

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

جامعة سعد دحلب البليدة

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**



كلية الهندسة  
معهد الكيمياء الصناعية

**FACULTE DES SCIENCES TECHNIQUE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE  
PROJET DE FIN D'ETUDES**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE  
OPTION: PROCEDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS ET PROTECTION DE  
L'ENVIRONNEMENT**

**Etude de la migration d'un antioxydant  
l'Irganox 1010 d'un emballage plastique en acide poly  
lactique PLA vers quelques milieux liquides simulateurs  
d'aliments gras**

**Réalisé par:  
MEDDOUR MANEL**

**Encadré par :  
Promotrice : C. ZEDDAM**

**PROMOTION:2013/2014**

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cesse de me comblé. Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A ce lui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : mon fiancé **ZAKARIA**, et bien sur mer frères et mes sœurs, sans oublié mes nièces et mes neveux.*

*A mes beaux-parents, mes beaux frères et belles sœurs que j'aime.*

*A toute ma famille, et mes amis, surtout **SOUMYA, KARIMA et HADJER** .*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

**MANEL**

## Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier **DIEU** le tout puissant, qui nous a accordé la force et la patience pour accomplir ce modeste travail.

Ce travail n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mme C. ZEDDAM**, je la remercie pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant la préparation de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements au président et à tous les membres de jury/

Je tiens à exprimer mes profonde gratitude et mes vifs remerciements à **M<sup>r</sup> M.HOUARI** le chef de département de chimie industrielle de l'université de Blida , pour sa bienveillance, son aide et ces précieux conseils durant la réalisation de ce travail.

Mes remerciement s'adresse également à tout nos professeurs pour leur générosités et leur patience.

Mes remerciements vont encore aux personnes les plus chères au monde, mes parents pour leur amour, leur tendresse et leur soutien.

Mes profonds remerciement vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de prés ou loin principalement à tous l'effectif du département de chimie industrielle de l'université Saad Dahleb de Blida .

## ملخص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة ظاهرة التفاعل محتويات/ الحاويات تحت عوامل الفيزيائية والكيميائية (طبيعة السوائل الغذائية، ودرجة الحرارة) التي تديرها. لهذا الغرض أجرينا اختبارات لهجرة مضادة للأوكسدة Irganox 1010 أضيف إلى مادة بلاستيكية PLA بنسبة 1% في السوائل الايثانول والهكسان تمثل الأطعمة الدهنية ، مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير درجة الحرارة على ظاهرة الهجرة. حيث أجريت الاختبارات تحت أربع درجات الحرارة 4 و 40 و 24 و 70 درجة مئوية. بررنا انتقال مادة Irganox 1010 من PLA إلى السوائل المذكورة عبر التحليل الطيفي IRTF في حالة الأشربة البلاستيكية. أظهرنا وجود المضاد للأوكسدة في السوائل الغذائية بـ HPLC والتحليل الطيفي UV- VIS. تظهر النتائج أن الهجرة أعلى تتوافق مع ارتفاع درجات الحرارة.

**الكلمات مفتاح** PLA ، المضاد للأوكسدة Irganox 1010، الهجرة .

## Résumé

Le travail réalisé est une contribution dans l'étude du phénomène des interactions contenant-contenu (emballage/aliment) et des paramètres physicochimiques (nature des stimulants liquides, température) qui le gouvernent. Pour cela nous avons effectué des tests de migration d'un antioxydant l'Irganox 1010 présent à raison de 1% dans des films en PLA. Ces derniers ont été mis au contact de deux simulants alimentaires liquides (l'éthanol et l'hexane) à 4, 24, 40 et 70°C. Le transfert de matière a été suivi dans les films plastiques par la spectroscopie IRTF. Dans les liquides c'est la spectroscopie UV-Visible et la chromatographie qui ont permis de mettre en évidence l'antioxydant l'Irganox 1010.

Les résultats obtenus montrent que la migration la plus importante correspond aux températures les plus élevées.

**Mots clé :** PLA, antioxydant Irganox 1010, migration.

## Abstract

This work is a contribution to the study of food packaging interactions under the physical and chemical factors (the nature of the food simulant, temperature). For this purpose, migration tests of antioxidant Irganox 1010 present at 1% in PLA films were conducted in tow liquids (ethanol, hexane) as fatty foods simulant at four temperatures 4, 24, 40 et 70°C.

The mass transfer was followed in plastic films by FTIR spectroscopy. For liquids we have used UV-visible spectroscopy and chromatography. The obtained results show that the most important migration corresponds to the highest temperatures.

**Key words:** PLA, antioxidant Irganox 1010, migration.

## SOMMAIRE

Introduction générale .....	01
CHAPITRE I	
Généralités sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire	
I.1. Les matières plastiques dans l'emballage .....	03
I.1.1. Définition du plastique .....	03
I.1.2. Classification des matières plastiques .....	03
I.1.3. Propriétés des matières plastiques dans la fonction emballage .....	04
I.1.4. Les matières plastiques dans l'emballage alimentaire .....	05
I.2. Les additifs des matières plastiques .....	07
I.2.1. Les antioxydants .....	07
I.2.2. Les lubrifiants .....	09
I.2.3. Les agents absorbants des rayons Ultraviolets .....	10
I.2.4. Les antistatiques .....	10
Chapitre II	
Le poly lactique acide (PLA)	
II.1. Introduction .....	11
II.2. Matériaux biodégradables issus de la pétrochimie .....	11
II.3. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables .....	12
II.3.1. Les polymères naturels ou biopolymères .....	12
II.3.2. Les polymères synthétiques .....	13
II.3.3. Les polymères d'origine bactérienne .....	13
II.4. Le monomère .....	14
II.5. Polymérisation de l'acide lactique .....	14
II.6. Dégradation hydrolytique des polymères d'acide lactique .....	15
II.7. Dégradation des résidus de l'hydrolyse chimique du PLA par des microorganismes .....	17
II.8. Productions et applications du PLA .....	17
II.8.1. Production du PLA .....	17
II.8.2. Procédé de synthèse du PLA .....	18
II.9. Propriétés du PLA .....	20

II.10.Utilisations du PLA.....	21
II.10.1. Application médicales.....	21
II.10.2. Application pharmacologique.....	22
II.10.3. Application dans le secteur de l'emballage.....	22

### CHAPITRE III

Interactions emballage – aliment- Phénomène de migration- réglementation et sécurité alimentaire

III.1. Introduction.....	23
III.2. Migration globale.....	23
III.3.Migration spécifique.....	23
III.4.Aspect réglementaire.....	24
III.5. Etude du phénomène de migration.....	25
III.5.1. Utilisation des liquides simulateurs des produits alimentaires.....	26
III.5.2.Condition d'essais: températures et durées .....	27
III.6. Compatibilité entre l'emballage plastique et aliments/stimulants.....	28

### CHAPITRE IV

Méthodologie expérimentale

IV.1.Introduction.....	30
IV.2.Produits utilisés.....	30
IV.3.Mise en forme des films de PLA.....	31
IV.4.Choix des liquides simulateurs d'aliments.....	32
IV.5 . Mode opératoire des essais de migration .....	32
IV.6.Techniques expérimentales d'analyses utilisées.....	32
IV.6.1. La spectroscopie UV-Visible.....	32
IV.6.2 .La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	33
IV.6.3.La chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	34

