 200 et 700 nm. Les spectres enregistrés et représentés par la figure V.1 montrent un maximum d'absorption à 276 nm associé au noyau aromatique [ZERARKA, 1994].

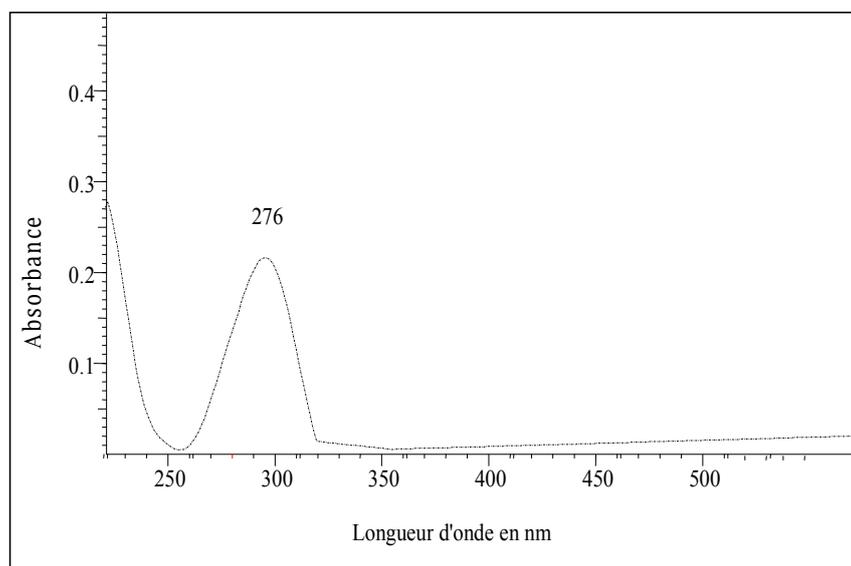


Figure V.1. Spectre UV-Visible de l'Irganox 1010 dans l'éthanol.

V.2.2. Caractérisation de l'Irganox 1010 par la HPLC

L'analyse chromatographique a été effectuée sur la solution (Irganox1010/acétonitrile) à 276 nm. Le chromatogramme enregistré illustrés par la figure V.2 montre un seul pic à 4mn.

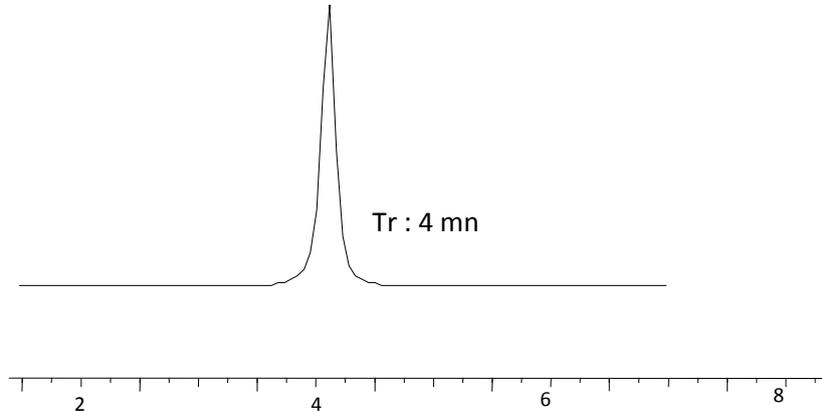


Figure V.2. Chromatogramme de l'Irganox 1010(Détection à 276 nm, débit, 0,8 ml/mn).

V.3. Etude cinétique de la migration de l'Irganox 1010 dans les milieux liquides utilisés :

La migration de l'Irganox1010 dans les liquides simulateurs a été suivie en tenant compte de la variation :

- i. des masses des films mis au contact des liquides aux différentes températures,
- ii. des données spectroscopiques dans l'UV (DO à 276 nm) des échantillons liquides mis au contact des films des essais réalisés.

V-3-1- Etude de variation de la masse des films au cours des essais de migration.

La migration de l'Irganox1010 dans l'eau distillée, l'éthanol pur et aqueux à différents pourcentages d'eau a été suivi dans les films et les liquides, et cela en observant la variation:

- De la masse des films F_1 et F_2 au cours des essais, sachant qu'une perte de masse correspondant à une migration de l'additif
- Des concentrations de l'additif dans les milieux liquides au contact des films F_1 et F_2 contenant 1% et 2% d'Irganox1010 respectivement.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des essais réalisés nous ont permis de représenter graphiquement l'évolution de la perte de masse des films dans les liquides en fonction du temps.

Le % de la perte de masse est calculé selon l'équation (V.1).

$$\Theta(\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (V.1)$$

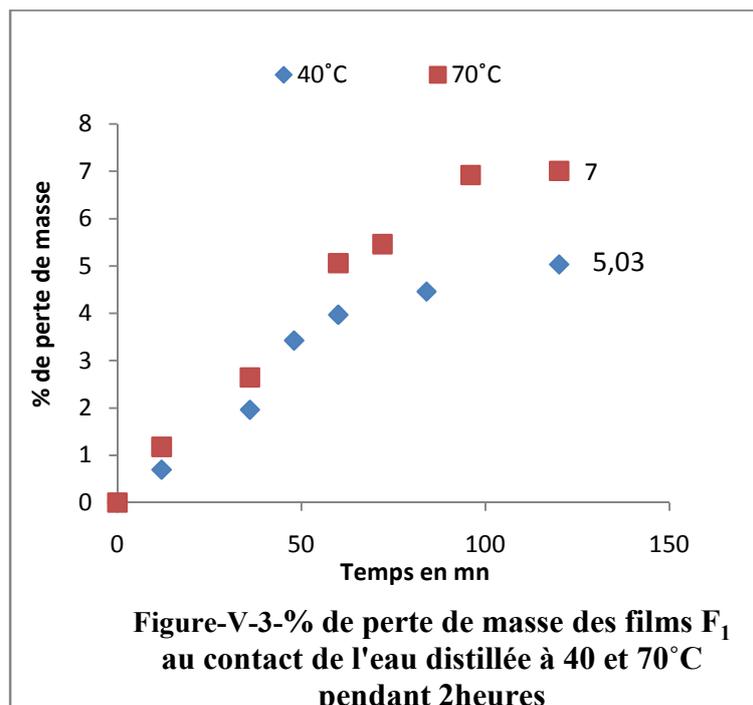
Ou M_i et M_f sont respectivement les masses d'un film d'une formulation donnée avant et après les essais de migration.

V-3-1-1-Cas des essais avec les films F_1 dans l'eau distillée, l'éthanol aqueux à (15, 25, 50%) et l'éthanol pur aux températures 4°C, 40°C et 70°C :

Les figures V-3 à V-6 illustrent la représentation graphique de la variation de la masse en fonction de la durée de contact.

Les essais de migration dans l'eau distillée au contact de F_1 ont été réalisés uniquement à 40 et 70°C.

Les résultats obtenus montrent qu'à 40°C la perte de masse est faible par rapport à celle obtenue à 70°C, ce qui concorde avec les données de la littérature qui mentionne que l'augmentation de la température accélère la diffusion (VERGNAUD; 1991), les valeurs enregistrées sont de 5,03 et 7% à 40 et 70°C respectivement (Figure V-3).



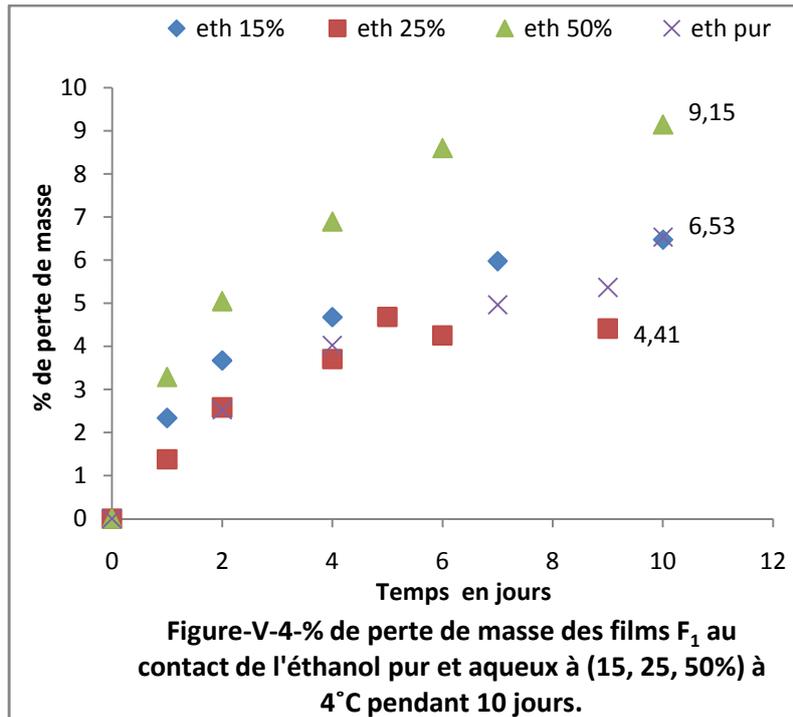
Les essais de migration dans l'éthanol pur et aqueux à 15, 25 et 50% au contact des films F₁ ont été effectués à 4, 40 et 70°C.