### CHAPITRE V

Résultats et discussion

V.1. Introduction.....	35
V.2. 1. Caractérisation de l'Irganox 1010 et du PLA par la spectroscopie IRTF.....	35
V.2. 2. Caractérisation de l'Irganox 1010 par la spectroscopie UV-Visible.....	37
V.2. 3. Caractérisation de l'Irganox 1010 par la HPLC.....	37

V.3. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'hexane et l'éthanol par gravimétrie	38
V.3.1. Cas des essais réalisés dans l'éthanol.....	39
V.3.2. Cas des essais réalisés dans l'hexane.....	40
V.4. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'hexane et l'éthanol par la spectroscopie IRTF.....	41
V.4.1. Cas des tests réalisés dans l'éthanol.....	41
V.4.2. Cas des tests réalisés dans l'hexane.....	45
V.5. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'hexane et l'éthanol par la spectroscopie UV-visible et la HPLC.....	47
V.5.1. Etude par la spectroscopie UV-visible.....	47
V.5.2. Etude de la migration de l'Irganox 1010 la HPLC.....	49
Conclusion générale.....	51
Références bibliographies .....	52
Annexes.....	57

### **Conclusion générale**

L'étude expérimentale réalisée a porté sur la migration d'un antioxydant phénolique l'Irganox 1010 présents dans des films en PLA a raison de 1%.

A cet effet, des tests de migration ont été réalisés par immersion des films dans deux liquides simulateurs d'aliments gras. il s'agit de l'éthanol et l'hexane.

Le phénomène de diffusion de l'Irganox 1010 a été suivi dans les films par gravimétrie et la spectroscopie IRTF.

Par gravimétrie : des pesés des films ont été réalisés avant et après les essais de migration. L'évolution de la perte de masse des films plastiques au cours du temps s'est traduit par une perte de masse exprimée par  $\sigma$  (%) dans l'ensemble des cas. Toutefois, les valeurs trouvées pour les masses perdues sont supérieures a la masse de l'Irganox 1010 présente initialement dans les films avant les tests de migration. De ce fait, c'est une migration globale (additif, chloroforme,...) que nous avons estimé et non une migration spécifique. En effet, nous avons observé par la spectroscopie IRTF la présence d'une quantité de chloroforme résiduel dans les films avant les tests de migration. Par ailleurs, nous avons noté dans le cas de quelque essais un gain de masse dû à la diffusion du liquide dans les films.

Par la spectroscopie IRTF : c'est la régression au cours du temps des bandes caractéristiques de l'additif dans les spectres des films utilisés dans les tests de migration qui devrait nous renseigner sur l'éventuelle migration de l' additif.

Cependant , l'additif et le PLA possèdent des groupements communs dont le chevauchement des bandes correspondantes gêne l'identification de l'Irganox 1010. Néanmoins, nous avons sélectionné la bande  $1267\text{ cm}^{-1}$  pour observer le phénomène de migration. Ainsi, nous avons noté dans l'éthanol à  $4^{\circ}\text{C}$  une diminution de la bande  $1267\text{ cm}^{-1}$  de 1,19 % et 8,33% au bout de 2 et 5 jours, respectivement. A  $40^{\circ}\text{C}$  l'abaissement de cette bande est de 6,91% au bout de 2 jours, ce qui montre l'effet de la température sur le phénomène de diffusion conformément aux données de la littérature. Avec l'hexane nous avons constaté également l'effet de la température dans le sens ou une régression de 0,385% et 11,26% a été trouvée à 4 et  $40^{\circ}\text{C}$ , respectivement.

Dans le cas des liquides l'Irganox 1010 a été mis en évidence par la spectroscopie UV-Visible à 276 nm et la HPLC. Aussi, nous avons estimé la migration spécifique MS

## **CONCLUSION GENERALE**

---

(mg/kg d'aliment). La comparaison des résultats obtenus par les deux techniques a donné à titre d'exemple au bout de 5 jours à 4°C une MS de 44,5 mg/kg et 118,67mg/kg par la spectroscopie UV-Visible à 276 nm et la HPLC, respectivement. A 70°C, la spectroscopie UV-Visible à 276 nm et la HPLC ont donné une MS de 22,74 mg/kg et 37,80mg/kg, respectivement. Par rapport aux deux autres techniques citées, la spectroscopie IRTF a donné les plus faibles valeurs de MS suite à un effet de masquage dû à la diffusion du liquide dans les films

## Liste des figures

**Figure I.1.** Les grands secteurs utilisateurs d'emballages en plastique

**Figure II.1** Structure de l'acide D-lactique (à gauche ; triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan) ; structure de l'acide L-lactique (au centre ; triangle plein pour montrer que la liaison se trouve en avant du plan) et structure tridimensionnelle de l'acide L-lactique (à droite)

**Figure II.2.** Spectres IRF des films en PLA non dégradé et dégradés par hydrolyse biologique et chimique

**Figure II.3.** D-Lactide (2 acides D-lactiques ; au-dessus, à gauche), L-Lactide (2 acides L-lactiques ; au-dessus à droite) et Mésolactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique ; en dessous)

**Figure II.4.** Obtention du PLA à partir du lactide

**Figure II.5.** Etapes de formation du PLA

**Figure II.6.** Accessoires médicaux : cages en PLA utilisés en Ostéosynthèse vis pour tissu tendineux

**Figure II.7.** Accessoires médicaux : stents biodégradables utilisés en chirurgie cardiovasculaire

**Figure V.1.** Spectre IRTF de l'Irganox 1010

**Figure V.2.** Spectres IRTF des films F<sub>0</sub> et F

**Figure V.3.** Spectre UV de l'Irganox 1010.

**Figure V.4.** Chromatogramme de l'Irganox 1010 dans l'éthanol à 0.020 g/L.

**Figure V.5.** Variation de la masse des films au cours des tests de migration dans l'éthanol.

**Figure V.6.** Variation de la masse des films au cours des tests de migration dans l'hexane.

**Figure V.7.** Spectres IRTF d'un film en PLA/ Irganox 1010 mis au contact de l'éthanol pendant 2 jours à 4°C.

**Figure V.8.** Spectres IRTF d'un film en PLA/ Irganox 1010 mis au contact de l'éthanol pendant 2 jours à 70°C.

**Figure V.9.** Spectres IRTF d'un film en PLA/ Irganox 1010 mis au contact de l'éthanol pendant 2 jours à 70°C.

**Figure V.10.** % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol.

**Figure V.11.** Valeurs des MS de l'Irganox 1010 obtenues dans l'éthanol pendant 10 jours à 40°C et 2 heures à 70°C.

**Figure V. 12.** % de migration de l'Irganox 1010 dans l'hexane.

**Figure V.13.** Quantités d'Irganox 1010 (mg/kg) ayant migré dans l'éthanol à 40°C et 70°C déterminées par la HPLC.

## Liste des tableaux

**Tableau I.1.** principales caractéristiques des matériaux plastiques dans les emballages des produits agroalimentaires

**Tableau I.2.** Liste de certains lubrifiants autorisés dans les emballages alimentaires

**Tableau II.1.** Les polymères biodégradables d'origines pétrochimiques

**Tableau II.2.** Principaux polymères biodégradables issus des ressources renouvelables

**Tableau II.3.** Températures de fusion de différents PLA et de polymères d'origine fossile

**Tableau III.1.** liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration

**Tableau III.2.** Quelques exemples tirés de la proposition des directives sur la classification conventionnelle des aliments

**Tableau III.3.** Conditions des essais de migration

**Tableau III.4.** Quantités d'acide lactique et du lactide migrées pendant 30mn à 60°C

**Tableau III.5.** Stabilité de l'acide lactique et du lactide

**Tableau IV.1.** Produits utilisés

**Tableau IV.2.** Concentrations des solutions étalons filles d'Irganox 1010 dans l'hexane et l'éthanol pur.

**Tableau V.1.** Evolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF des films en PLA mis au contact de l'éthanol à 4°C et 40°C.