i) Cas des essais réalisés à 4°C :

Les % obtenus avec les essais réalisés à 4°C dans l'éthanol pur et aqueux à 15, 25 et 50% augmentent avec la durée de contact. Cependant, des anomalies sont apparues, de telle sorte que l'éthanol pur présente des % de perte de masse moins élevés que ceux obtenus avec l'éthanol aqueux à 50% et proches de ceux de l'éthanol aqueux à 15% (Figure V-4). Ce qui n'est pas conforme avec les données de la littérature (**AMARA ; 2005**). En effet, l'augmentation de la fraction aqueuse dans le simulant aqueux réduit la migration. Ces anomalies sont attribuées à la présence d'une quantité de simulant dans les films qui a été mal éliminée au cours du séchage des films après leurs prélèvement. Ce qui a masqué la réelle migration. Le tableau V-1- donne une idée sur les valeurs obtenues à la fin des essais de migration. Un séchage plus long, pourrait éliminer toute trace de la fraction aqueuse dans les films.

Tableau V.1. % de perte de masse obtenues dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à la fin des essais à 4°C.

milieu	Ethanol aqueux 15%	Ethanol aqueux 25%	Ethanol aqueux 50%	Ethanol pur
% de perte de masse	6,47	4,41	9,15	6,53



ii) cas des essais réalisés à 40°C :

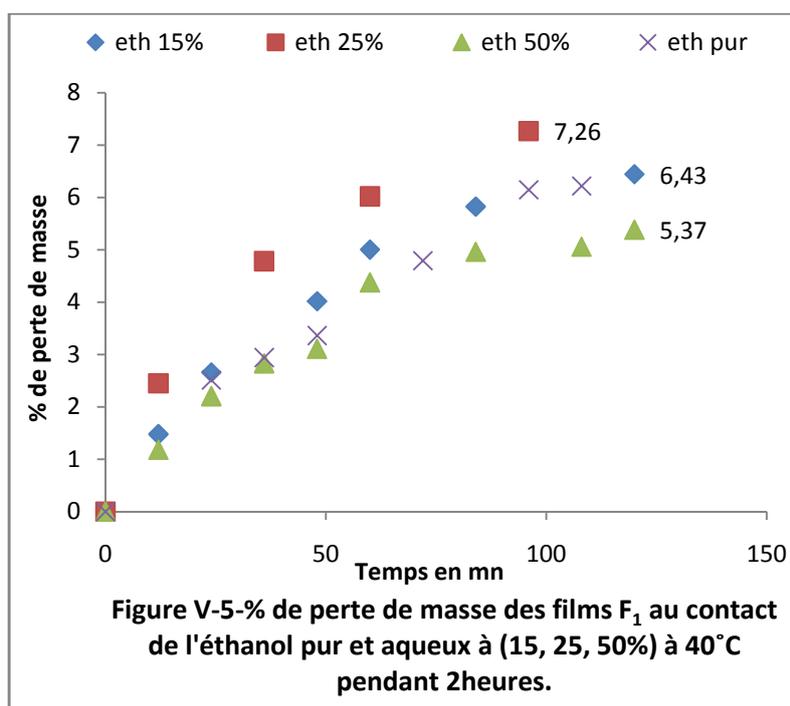
Dans le cas des essais à 40°C, nous avons remarqué le même type d'anomalies dans le classement des % de perte de masse en fonction de la fraction alcool (Figure V-5). En principe, le classement devrait être comme suit : l'éthanol pur > l'éthanol aqueux à 50% > l'éthanol aqueux à 25% > l'éthanol aqueux à 15%.

Cependant, le classement obtenu d'après le tableau V-2 qui regroupe les valeurs des % de perte de masse à la fin des essais à 40°C par ordre décroissant est le suivant : éthanol aqueux à 25%, éthanol aqueux à 15%, éthanol pur, éthanol aqueux à 50%.

Ces perturbations sont dues également à un mauvais séchage des films après les essais de migration ce qui n'a pas permis l'élimination totale du liquide simulateur ayant diffusé dans les films.

Tableau V.2. % de perte de masse obtenues dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à la fin des essais à 40°C.

milieu	Ethanol aqueux 15%	Ethanol aqueux 25%	Ethanol aqueux 50%	Ethanol pur
% de perte de masse	6,43	7,26	5,37	6,21

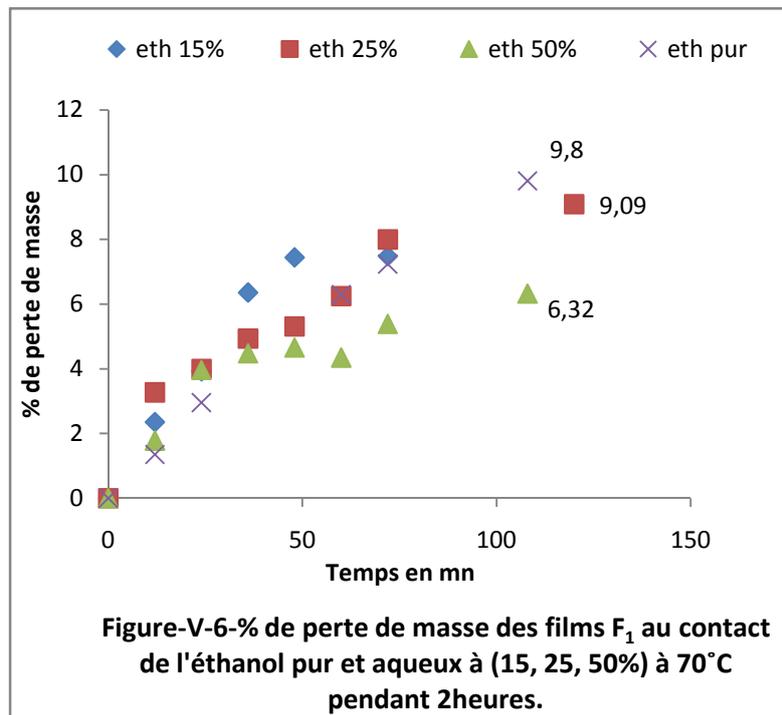


iii) cas des essais réalisés à 70°C

Dans le cas des essais à 70°C avec les films F_1 dans l'éthanol pur et aqueux à (15,25 et 50%) nous avons remarqué les mêmes anomalies dues toujours à la diffusion du liquide simulateur et un mauvais séchage des films dans les conditions adoptées après les essais de migration (Figure-V-6). Le tableau V-3 donne les valeurs des % de perte de masse obtenues à la fin des essais.

Tableau V.3. % de perte de masse obtenues dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à la fin des essais à 70°C.

milieu	Ethanol aqueux 15%	Ethanol aqueux 25%	Ethanol aqueux 50%	Ethanol pur
% de perte de masse	7,47	9,09	6,32	9,8



V.3.1.2. Cas des essais avec les films F_2 dans l'éthanol pur et aqueux à 15, 25 et 50% à 4°C, 40°C et 70°C :

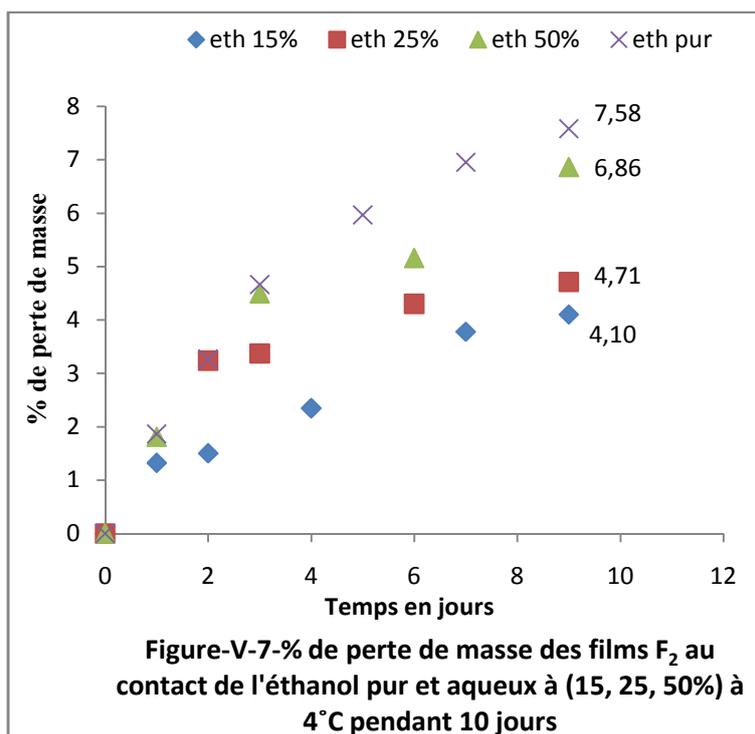
Les % de perte de masse obtenus dans les quatre simulants liquides augmentent en fonction de la durée de contact. Dans les trois figures V-7, V-8 et V-9 nous avons remarqué que l'élévation de la fraction aqueuse provoque la diminution des % de perte de masse. Conformément aux données de la littérature (ORIOLE ; 1997), la fraction aqueuse retarde la migration.

i) cas des essais réalisés à 4°C.