**Tableau V.2.** Evolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF des films en PLA mis au contact de l'éthanol à 70°C.

**Tableau V.3.** Valeurs des quantités d'Irganox 1001 migrées dans l'éthanol estimées par la spectroscopie IRTF à 1267  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tableau V.4.** Valeurs des quantités d'Irganox 1001 migrées dans l'hexane estimées par la spectroscopie IRTF à 1267  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tableau V.5.** Valeurs des quantités d'Irganox 1001 migrées dans l'hexane estimées par la spectroscopie IRTF à 1267  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tableau V.6.** Valeurs des MS de l'Irganox 1010 dans l'éthanol et l'hexane obtenues pendant 10 jours à 40°C et 2 heures à 70°C.

**Tableau V.7.** Valeurs des quantités MS d'Irganox 1001 migrées dans l'éthanol estimées par la spectroscopie IRTF à  $1267\text{ cm}^{-1}$  et la HPLC.

## CHAPITRE I

### Généralités sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

#### I.1. Les matières plastiques dans l'emballage

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, l'avancement de la technologie en plastique a commencé à alimenter une révolution dans l'industrie des emballages. Le plastique a apporté les avantages que d'autres matériaux ne pouvaient pas fournir. Mais l'arrivée des plastiques a été également accompagnée de beaucoup d'effets secondaires défavorables [5]

##### I.1.1. Définition du plastique

Un plastique est défini comme étant un matériel organique susceptible de couler dans une forme désirée quand la chaleur et la pression sont appliquées et maintenir cette forme quand elles sont retirées. Ce matériel organique qui est appelé "polymère" est constitué d'un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse moléculaire) très supérieures à celle des molécules simples ; il en résulte, pour le polymère obtenu des propriétés nouvelles [6]

##### I.1.2. Classification des matières plastiques

On distingue trois classes de matières plastiques, selon l'origine et le mode de synthèses des substances macromoléculaires les composant [7] :

❖ **Les substances naturelles :**

Sont aujourd'hui limitées à des applications artisanales. Elles sont à base de polymères naturels, c'est-à-dire non modifiés par l'homme.

❖ **Les substances artificielles :**

Sont obtenues par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés, les esters cellulosiques ont toujours connu une certaine importance économique.

❖ **Les substances synthétiques :**

Totalement issus du génie de l'homme, ils sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême.

### **I.1.3. Propriétés des matières plastiques dans la fonction emballage**

Par rapport aux autres matériaux utilisés dans l'emballage (bois, carton, métaux, verre), les polymères plastiques apportent les atouts et les handicaps suivants [8]

#### **Avantage :**

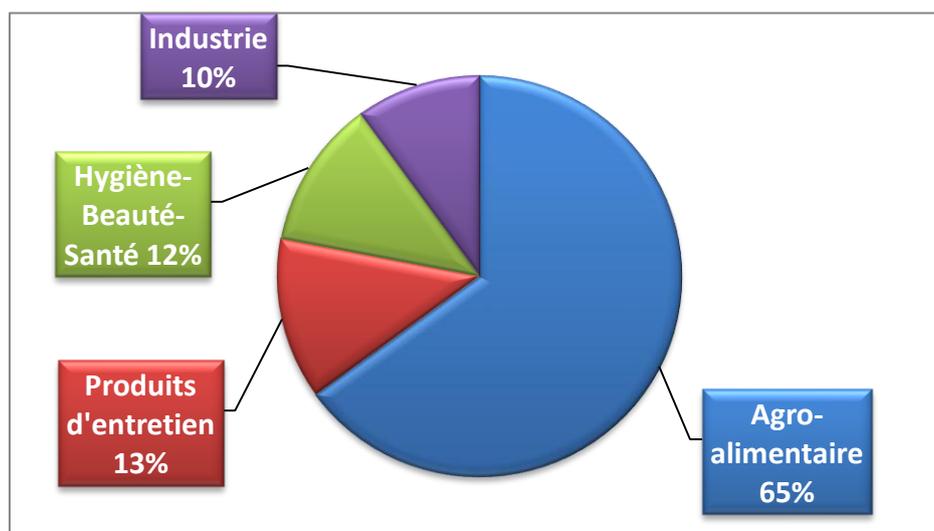
- Légèreté, c'est-à-dire un rapport très faible entre la masse de l'emballage et la masse de contenu ;
- Souplesse de forme et d'utilisations (rigide, semi-rigide ou souple, suivant le type de polymère utilisé) ;
- Résistance aux chocs ou à la déchirure, qualité importante pour les emballages. Le remplacement du verre, presque total, dans l'emballage de l'eau de table a été facilité par l'absence de casse des bouteilles et par leur capacité à supporter des surpressions ou le gel sans éclater ;
- Imperméabilité à l'eau (parfois aux gaz), contrairement au bois et au cartons d'où des facilités de stockage ;
- Transparence possible, coloration aisée ;
- Aptitude au recyclage qui s'affirme année après année ;
- Les emballages plastiques participent à l'effort d'économie d'énergie. On considère généralement que la production des emballages plastiques nécessite 30 à 50% d'énergie moins que celle utilisée pour les autres matériaux ;
- Facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies variées (extrusion, injection, thermoformage, moulage...);
- Coût réduit.

#### **Inconvénients [8]:**

- Résistance mécanique inférieure à celle des métaux ;
- Mauvaise tenue thermique (à chaud) ;
- Inflammabilité (comme pour le carton) ;
- Création possible d'électricité statique par frottement ;
- Sensibilité aux ultraviolets (vieillessement à l'extérieur) ;
- Difficulté de recyclage pour certains types de polymères.

### **I.1 4. Les matières plastiques dans l'emballage alimentaire**

Les emballages, avec une production de 17,5 milliards d'euros en 2007 et plus de 20 milliards d'euros de chiffre d'affaires, ont pour débouché essentielle le secteur agroalimentaire, suivi de l'industrie des produits d'entretien et de celle de l'hygiène-santé (figure I.1), majoritairement représentés par les plastiques et les papier-carton [8,9].



**Figure I.1.** Les grands secteurs utilisateurs d'emballages en plastique [9].

Les emballages plastiques représentent 33% de la consommation totale des matériaux plastiques. La production française d'emballage en plastique représente un tonnage de 1350 000 tonnes, soit 11,7% de la production totale d'emballages, deuxième place en Europe derrière l'Allemagne. Ce secteur industriel a connu de 1987 à 1995 un taux de croissance moyen de son chiffre d'affaires de 8%. Trois grandes familles de polymères représentent plus de 95% de l'utilisation des plastiques dans l'emballage [5, 10, 11].

✓ Polymères oléfiniques : Le polyéthylène haute densité (PEHD) et le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polypropylène (PP).