Les % de perte de masse augmentent avec la diminution de la fraction aqueuse. A titre d'exemple, dans l'éthanol aqueux à 15 % et l'éthanol pur les % de perte de masse passent de 4,1 à 7,58%. Le tableau V-4 regroupe les valeurs obtenues à la fin des essais de migration à 4°C.

Tableau V.4. % de perte de masse obtenues dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à la fin des essais à 4°C.

milieu	Ethanol aqueux 15%	Ethanol aqueux 25%	Ethanol aqueux 50%	Ethanol pur
% de perte de masse	4,1	4,71	6,86	7,58

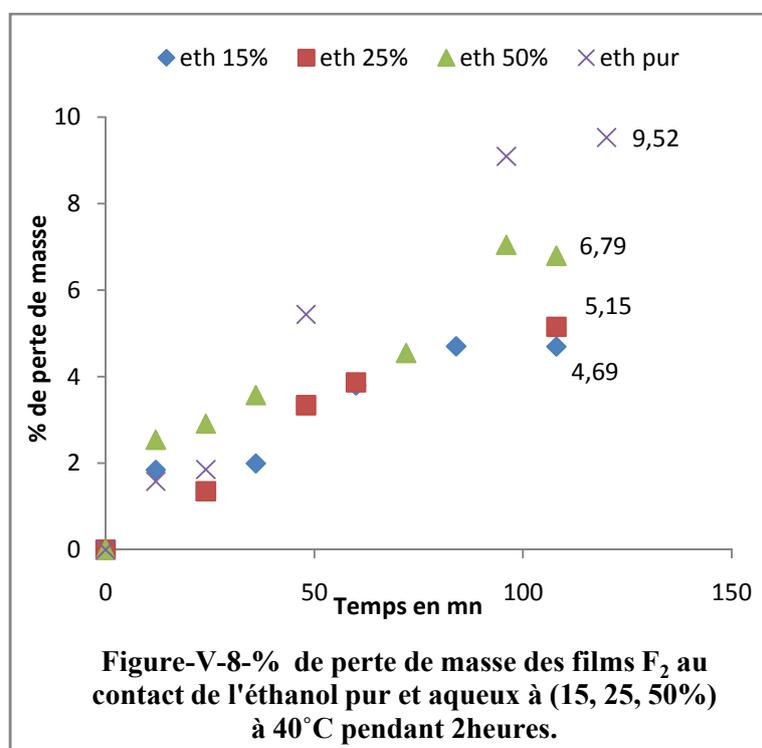


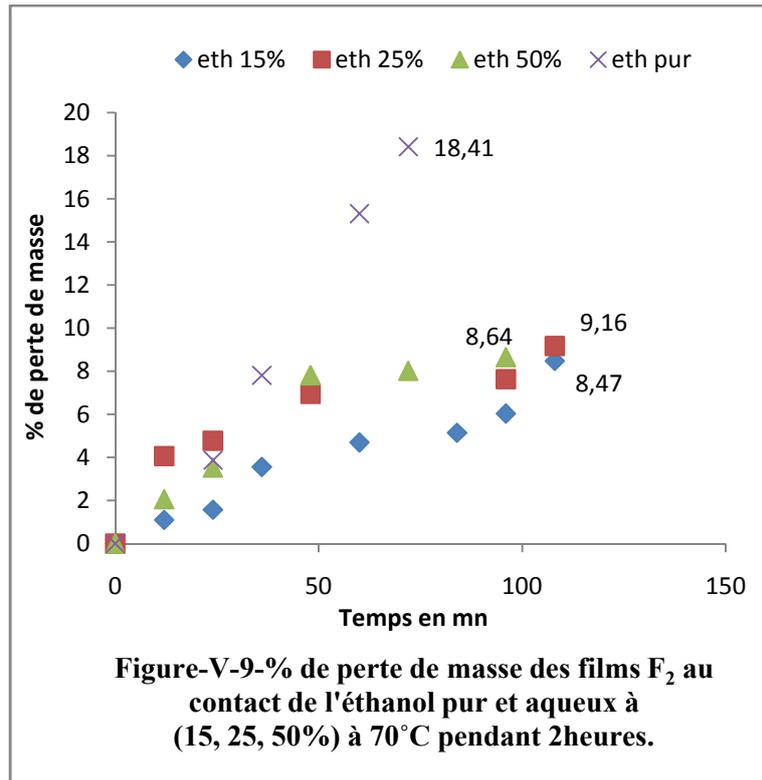
ii) cas des essais réalisés à 40 et 70°C.

Les % de perte de masse obtenus à 40 et 70°C les plus élevés correspondent à l'éthanol pur (Figure V-8 et V-9). D'un autre côté, nous avons remarqué qu'à 70°C dans l'éthanol pur, les % sont deux fois plus grands que ceux obtenus à 40°C comme il est mentionné dans le tableau V-5. Les valeurs obtenues dans l'éthanol aqueux à (15, 25 et 50%), les % de perte de masse sont pratiquement très proches pour les deux températures.

Tableau V-5- % de perte de masse obtenues dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25, 50%) à la fin des essais à 40 et 70°C

milieu	Ethanol aqueux 15%	Ethanol aqueux 25%	Ethanol aqueux 50%	Ethanol pur
% de perte de masse à 40°C	4,69	5,15	6,79	9,52
% de perte de masse à 70°C	8,47	9,16	8,64	18,41





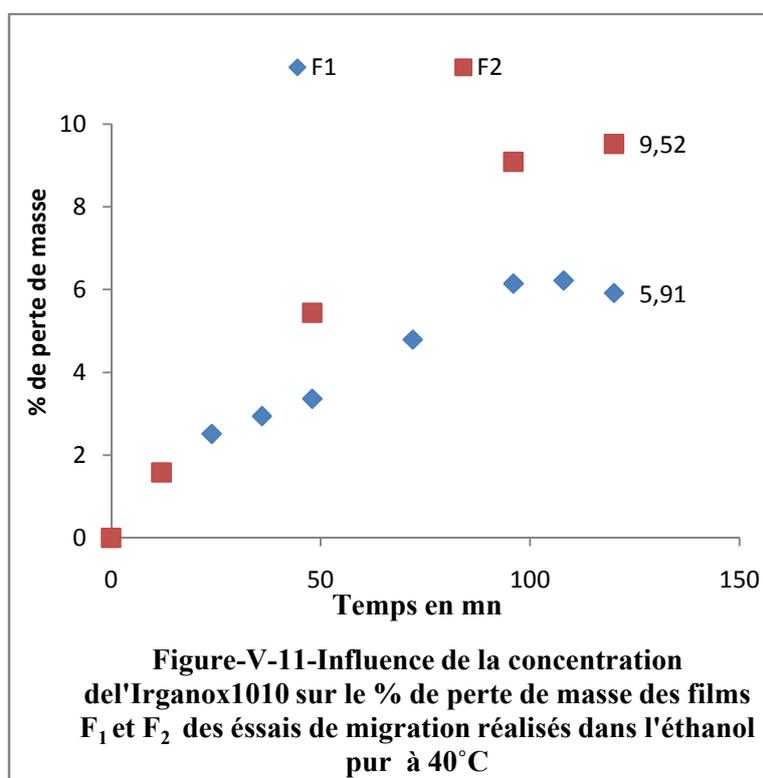
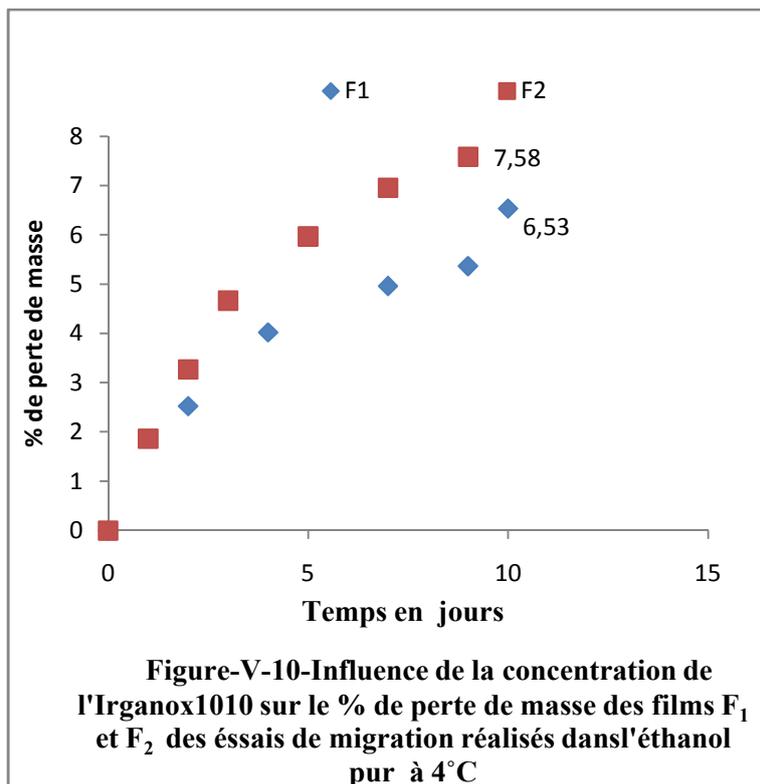
V-3-1-3-influence de la concentration de l'Irganox1010 sur la migration :