✓ Polymères vinyliques : Ils comprennent deux variantes, l'homopolymère, le polychlorure de vinyle rigide (PVCr) et son dérivé par adjonction de plastifiants et le polychlorure de vinyle souple (PVCs).

✓ Polymères styréniques : Ils se divisent en deux types, le polystyrène standard (PS) et son dérivé comportant des additions de polybutadiène, le polystyrène

choc (PSc ou PSB). Avec, également une alvéolaire le polystyrène expansé (PSE) et, pour une faible part, un copolymère acrylonitrile -butadiène-styrène (ABS).

✓ Les technopolymères : Les polyamides (PA) et les polytéréphtalates d'éthylène (PET).

✓ PLA : Le poly lactique acide matériau biodégradable qui est aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes [12].

Les principales applications de l'ensemble des matériaux cités sont résumées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1:** principales caractéristiques des matériaux plastiques dans les emballages des produits agroalimentaires [5].

Matériaux	Propriétés	Quelques applications
PEBD	Barrière vapeur eau / Souplesse pour joints d'étanchéité/ Moulabilité /organolepsie vis-à-vis des boissons (eau, lait, jus de fruits)/ Flexibilité/ transparence/ solubilité.	Sacs/ Sachets/ Boîtages /Tubes / Flacons /Embouts/ Barquettes/ joints de bouchons.
PEHD	Barrière vapeur eau/ rigidité (pour essais mécaniques)/ Tenue micro-ondes/ Faible densité/ Transparence de contact/ Tenue au stress cracking.	Bouteilles/ Flacons/ tubes/ capes (sur bombes aérosols) / Bouchons vissés et à charnière / Boîtes/ Tubes/ Capes (aérosols).
PP	Résistance à la stérilisation / Rigidité/ Moyenne barrière à la vapeur d'eau/ Tenue micro-ondes/ Faible densité/ Transparence de contact/ Tenue au stress cracking.	Barquettes pour plats cuisinés/ Barquettes alvéolées pour biscuits/ Pots desserts lactés /Bouchons vissés et à charnière / Boites / Tubes/Capes (aérosols).
PVC	Transparence / Barrière aux gaz et aux arômes / Rigidité / Tenue au stress cracking.	Poche à sang, tubulures pour perfusion, Films, canalisation d'eau potable.
PS	Compact : PS cristal : transparence PS choc : opaque/ Brillance / Sècabilité direct gazing : allégé/ chaud au toucher / thermoformable.	Feuilles pour thermoformage : pots de yaourt et autres produits laitiers, gobelets pour distributeurs automatiques / bouchage/ Capes/ boites à œufs. Barquettes (volaille, viande) associées à un film étirable.

## **I.2. Les additifs des matières plastiques :**

Le polymère brut, n'est pas apte à être utilisé directement sans avoir été préparé à cette opération, il convient donc de modifier ses propriétés en lui additionnant des substances diverses (additifs et adjuvants) [5,11, 13].

Divers composés peuvent être ajoutés aux matériaux polymères pour améliorer leurs propriétés mécaniques, protectrices, sensorielles ou nutritionnelles

### **I.2.1. Les antioxydants**

Ce sont des stabilisants qui agissent directement contre la dégradation thermooxydante. Ils sont utilisés pour retarder l'oxydation des matériaux plastiques possédant des insaturations (C=C) dans leur structure chimique. L'oxydation directe par l'oxygène est un processus radicalaire en chaîne comprenant plusieurs étapes (amorçage, propagation conversion radicalaire, décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes). Une description sommaire des différentes phases en question est donnée ci-dessous (équations I-1 à I-9) [11,13,14].

- **Amorçage** : réaction directe du substrat et de l'oxygène moléculaire. C'est une réaction endothermique et très lente aux basses températures. Le processus peut être accéléré par la présence d'amorceurs spécifiques (peroxydes, composés azoïques) présents comme impuretés ou introduits comme additifs.



- **Conversion des radicaux** : c'est une étape où la majeure partie de l'oxygène moléculaire est consommée dans le processus d'oxydation. Elle est appelée étape de stabilisation du fait que le radical R-O-O' est très stable en dessous de 300-400 °C. Cependant, la vitesse de la réaction dépend de la concentration en l'oxygène qui aurait diffusé à l'intérieur du polymère. Dans une atmosphère très peu oxygénée, la réaction

I-4 est suffisamment lente pour que la dépolymérisation, le transfert et le pontage deviennent plus favorables.



- **Propagation** : la formation des hydroperoxydes est intramoléculaire.



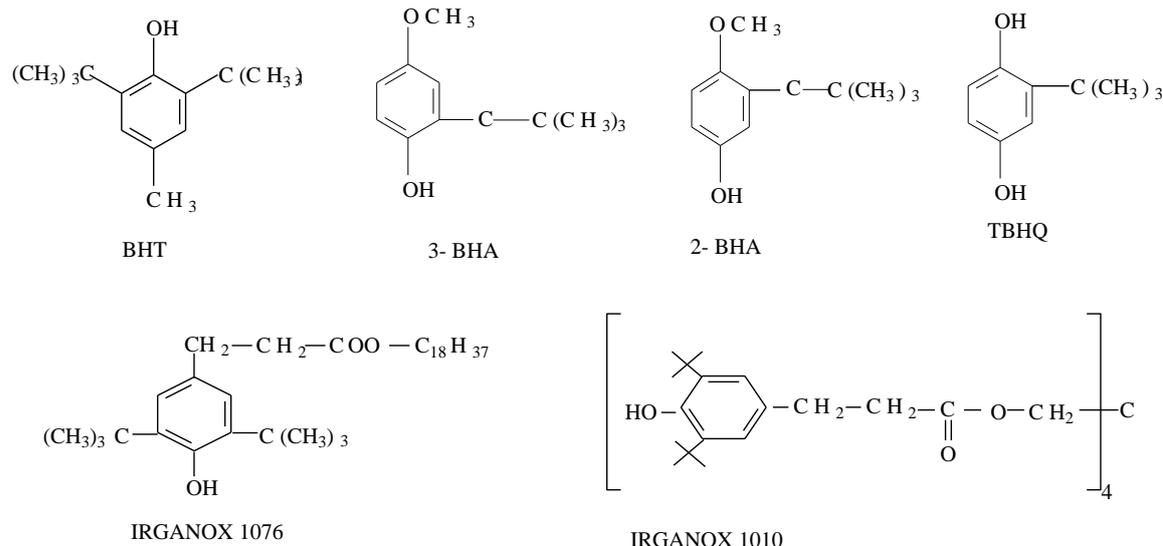
- **Décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes** : c'est une réaction essentielle dans la dégradation oxydante, elle est considérée comme un amorçage. Elle peut être unimoléculaire ou bimoléculaire. Les radicaux  $RO^{\bullet}$  et  $HO^{\bullet}$  peuvent réagir à leur tour avec le polymère (équations I-7 et I-8).



- **Terminaison [13, 14]**:: Si la pression en oxygène est suffisante, les terminaisons ont lieu par rencontre de radicaux  $RO^{\bullet}$  et  $RO_2^{\bullet}$  car la réaction de  $R^{\bullet}$  avec  $O_2$  est très rapide. Si la pression en oxygène est faible, les terminaisons par rencontre de radicaux deviennent importantes.



Les antioxydants les plus utilisés dans l'industrie alimentaire ainsi que dans le domaine de l'emballage sont les amines aromatiques, les thiazoles naphtylamines secondaires, les dérivés d'oximes, les dérivés phénoliques et le noir de carbone. Les structures chimiques de quelques antioxydants phénoliques sont données ci-dessous



### I.2.2. Les lubrifiants

Le comportement des lubrifiants vis-à-vis du polymère dépend de la polarité de l'additif et de la résine de base. On distingue deux types de lubrifiants internes et externes. Le **tableau I.2** regroupe la liste de certains lubrifiants utilisés dans les emballages alimentaires [15].

**Tableau I.2.** Liste de certains lubrifiants autorisés dans les emballages alimentaires [15].

Types d'effets lubrifiant	Nature chimique
Interne Externe	Copolymère éthylène, Vinylacétate Polyéthylène
Interne Interne Externe Interne / Externe	Monostéarate de glycérol Alcool gras Acide stéarique Ester d'acide gras
Externe Interne / Externe	Acide stéarique Ester d'acide gras Esters gras de polyols à masses moléculaires élevées

–Les lubrifiants externes, dont le rôle est de diminuer les frictions interfaciales et d'éviter le collage, la stagnation et la décomposition, ils sont utilisés aux taux de 0,2 à 0,5 %.

–Les lubrifiants internes qui diminuent la viscosité du haut polymère à l'état fondu et réduisent les forces de cisaillement, ils sont employés aux taux de 1%.

### **I.2.3. Les agents absorbeurs des rayons Ultraviolets**

Les radiations ultraviolettes, de longueurs d'onde comprise entre 290 et 400nm, sont responsables de la dégradation photochimique de nombreuses substances et, en particulier, des matières plastiques et des élastomères. Il importe de protéger ces matériaux en leur incorporant des corps susceptibles d'absorber cette énergie ultraviolette. Les absorbeurs UV sont ajoutés aux matières plastiques à des taux allant de 0,01% à 1% et parfois davantage. On les emploie souvent en mélange avec des antioxydants phénoliques ou des complexes chélatés de nickel [11].

On peut ranger les absorbeurs UV en trois familles bien distinctes :

- Dérivés du benzotriazole
- Dérivés de la benzophénone
- Salicylates organiques

### **I.2.4. Les antistatiques**

On sait que les polymères sont des substances généralement non conductrices et que toute charge d'électricité statique qui se développe au cours de leur transformation (moulage, extrusion...) reste en permanence à la surface.

Il importe de neutraliser ces charges ou, mieux, d'empêcher leur présence à la surface des matériaux ; ce sera précisément, le rôle des agents antistatiques. Comme il va s'agir d'action de surface, on n'est pas étonné de savoir que les meilleurs antistatiques sont les agents tensio-actifs ; ils auront pour but de rendre les surfaces conductrices et de dissiper, ainsi, l'énergie électrique qui s'y est accumulée [15].

## **Chapitre II**

### **Le poly lactique acide (PLA)**

#### **II.1.Introduction**

La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse. Les matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. Ces matériaux sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables: la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [12, 16-18].

#### **II.2. Matériaux biodégradables issus de la pétrochimie**

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des matériaux polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des matériaux polymères conventionnels et la propriété d'être dégradés par les micro-organismes. Ainsi, on classe dans cette catégorie, les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique tel que le polyéthylène avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose. Ce type de matériau abondamment utilisé pour fabriquer les films de paillage agricole, les sacs et les emballages est aujourd'hui très décrié. Plus récemment une nouvelle catégorie de polymères dit oxo-biodégradable ou additivé est proposée sur le marché. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant qui serait selon certains spécialistes du dithiocarbamate de fer, du nickel, du manganèse ou du stéarate de nickel pour favoriser la "biodégradation".

## **Chapitre II : Le poly lactique acide (PLA)**

Par ailleurs, ces additifs contiendraient des métaux lourds dont on ne connaît pas actuellement les effets Toxique sur l'environnement. Ces matériaux sont qualifiés de « fragmentables ». Le tableau II.1 regroupe quelques polymères biodégradables d'origines pétrochimiques [16].

**Tableau II.1.** Les polymères biodégradables d'origines pétrochimiques [16-18]

Composition	Nom commercial	Fournisseur
Amidon / Polyéthylène	Ecostar	St Lawrence Starch Company, GB
Amidon / PCL	Biofilm	Biotec , Grande Bretagne
Amidon / PP	Novo	Novon International, Chine
Polycaprolactone	Tone	Union carbide, USA
Polyvinyl Alcool	Aquafilm	Linpac Plastics, GB

### **II.3. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables**

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. En fait, les biopolymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques ou par voie chimique à partir de monomères naturels ou identiques à ceux-ci. On distingue généralement trois grandes familles de composés : des polymères naturels, les polymères d'origine bactérienne et les polymères synthétiques (en général non issus de la pétrochimie) [16].

#### **II.3.1.Les polymères naturels ou biopolymères**

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées).

### **II.3.2. Les polymères d'origine bactérienne**

Ces polymères sont issus de fermentation par des bactéries (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon.

### **II.3.3. Les polymères synthétiques**

Obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimiosynthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly Acide Lactique) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère (exclusivement l'acide lactique) nécessaire à la synthèse du PLA est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables. ». Le tableau II.2 regroupe quelques polymères biodégradables issus des ressources renouvelables.

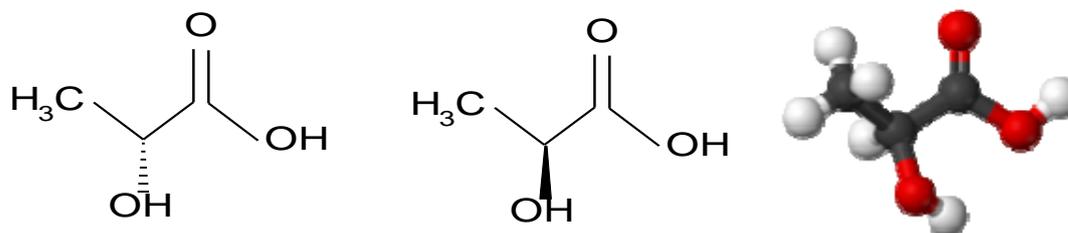
**Tableau II.2.** Principaux polymères biodégradables issus des ressources renouvelables [12,16]:

<b>Composition</b>	<b>Nom commercial</b>	<b>Fournisseur</b>
Amidon granulaire	Ecopolym Polychim	Italie
Amidon de pomme de terre	Solanyl	Rodenburg, Pays-Bas
Acétate de cellulose	Bioceta	Mazzucchelli, Italie
Amidon / Acétate de cellulose	Mater-Bi, classe Y	Novamont, Italie
PHA (Polyhydroxyalcanoate)	Biomer	Biomer, Allemagne
PLA	EcoPla devenu Natureworks	Cargill Dow, USA
Chitosane	Dorou	Aicela Chemical, Japon

### II.4. Le monomère

L'acide lactique, le monomère du PLA, est un acide carboxylique hydroxylé de formule  $C_3H_6O_3$ . L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères (Molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables) :

- ✓ D-(-)-acide lactique ou (R)-acide lactique (R pour « Rectus », droit);
- ✓ L-(+)-acide lactique ou (S)-acide lactique (S pour « Sinister », gauche)



**Figure II.1** Structure de l'acide D-lactique (à gauche ; triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan) ; structure de l'acide L-lactique (au centre ; triangle plein pour montrer que la liaison se trouve en avant du plan) et structure tridimensionnelle de l'acide L-lactique (à droite) [17].