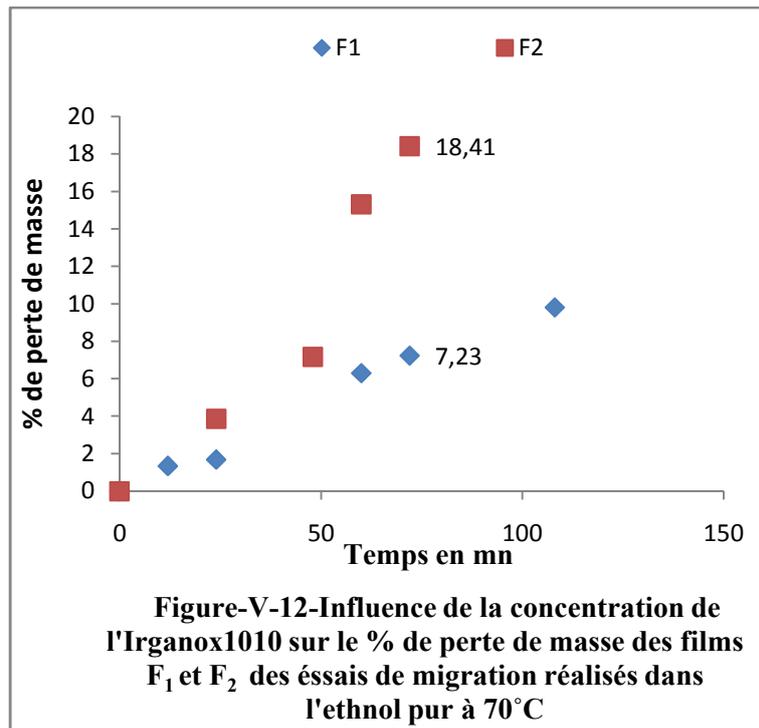
Une comparaison des % de perte de masse des films F₁ et F₂ dans l'éthanol pur à 4, 40 et 70°C a été effectuée.

Les % de perte de masse obtenus avec les deux formulations F₁ et F₂ au contact de l'éthanol pur à 4, 40 et 70°C sont représentés par les figures V-10 à V12. Aussi, à 4°C l'écart entre les valeurs n'est pas important. Nous avons noté 6,53 et 7,58% avec F₁ et F₂ à la fin des essais respectivement.

A 40°C, l'écart entre les deux valeurs de l'ordre de 1,6. Avec F₁ nous avons une perte de masse de 5,91% et F₂ conduit à une perte de masse de 9,52%.

A 70°C, on remarque que les films F₂ donnent un % de perte de masse pratiquement 2,5 fois plus grands que celui obtenu avec F₁ à la fin des essais. Les valeurs obtenues sont 7,23 et 18,41% avec F₁ et F₂ respectivement.





V-4-Etude de la migration de l'Irganox1010 réalisée dans les liquides à 4, 40 et 70°C au contact des films F₁ et F₂ :

Les directives de la CEE relatives aux teneurs limites des espèces migrantes tolérées dans les aliments font état de **10 mg / dm²** de matière plastique. Conformément à ces recommandations, nous avons présenté l'évolution de la quantité de l'Irganox1010 ayant migré dans l'eau distillée, l'éthanol pur et aqueux à différents pourcentages. Les figures V-13 à V-16 illustrent la variation de la masse migrée en **mg/dm²** de l'Irganox1010 dans l'eau distillée, l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) sous l'effet de la température et de la concentration de l'additif dans les films en PS.

V-4-1-Cas des essais réalisés dans l'eau distillée à 40 et 70°C :

Les quantités migrées obtenues dans l'eau distillée au contact des films F₁ et F₂ sont illustrés par la figure V-13. Les résultats montrent une augmentation des valeurs des quantités d'additif migrée en fonction de la durée de contact. Aussi, à l'équilibre (à la fin des essais) nous avons noté 0,21 et 0,39 mg/dm² à 40 et 70°C respectivement dans le cas des films F₁. Avec les films F₂ les quantités enregistrées sont 0,35 et 0,42 mg/dm² à 40 et 70°C respectivement.

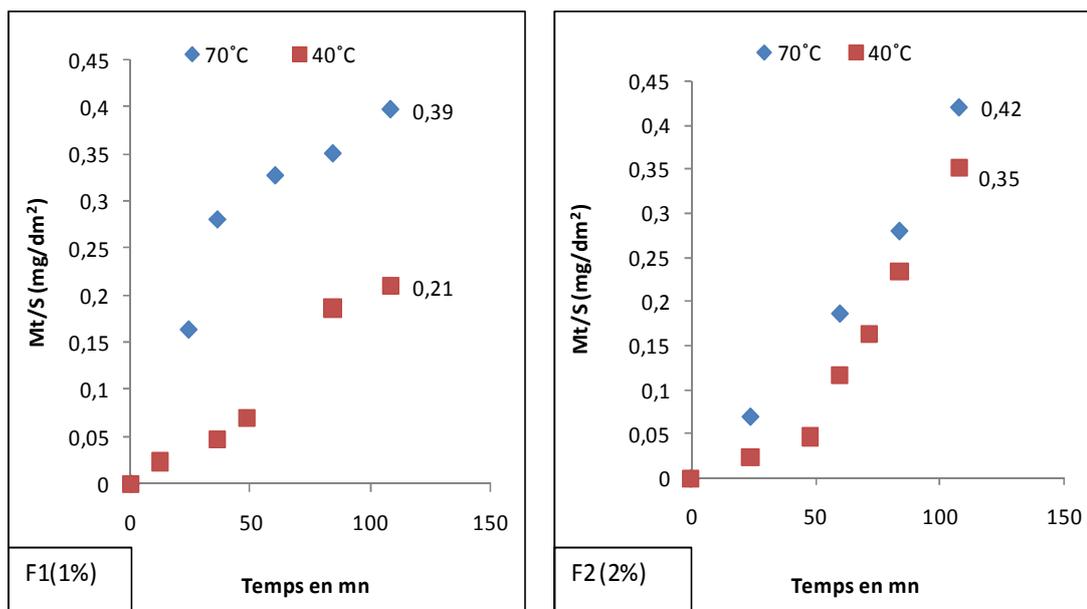


Figure V-13-Variation de Mt/S de l’Irganox1010 dans l’eau distillée au contact des films F₁ et F₂

V-4-2-Cas des essais réalisés dans l’éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) à 4, 40 et 70°C :

i) cas des essais réalisés à 4°C.

Dans le cas de l’éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) mis au contact des films F₁ et F₂ pendant 10 jours à 4°C nous avons remarqués des quantités d’additif migrée assez proches à la fin des essais (Figure V-14). Les valeurs ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau V-6. Suite aux valeurs enregistrées, l’effet de la concentration de l’additif sur sa migration n’est pas assez marqué.

Tableau V.6. Valeurs des quantités Mt/S (mg/dm²) de l’Irganox1010 migrées dans l’éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F₁ et F₂ à 4°C.