Les monomères nécessaires à la synthèse du PLA peuvent être obtenus selon deux voies. D'une part, on a l'acide lactique racémique optiquement inactif (un mélange 50/50 des formes optiquement actives, les énantiomères L- et D-) qui est obtenu par voie pétrochimique à partir de ressources non renouvelables. D'autre part, on a la voie fermentaire à partir de ressources renouvelables, telles que l'amidon et les sucres simples [17].

### II.5. Polymérisation de l'acide lactique

L'acide lactique peut être polymérisé par deux méthodes chimiques [12, 17]:

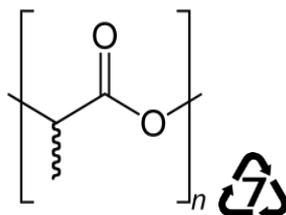
a) La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères).

## Chapitre II : Le poly lactique acide (PLA)

b) L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, dimère cyclique d'acide lactique qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées.

Les matériaux polymères obtenus par la deuxième méthode peuvent trouver des applications médicales et pharmaceutiques et le conditionnement.

Les polymères de l'acide lactique (PLA) appartiennent à la famille des polyesters aliphatiques. Leurs structures de base et leur logo sont données ci-dessous:



L'acide lactique existe sous deux formes énantiomériques L et D. Les unités de répétition présentes dans les chaînes de PLA peuvent être également de configurations L et/ou D. Ceci permet d'aboutir à des polymères ayant des propriétés mécaniques, physiques et biologiques différentes et d'adapter ces propriétés aux utilisations particulières par intermédiaire de la copolymérisation et de la stéréocopolymérisation. En effet, un polymère à base de 100% d'unité L (PLA100) est semicristallin alors que celui à base d'un mélange racémique est amorphe.

### **II.6. Dégradation hydrolytique des polymères d'acide lactique**

Jusqu'à présent, la dégradation des polymères d'acide lactique est considérée comme essentiellement hydrolytique.

a) Bilan hydrophylité / hydrophobicité : l'hydrolyse est influencée par la capacité au polymère à absorber l'eau.

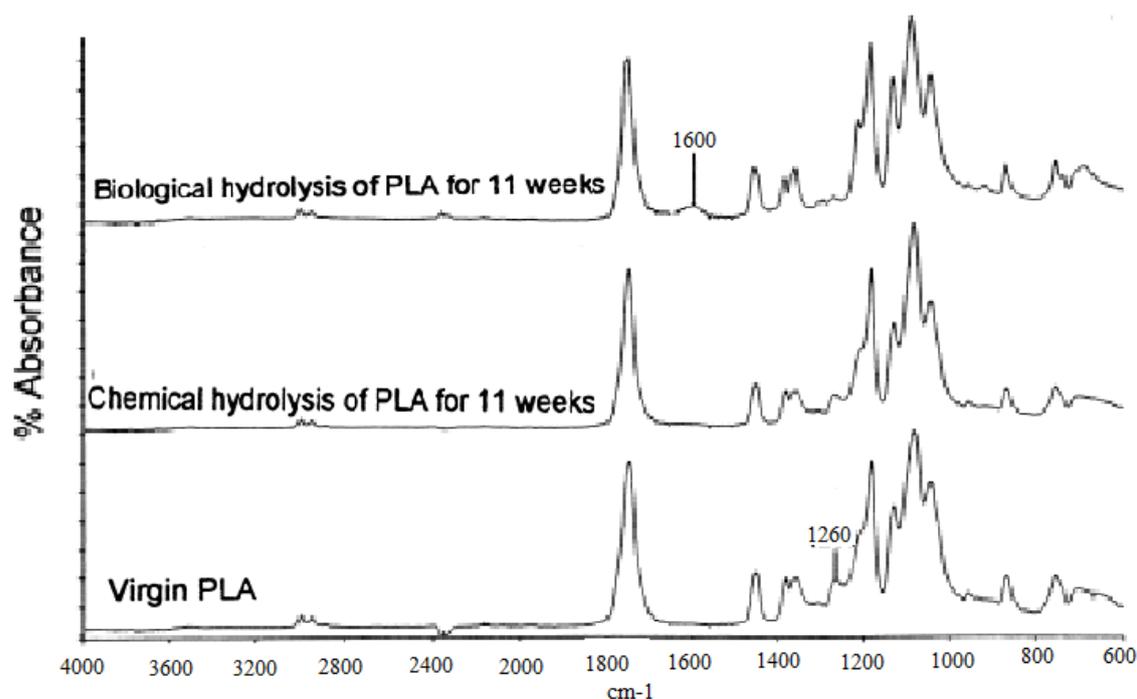
b) Degré de cristallinité: il a été observé que la dégradation est plus importante dans les zones amorphes que dans les cristallines.

c) Masse molaire: la dégradation des petites molécules est favorisée par rapport aux grandes.

d) Structure chimique: les facteurs qui déterminent la capacité de ces polymères à être dégradés sont: les types de liaisons des chaînes polymères, les groupements fonctionnels, leur position, leur réactivité, les groupes terminaux, etc ...

Une étude de dégradation en milieux aqueux de plaques massives de PLA a mis en évidence un phénomène d'autocatalyse interne. Ce phénomène répond aux caractéristiques chimiques mentionnées ci-dessus: a près absorption d'eau, les chaînes macromoléculaires des PLA sont susceptibles de se couper au niveau des liaisons ester avec une réduction de la masse molaire.

L'accumulation des groupes -COOH terminaux est plus importante au centre de la plaque étant donné la difficulté des chaînes à diffuser vers le milieu extérieur. Ceci déclenche un processus d'autocatalyse ayant comme résultat des oligomères qui peuvent diffuser lorsque leurs masses molaires sont suffisamment faibles pour qu'ils deviennent solubles dans l'eau. Il en résulte une coquille vide (PLA<sub>50</sub> racémiques) ou remplie d'oligomères cristallisés (PLA<sub>100</sub>) qui se dégradent beaucoup plus lentement. En fin de compte, l'hydrolyse des PLA de hautes masses conduit à des oligomères qui ensuite peuvent être dégradés jusqu'à l'unité monomère, l'acide lactique. La dégradation du PLA par voie chimique et biologique a fait l'objet d'une étude par la spectroscopie IRTF réalisée par Westphal et al [19]. La figure II.2 illustre les spectres du PLA non dégradé et dégradé au bout de 11 jours. L'équipe de recherche a noté que le spectre du PLA correspondant à l'hydrolyse chimique ne présente aucune modification par rapport au spectre non dégradé (Virgin PLA).



**Figure II.2.** Spectres IRTF des films en PLA non dégradé et dégradés par hydrolyse biologique et chimique [19].

Cependant, le spectre du PLA ayant subi une hydrolyse biologique montre l'apparition d'une bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  attribués à la formation d'ions carboxylates. Parallèlement, l'équipe a observé la disparition de la bande  $1260\text{cm}^{-1}$  associé à la liaison C-O.

### **II.7. Dégradation des résidus de l'hydrolyse chimique du PLA par des microorganismes**

Comme l'acide lactique est le produit ultime de la dégradation hydrolytique des PLA, il a été utilisé pour sélectionner des souches de champignons filamenteux capables de l'utiliser comme unique source de carbone et d'énergie. De ce criblage, une souche de *Fusarium moniliforme* a été retenue. Par ailleurs, la bactérie *Pseudomonas putida* a été choisie en prenant compte de sa puissante capacité métabolique. Ces deux microorganismes ont été cultivés premièrement dans des milieux synthétiques respectivement à base du monomère, à base du dimère et à base des oligomères d'acide L - lactique. Parallèlement, une culture mixte dans un milieu à base des oligomères de PLA<sub>50</sub> a été comparée avec les cultures pures de chaque microorganisme [20].

### **II.8. Productions et applications du PLA**

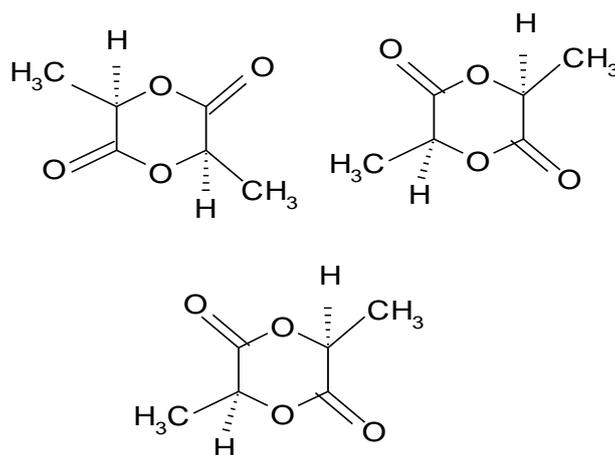
#### **II.8.1. Production du PLA**

Avant 1997, la production d'acide lactique et de polylactide se fait encore principalement à partir de ressources pétrolières. C'est seulement en 2002 que Natureworks (suite aux recherches de Cargill) construit la première usine de traitement du sucre (issu du maïs) pour la production de PLA. Jusqu'au début des années 2000, le PLA est majoritairement préparé par polycondensation de l'acide lactique, l'équilibre thermodynamique de la réaction étant déplacé par distillation de l'eau au cours du procédé de fabrication. Des polymères d'indices de polymolécularité larges sont généralement obtenus. La compagnie Natureworks annonce la production de 1 kg de PLA (appelé Ingeotm) à partir d'environ 2,5 kg de maïs. Pour l'année 2009, une production de 140 000 tonnes de PLA est prévue, par polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Aujourd'hui, de nombreuses compagnies (Purac, ADM company, Galactic...) produisent de l'acide lactique par fermentation. Cargill reste le plus gros producteur de PLA issus de ressources

renouvelables mais des projets européens sont en train de voir le jour (Pyramid, Synbra, Futerro ...). La demande en PLA est en forte progression car les applications sont de plus en plus nombreuses [17].

### II.8.2. Procédé de synthèse du PLA

Au niveau industriel, la conversion de l'acide lactique en PLA de masse moléculaire élevée peut se réaliser suivant deux voies différentes. Une difficulté intrinsèque du procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation dans la polycondensation directe de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation. NatureWorks, filiale de Cargill et principal producteur de PLA au niveau mondial, utilise un procédé sans solvant et un procédé de distillation pour obtenir différents types de polymère. La première étape du procédé consiste à produire à partir d'acide lactique le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide (Figure II.3). Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en PLA [17].



**Figure II.3.** D-Lactide (2 acides D-lactiques ; au-dessus, à gauche), L-Lactide (2 acides L-lactiques; au-dessus à droite) et Méso-Lactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique ; en dessous) [17].

## Chapitre II : Le poly lactique acide (PLA)

Dans une seconde étape, un PLA de haute masse moléculaire (Figure II.4) est obtenu à partir du lactide par polymérisation à ouverture de cycle, avec généralement de l'octoate d'étain comme amorceur.

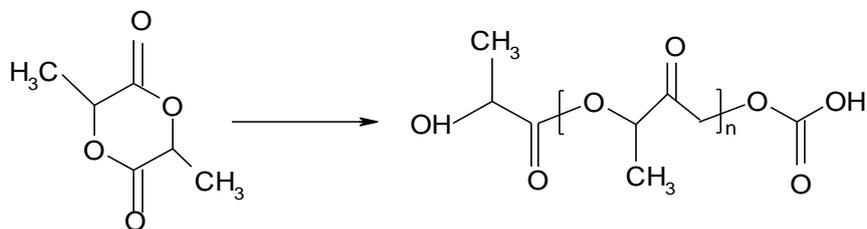


Figure II.4. Obtention du PLA à partir du lactide [12, 17].

Ce mécanisme permet de produire un PLA de masse moléculaire contrôlée. La production du dimère cyclique permet de définir l'architecture moléculaire du produit final. En contrôlant le temps de séjour, la température ainsi que le type et la concentration de l'amorceur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence des isomères D- et L- dans le polymère final. Mitsui Toatsu emploie un procédé avec solvant pour obtenir un PLA de masse moléculaire élevée par condensation directe en utilisant une distillation azéotropique pour éliminer l'eau de condensation de manière continue. Le produit commercial est le Lacea qui peut être utilisé pour des applications diverses [17]. Pour résumer la formation du PLA la figure II.5 illustre les procédés de synthèses adoptés [12].

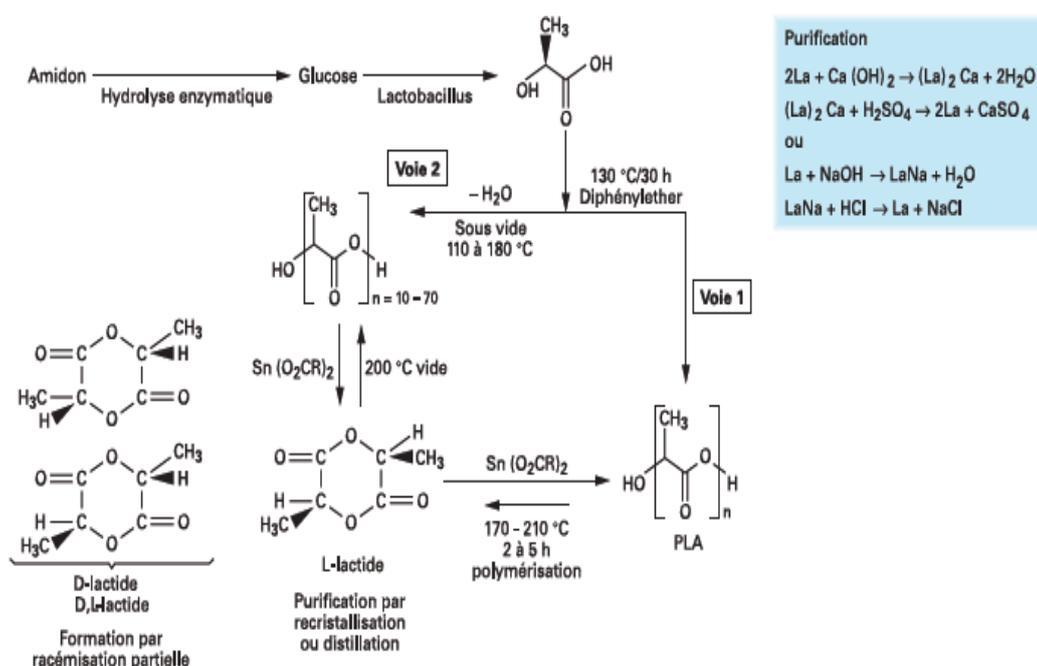


Figure II.5. Etapes de formation du PLA [12].