Milieu formulation	Quantités migres (mg/dm ²)			
	Ethanol aqueux 15%	Ethanol aqueux 25%	Ethanol aqueux 50%	Ethanol pur
F ₁	0,95	1,96	2, 59	3,01
F ₂	2,21	2,47	2,98	3,38

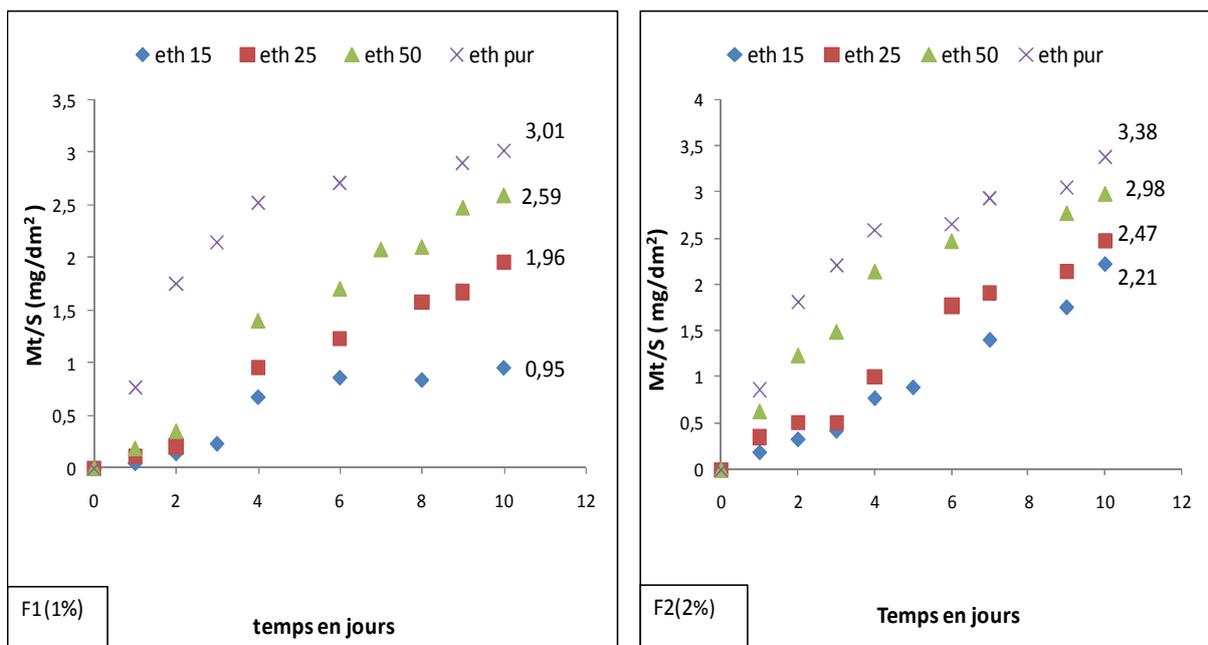


Figure-V-14-Variation de Mt/S de l'Irganox1010 dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F₁ et F₂ à 4°C.

ii) cas des essais réalisés à 40°C :

Les résultats obtenus dans le cas des essais réalisés à 40°C dans l'éthanol pur et aqueux au contact des films F₁ et F₂ montrent des quantités migrées d'Irganox1010 relativement plus élevées avec F₂ d'une part. D'autre part, c'est dans l'éthanol pur que la migration est plus importante et cela pour les deux films F₁ et F₂ (Figure V-15). A titre d'exemple, dans l'éthanol aqueux à 15 % et l'éthanol pur les quantités Mt/S passent de 2,47 à 4,34 mg/ dm² dans le cas des films F₁ et de 4,01 à 6,23 mg/ dm² dans le cas des films F₂. Les valeurs enregistrées à la fin des essais sont données dans le tableau V-7.

Tableau V.7. Valeurs des quantités Mt/S (mg/dm^2) de l'Irganox1010 migrées dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F₁ et F₂ à 40 °C.

Milieu formulation	Quantités migres (mg/dm^2)			
	Ethanol aqueux 15%	Ethanol aqueux 25%	Ethanol aqueux 50%	Ethanol pur
F ₁	2,47	2,7	3,24	4,34
F ₂	4,01	4,52	5,15	6,23

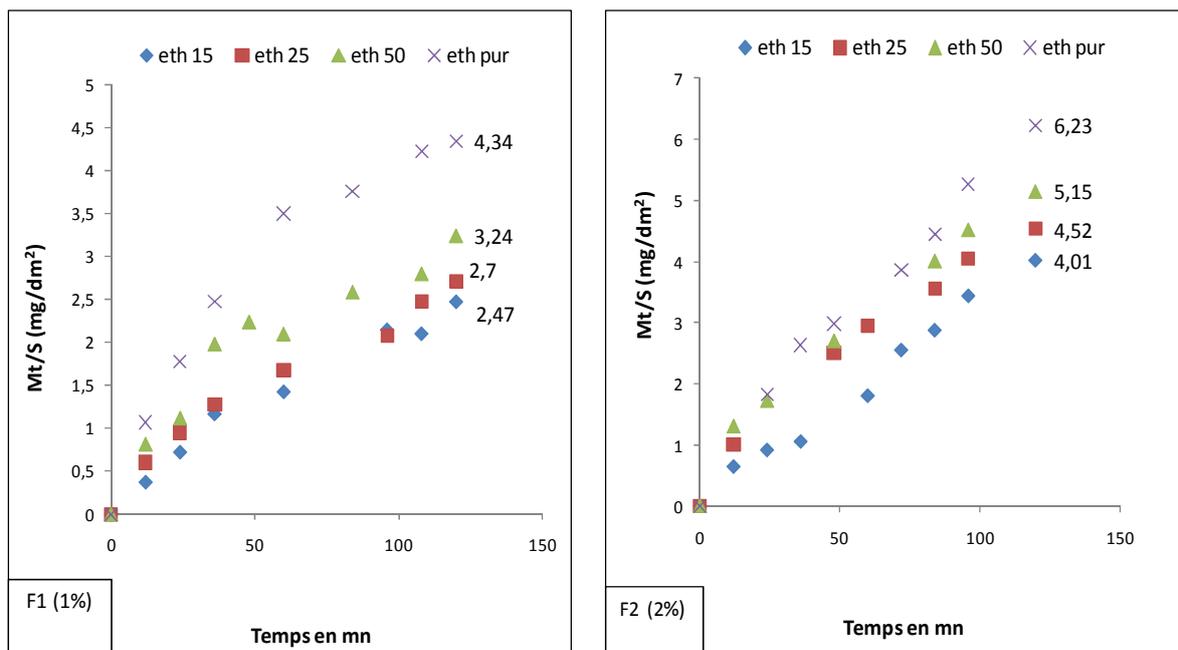


Figure V-15-Variation de Mt/S de l'Irganox1010 dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F₁ et F₂ a 40°C

iii) cas des essais réalisés à 70°C :

Dans le cas des essais réalisés à 70°C dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) nous avons remarqué que la migration est importante dans l'éthanol pur au contact de F₁ et F₂.

Par ailleurs, nous avons observé qu'avec F₂ au contact de l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) des quantités plus élevées par rapport à F₁ (Figure V-16). Ce qui met en évidence l'influence de la concentration à cette température. Les valeurs enregistrées à la fin des essais sont données dans le tableau V-8.

Tableau V.8. Les valeurs des quantités Mt/S (mg/dm²) de l'Irganox1010 migrées dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F₁ et F₂ à 70 °C.

Milieu formulation	Quantités migres (mg/dm ²)			
	Ethanol aqueux 15%	Ethanol aqueux 25%	Ethanol aqueux 50%	Ethanol pur
F ₁	2,78	3,17	4,36	6,3
F ₂	3,96	4,57	5,25	8,77

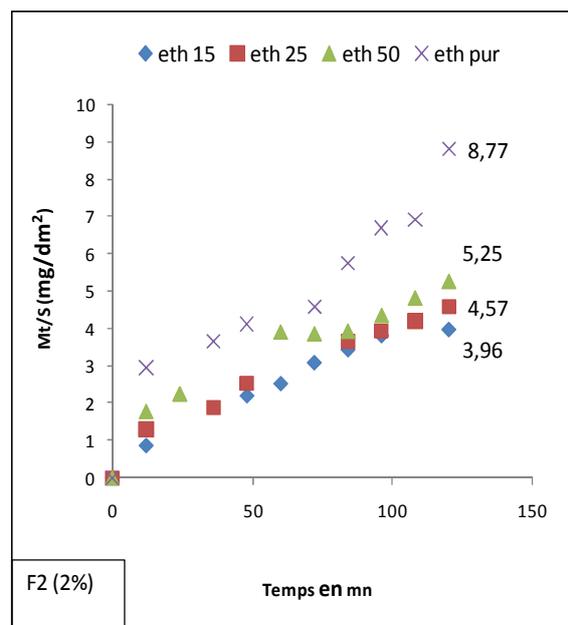
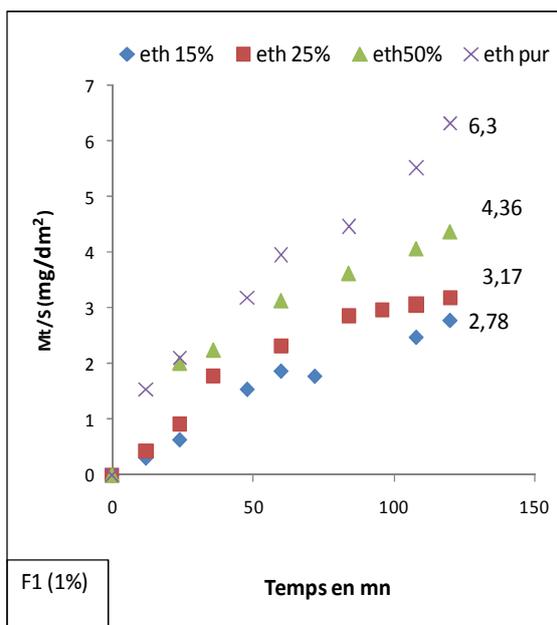


Figure V-16- Variation de Mt/S de l'Irganox1010 dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F₁ et F₂ a 70°C

V-5. Application du modèle mathématique aux résultats des essais réalisés dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F₁, F₂ à 4, 40 et 70°C.

Les résultats des essais de migration dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F₁, F₂ à 4, 40 et 70°C ont permis de calculer les coefficients de diffusion aux trois températures dont les étapes ci-dessous :

A partir du tracé des quantités migrées M_t/S (mg/dm²) en fonction du temps nous avons estimé la masse d'Irganox1010 obtenue à la fin des essais, elle correspond à l'équilibre que l'on désignera par M_∞ .

Un second tracé de M_t/M_∞ en fonction de \sqrt{t} nous permettra de calculer le coefficient de diffusion en assimilant les valeurs expérimentales à celles du modèle de Fick exprimé par l'équation (V.2)

$$f(\sqrt{t}) = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left[\frac{D \cdot t}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (V.2)$$

Aussi, le coefficient D est déterminé à partir de la pente P exprimée par l'équation V.2 de la courbe représentative de $f(\sqrt{t}) = \frac{M_t}{M_\infty}$ pour $M_t/M_\infty \leq 0.66$ ou la courbe est linéaire

[VERGNAUD; 1991]. Ainsi pour une épaisseur L on a :

$$P = \frac{4}{L} \times \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \quad (V.3)$$

Les valeurs des coefficients calculées sont données dans le tableau V.9. Nous avons remarqué un faible écart entre les valeurs des coefficients obtenus à 40 et 70°C dans le cas de l'éthanol pur.

Tableau V.9. Valeurs des coefficients de diffusion obtenues avec les essais de migration dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%).

milieu	température	D F ₁ (cm ² /s)	D F ₂ (cm ² /s)
Ethanol pur	40°C	2,28E-09	3,41E-09
	70°C	3,41E-09	4,06E-09
Ethanol 50%	4°C	2,82E-11	2,82E-11
	40°C	1,13E-10	2,28E-09
	70°C	7,06E-10	2,82E-09
Ethanol 25%	4°C	1,017E-13	1,13E-14
	40°C	2,54E-10	1,8E-09
	70°C	4,52E-10	2,28E-09
Ethanol 15%	4°C	2,82E-11	2,82E-11
	40°C	7,06E-10	1,8E-09
	70°C	2,54E-10	2,82E-09

Les valeurs des coefficients sont injectées dans l'équation V-2 afin de calculer le rapport M_t/M_{inf} dont les valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales. Les figures V-17 à V-20 illustrent cette approche mathématique.

i) Cas des essais réalisés avec F₁ et F₂ dans l'éthanol pur :

Les valeurs de M_t/M_{inf} sont illustrées par les figures V-17 et V-18.

► Cas des essais réalisés avec les films F₁ :

A 40°C, nous avons enregistré un certain écart entre les valeurs de M_t/M_{inf} théoriques et expérimentales et à 70°C, les valeurs de M_t/M_{inf} théoriques et expérimentales assez proches (figures V-17).

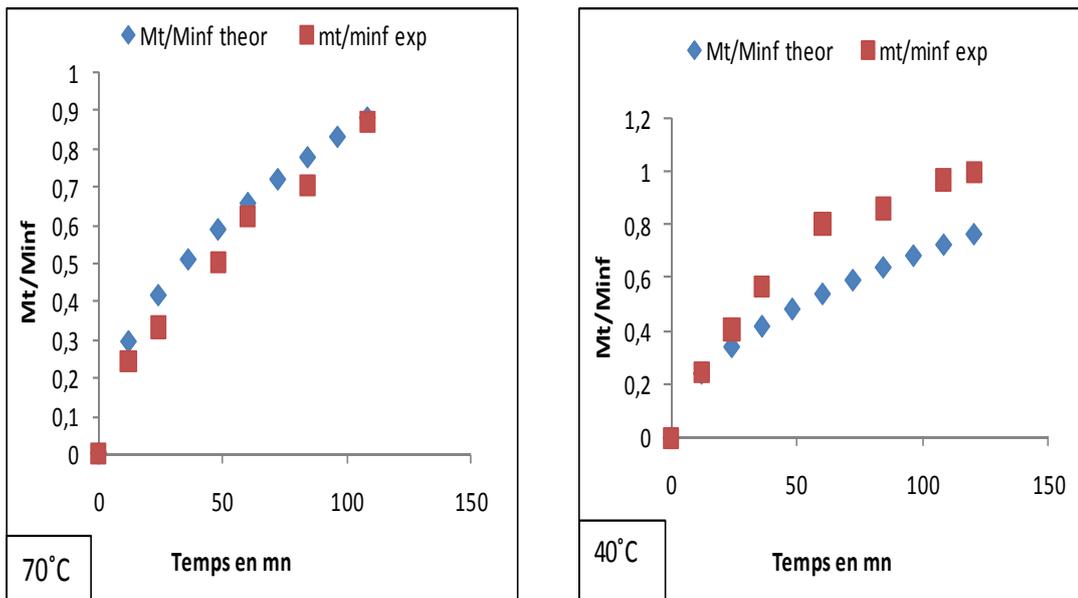


Figure V-17-Valeurs de Mt/Minf dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol pur au contact des films F1

► Cas des essais réalisés avec les films F₂ :

A 40°C, les valeurs de Mt/Minf théoriques et expérimentales semblent converger. A 70°C, nous avons noté un écart des valeurs, bien qu'il y ait la superposition des points à 12 mn et 120 mn (Figure V-18).

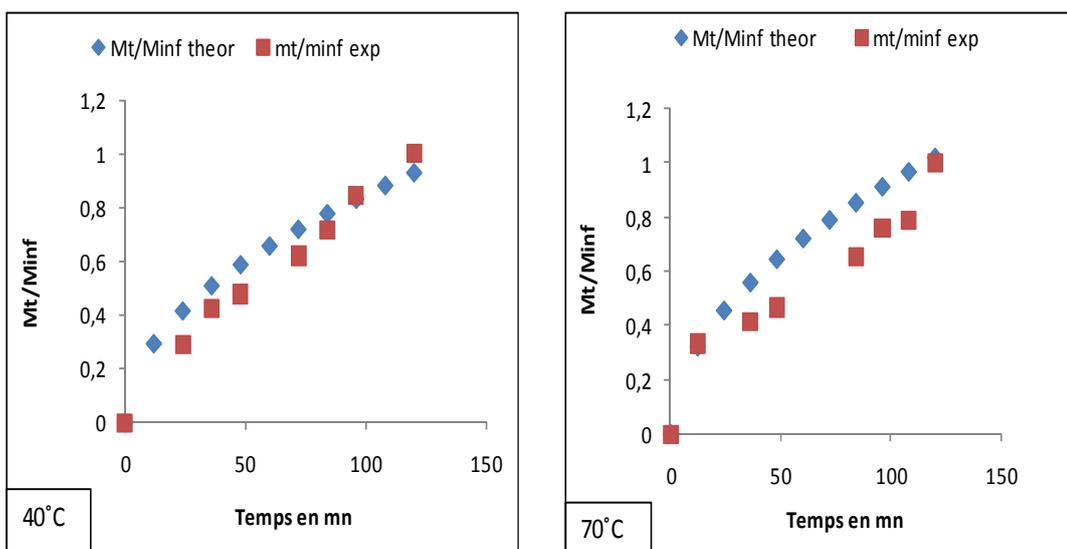


Figure V-18-Valeurs de Mt/Minf dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol pur au contact des films F2

ii) Cas des essais réalisés avec F_1 et F_2 dans l'éthanol aqueux à 50% :

► Cas des essais réalisés avec F_1 .

Les valeurs de Mt/M_{inf} sont illustrées par les figures V-19 et V-20.

A 4°C nous avons remarqué que les valeurs de Mt/M_{inf} théoriques et expérimentales sont très proches. A 40 et 70°C, nous avons remarqué que les valeurs de Mt/M_{inf} théoriques sont plus faibles par rapport à celle obtenues expérimentalement (Figure V-19). Les coefficients de diffusion obtenus à 40 et 70°C ont été sous estimés.

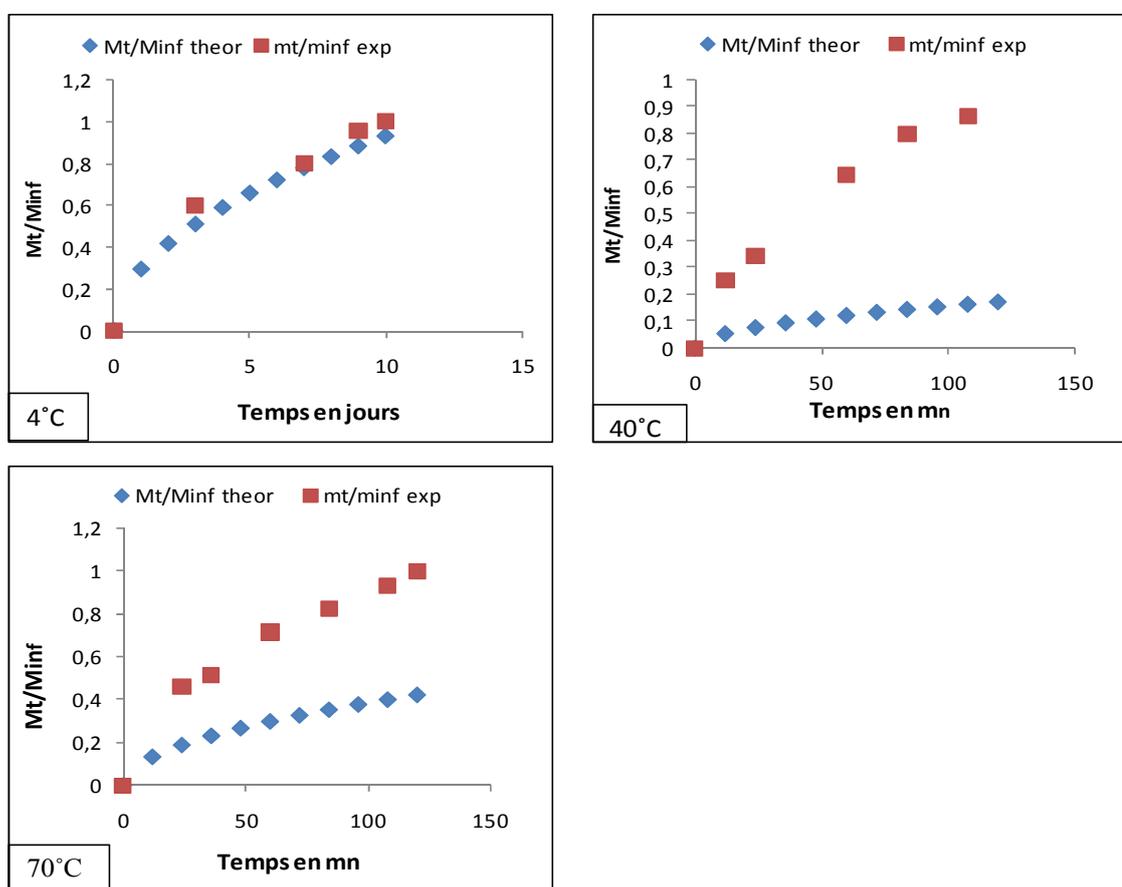


Figure V-19-Valeurs de Mt/M_{inf} dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol aqueux à 50% au contact des films F_1

► Cas des essais réalisés avec F₂.

Dans le cas des essais réalisés avec les films F₂ nous avons remarqué que les valeurs de Mt/Minf théoriques et expérimentales assez proches et cela à 4 et 40°C. A 70°C nous avons enregistré un certain écart (Figure V-20).

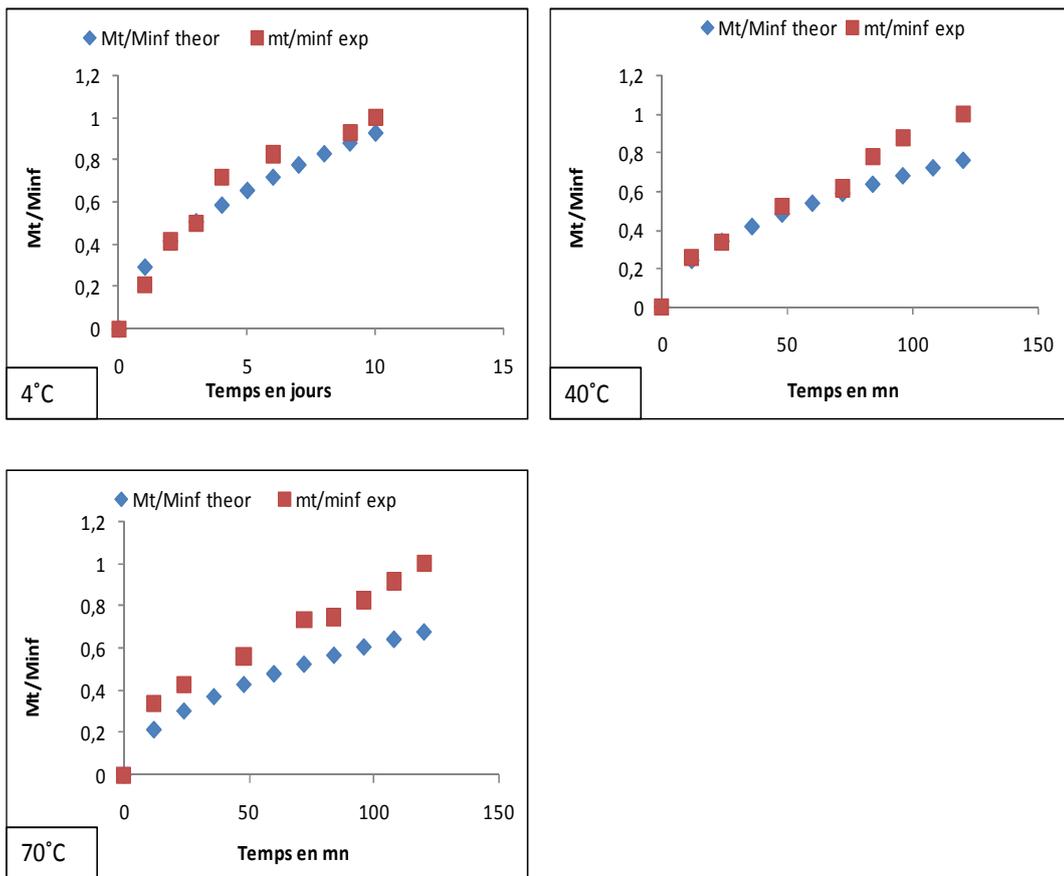


Figure V-20-Valeurs de Mt/Minf dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol aqueux à 50% au contact des films F2

CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé a porté sur le phénomène des interactions contenant-contenu. Aussi, nous avons étudié la cinétique de migration d'un antioxydant phénolique (Irganox1010) dans des liquides au contact des films en polystyrène. Ces derniers correspondent à deux formulations F₁ et F₂ contenant 1% et 2% d'antioxydant, respectivement.

Les tests de migration ont été réalisés à trois températures (4, 40 et 70°C) dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) et l'eau distillée à 40 et 70°C.

La migration de l'additif a été suivie par :

La variation de la masse des films en fonction de la durée de contact. Aussi, nous avons observé une perte de masse des films dans l'ensemble des essais réalisés.

Dans le cas des films F₁ le taux de perte de masse le plus élevé correspond à l'éthanol pur à 70°C dont la valeur est de 9.8% à la fin des essais. Avec les films F₂ nous avons observé également que la perte de masse la plus élevée correspond à l'éthanol pur à 70°C avec un taux de 18,41%. Ce qui montre l'influence de la concentration de l'additif sur la perte de l'additif dans les milieux liquides.

Toutefois, nous avons obtenus des résultats qui présentaient des anomalies, quant à l'influence de la nature du liquide simulateur. Selon la littérature (**VERGNAUD, 1991**), la migration des additifs des matières plastiques diminue lorsque la fraction aqueuse du simulant alimentaire est grande, en d'autres termes ; le classement des liquides simulateurs utilisés devait être le suivant :

Eaux distillée < éthanol aqueux à 15% < éthanol aqueux à 25% < éthanol aqueux à 50% < éthanol pur.

Or, certains de nos résultats n'obéissent pas à cette loi. A titre d'exemple, dans le cas des films F₁ l'éthanol aqueux à 15% présente un taux de perte de masse relativement plus élevé que l'éthanol aqueux à 50% à 70°C. Ce déclassement est attribué à la présence de

liquide simulateur dans le film par diffusion et, que les conditions de séchage des films ne l'ont pas éliminé.

Le second moyen qui a permis de suivre la cinétique de migration est la spectroscopie l'ultra-violet à 276 nm appliquée aux liquides mis au contact des films. Ainsi, nous avons remarqué que les valeurs de Mt/S augmentent lorsque la fraction aqueuse des simulant diminue au contact des films F_1 et F_2 aux trois températures. D'un autre coté, les films F_2 conduisent à une migration plus grande que les films F_1 .

Le dernier point concerne l'approche mathématique, pour le calcul du coefficient de diffusion dans le cas de chaque essai. Aussi nous avons remarqué à quelques exceptions près, les valeurs du coefficient augmentent avec la température dans l'ensemble des cas étudiés.

SOMMAIRE

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

CHAPITRE I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I-1. Introduction	2
I-2- Les matières plastiques dans le secteur de l'emballage	2
I-2-1-Définition des matières plastiques.....	2
I.2.2. Les grandes classes des matières plastiques.....	3
I.2.2.1. Les Thermoplastiques.....	3
I.2.2.2. Les Thermodurcissables.....	3
I.3. Les additifs des matières plastiques.....	5
I.3.1. Antioxydants.....	5
I.3.2. Les absorbeurs UV.....	5
I.3.3. Lubrifiants.....	5
I-3-4-Colorants et pigments.....	6
I-3-5-Les plastifiants.....	7

CHAPITRE II : Le polystyrène

II.1. Historique.....	8
II.2. Le styrène.....	8
II.3-Toxicologie du styrène.....	9
II-4- Les avantages du polystyrène.....	9
II-5- Inconvénients du polystyrène.....	10
II-5-1-Dégradation du polystyrène.....	10
II-5-2-Dégradation hydrolytique.....	10
II-5- 3- Dégradation oxydante.....	10
II-5- 4- Dégradation thermique.....	10
II-5-5-Dégradation photochimique.....	11
II- 5-6-Dégradation mécanique.....	11

CHAPITRE III : Phénomène de migration-réglementation et sécurité alimentaire

III.1. Introduction.....	12
III.2. Migration globale.....	12
III.3. Migration spécifique.....	12
III.4. Aspect réglementaire.....	12
III.5. Etude du phénomène de migration.....	13
III.5.1. Utilisation des liquides simulateurs des produits alimentaires.....	14
III.5.2. Conditions d'essais: températures et durées.....	16
III.6. Compatibilité entre l'emballage plastique et aliments/simulants:.....	17

CHAPITRE IV : Méthodologie expérimentale

IV.1. Introduction.....	18
IV.2. Les produits utilisés.....	18
IV.3. Les formulations réalisées.....	19
IV.4. Préparation des films.....	19
IV.5. Mode opératoire des essais de migration.....	19
IV.6. Choix des liquides simulateurs d'aliments.....	20
IV.7. Techniques analytiques utilisées.....	20
IV.7.1. La spectroscopie dans l'ultra-violet.....	20
IV.7.2. La chromatographie en phase liquide.....	21
IV.8. Approche mathématique du phénomène de migration.....	21

CHAPITRE.V .Résultats et discussion

V-1-Introduction.....	23
V.2.Caractérisation de l'antioxydant de l'Irganox 1010.....	23
V.2.1.Par la spectroscopie dans l'UV-Visible entre 200 et 700 nm appliquée à l'antioxydant l'Irganox 1010.....	23
V.2.2.Caractérisation de l'Irganox 1010 par la HPLC.....	24
V.3.Etude cinétique de la migration de l'Irganox 1010 dans les milieux liquides utilisés.....	24
V-3-1- Etude de variation de la masse des films au cours des essais de migration.....	24
V-3-1-1-Cas des essais avec les films F ₁ dans l'eau distillée, l'éthanol aqueux à (15, 25, 50%) et l'éthanol pur aux températures 4°C, 40°C et 70°C.....	25

V.3.1.2. Cas des essais avec les films F_2 dans l'éthanol pur et aqueux à 4°C, 40°C et 70°C.....	29
V-3-1-3-influence de la concentration de l'Irganox1010 sur la migration.....	32
V-4-Etude de la migration de l'Irganox1010 réalisée dans les liquides à 4, 40 et 70°C au contact des films F_1 et F_2	34
V-4-1-Cas des essais dans l'eau distillée à 40 et 70°C	34
V-4-2-Cas des essais dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) à 4, 40 et 70°C.....	35
V-5.Application du modèle mathématique aux résultats des essais réalisés dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%) au contact des films F_1 , F_2 à 4, 40 et 70°C.....	39
Conclusion générale.....	44
Références bibliographiques.....	

ABSTRACT

The aim of this work concerns the study of the phenomenon of container-content interaction between the polystyrene film and some simulators liquids of food.

For this purpose, films with two formulations were prepared and immersed in pure ethanol, aqueous ethanol at (15, 25 and 50%) and distilled water.

The migrant species, a phenolic antioxidant Irganox1010 was characterized by spectroscopy UV-Visible and HPLC.

The migration kinetics were followed by the influence of the variation in temperature (4, 40 and 70°C) and nature of the liquid food simulator. The results show a greater migration in pure ethanol and increasing the temperature accelerates the migration.

Références bibliographique

AMARA.A, Etude de la migration de deux additifs des films alimentaires a base de PVC dans différents milieux liquides simulateurs d'aliments, Mémoire de magister, université Saad Dahleb de Blida, 2005.

BENOUDHAH.A Interaction lait- plastique et influence physico-chimique de la concentration de la caséine du lait sur la migration des matériaux; Thèse de doctorat, Université Paris sud.1990.

BISTON.J.H, Les matériaux aux service de emballage ,1991

BOST. J, Matières plastiques, chimie et applications, tome1, édition technique et documentation Lavoisier,1985.

BOURGEOIS.R, CHOUVEL.H, KESSLER.J, Génie des matériaux, édition Castelle, Paris, 2002.

BUREAU.G, La neutralité des emballages alimentaires, les évolutions réglementaires, Ind.Alim.Agr, N°4Avril, 1996.

CARETTE.L, Les adjuvants des matières plastiques, stabilisants, Techniques de l'ingénieur A3232, PP-1-22, 1992.

DESORBY.S, Matériaux au contact des denrées alimentaires,2004.

FEIGENBAUM.A, Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, l'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2^{ème} Edition technique et documentation-Lavoisier, paris, (1998)

FONTANELLE .M, GNANOU.Y, Chimie et physico chimie des polymères, édition Dunod, Paris 2002.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA), Guidance for industry, preparation of premarket notification for food contact substances: Chemistry Recommendations, septembre 1999.

GERARDI.F et COUCHOUDI.J, Les emballages rigides en matière plastique pour les denrées agroalimentaires, Emballages des denrées alimentaires de grande consommation, 2^{ème} édition, Technique et Documentation Lavoisier, 1998 Paris.

GIUSEPPE FERRARA , MONICA BERTOLDOB, MARCO SCOPONI , FRANCESCO CIARDELLI, Diffusion coefficient and activation energy of Irganox 1010 in poly(propylene-co-ethylene) copolymers. *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 411–416.

HEIM.P, Polystyrène et copolymère du styrène, *Techniques de l'ingénieur AM 3340*, 1993.

LEFAUX.R, Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire, compagnie Française d'édition, Paris, 1972.

-LOX. F et PASCAT. B, Qualité des emballages : migration, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2^{ème} édition, Techniques et Documentation Lavoisier , Paris 1998.

JENS HUJSLEV. PETERSEN, TORBEN BREINDAHL, Plasticizers in total diet samples, baby food and infant Formula, *Food Additives and Contaminants*, Vol. 17, No. 2, 133–14, 2000.

JIN OK CHOI, FUMIHIKO JITSUNARI, FUMIYUKI ASAKAWA, DONG SUN LEE, Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food simulants, *Food Additives and Contaminants* , 22(7): 693–699, 2005.

ORIOLE.C, Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle, Thèse de doctorat, Université CLAUDE BERNARD, LYON1 ,1997.

REQUENA.J, choix de l'emballage, *Techniques de l'ingénieur AG6 A9750*, 1998.

REYNE.M, les plastiques dans l'emballage, édition HERMES, Paris, 1991.

ROSSI. L et MOTISI. B, Législation communautaire et spécifique Française, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2^{ème} édition, Technique et Documentation Lavoisier ; Paris 1998.

PENNARUN. P, Migration à partir des bouteilles en PET recyclé, Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne et Ardenne, 2001. Chimie des polymères

SAUVAGE.F, Fonctions marketing d'emballage, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2^{ème} édition, Paris, Technique et documentation Lavoisier, 1998.

STEPHANE, G, stabilisation des plastiques, techniques de l'ingénieur, AG6 A9780, 1991)

VERGNAUD. J. M, Liquid transport processes in polymeric materials: modeling and industrial applications, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.

WEINBERG.E-L, SEYMOUR.B, heat stabilizers, additives for plastics, V.I, edition academic press, New York, 1978.

ZERARKA.T.C, Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques, OPU, Alger, 1994.