### II.9. Propriétés du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure normalement linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité. Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé comme pour le PET (polyéthylène téréphtalate) de sécher le polymère avant utilisation. En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes de PLA existent : Le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L-lactide. Le PLLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa [17].

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- une rigidité importante ;
  - de très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
  - de bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
  - un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
  - des propriétés de barrière aux gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
  - une tension superficielle permettant une impression facile ;
- une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.
- Le désavantage du PLA traditionnel est sa faible résistance à la chaleur.

Le Tableau II.3 compare les températures de fusion de différents PLA et de quelques polymères d'origine fossile [17].

**Tableau II.3.** Températures de fusion de différents PLA et de polymères d'origine fossile [12, 17].

<b>Polyester</b>	<b>Température de fusion (°C)</b>
PLA	130
P(L)LA	180
Stéréo-complexes de PLA <sup>(1)</sup>	230
Nylon	215
Fibres polyester	255
PET	255

(1) mélange de P(L)LA et de P(D)LA de plus haute cristallinité

La température de fusion du P(L)LA peut être augmentée de ~50 °C en mélangeant le P(L)LA avec le P(D)LA. Le P(D)LA et le P(L) LA forment un stéréo-complexe hautement régulier de plus grande cristallinité. La stabilité en température est maximisée lorsqu'un mélange 50/50 est employé [17].

### **II.10. Utilisations du PLA**

#### **II.10.1. Application médicale**

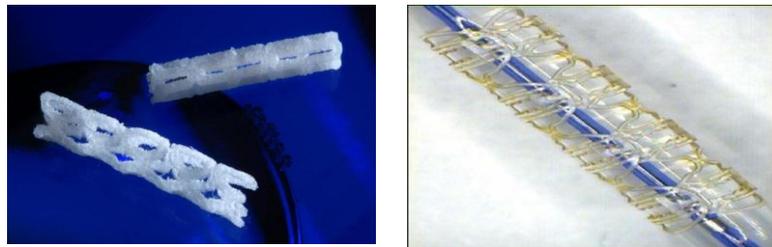
Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans les applications médicales comme [21]:

- les fils de suture en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humain.
- Ostéosynthèse (prothèses et implants, attaches, vis et broches, ligaments artificiels) : Le PLA est utilisé pour la fabrication d'accessoire comme les cages résorbables dans le traitement discopathique du rachis lombaire, les vis pour tissu tendineux et vis d'interférences et de fixation mécaniquement équivalente aux vis métalliques (figure II.6).



**Figure II.6.** Accessoires médicaux : cages en PLA utilisés en Ostéosynthèse vis pour tissu tendineux [21].

Il est présent dans les stents biodégradables (figure II.7). Ce dispositif métallique était installé dans les artères pour les déboucher à cause de la présence d'un caillot sanguin [21].



**Figure II.7.** Accessoires médicaux : stents biodégradables utilisés en chirurgie cardiovasculaire [21].

- Ingénierie tissulaire [21] : culture d'épiderme sur feuille de PLA, support de culture pour cellules vasculaires. Possibilité de produire un complexe dermal-epidermal in vitro.
- Pansements.

### II.10.2. Application pharmacologique

- Libération contrôlée [22].
- Macromolécules bioactives [23, 24].

### II.10.3. Application dans le secteur de l'emballage [16]

- les sacs de collecte
- les sacs réutilisables.
- Les emballages industriels
- l'emballage ménager et la restauration. Gobelets, bouteilles.

## CHAPITRE III

### Interactions emballage – aliment- Phénomène de migration- Réglementation et sécurité alimentaire

#### III.1. Introduction

Le choix d'un emballage plastique à usage alimentaire implique la connaissance de la composition du matériau. Les matières plastiques peuvent contenir Des additifs intentionnels ou adjuvants qui servent à améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du plastique. Des additifs non intentionnels tels que Les résidus de polymérisation, impuretés des produits de base. La migration de ces substances est possible en l'absence des aliments, mais négligeable dans ces conditions. Elle est accélérée dans les aliments riches en matière grasse.

La migration concerne le transfert de substances provenant essentiellement de la paroi des emballages vers le produit emballé.

Le contrôle de la migration des constituants des matériaux d'emballage peut être effectué selon deux voies [25, 26].

- 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 masse des migrations spécifiques [25, 26].

#### III.3.Migration spécifique:

La migration spécifique concerne le transfert de certaines substances très majoritaires vers l'aliment et dont la détermination basée sur des essais de migration contrôlés est effectuée par des méthodes spécialement établies à cet effet. Elle s'efforce de qualifier et d'identifier chaque élément migrant [25, 26].

### **III.4.Aspect réglementaire**

Plusieurs organismes et commissions internationaux (AFSSA, CPDA, 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 [27-30].

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 directive 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 peut 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'utilisateur 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 [26];

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

**Tableau III.1.**liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration [26].

<b>Liquides simulateurs</b>	<b>Dénomination</b>
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

✚ **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/dm<sup>2</sup> 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 [27].

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

Lorsqu'il y a impossible d'effectuer des essais sur le produit alimentaire lui-même, la détermination de la migration se fera sur les liquides simulateurs donnés par les tableaux III.1 et III.2. Ces derniers donnent 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 [26].

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.2.** Quelques exemples tirés de la proposition des directives sur la classification conventionnelle des aliments [25,26].

Dénomination de la denrée alimentaire	Liquide simulateur			
	eau	Acide acétique à 3%	Ethanol à 15%	Huile d'olive
Pâte alimentaire	-	-	-	-
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. Condition 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 [31-33].

Tableau III.3. Conditions des essais de migration [31, 34].

<b>Conditions de contact dans l'emploi réel</b>		<b>Condition d'essais</b>
<b>Durée (t)</b>	<b>Température (T)</b>	
t > 24h	$T \geq 5^{\circ}\text{C}$ $5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$ (obligation d'étiquetage) $5^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	10 jours à $5^{\circ}\text{C}$ 10 jours à $20^{\circ}\text{C}$ 10 jours à $40^{\circ}\text{C}$
2h < t < 24h	$T \geq 5^{\circ}\text{C}$ $5^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$ $T > 40^{\circ}\text{C}$	24h à $5^{\circ}\text{C}$ 24h à $40^{\circ}\text{C}$ Conformément à la législation nationale
t < 2h	$T \geq 5^{\circ}\text{C}$ $5^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$ $40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$ $70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$ $100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$ $T > 121^{\circ}\text{C}$	2h à $5^{\circ}\text{C}$ 2h à $40^{\circ}\text{C}$ 2h à $70^{\circ}\text{C}$ 1h à $100^{\circ}\text{C}$ 30min à $121^{\circ}\text{C}$ 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 nature organique de matières plastiques. Ainsi, beaucoup de travaux publiés ont prouvé la présence d'antioxydants dans les aliments ou leurs milieux simulateurs mis au contact du polystyrène, du PP et PEHD et le PLA [33].

D.E.TILL [34] a montré que le BHT migre plus rapidement dans l'aliment à cause de son petit poids et sa volatilité par rapport à l'Irganox 1010 mais cette différence est moindre dans les milieux simulateurs d'aliments.

M.S.DOPICO-GARCIA [35] a développé une méthode analytique pour la détermination des taux de migration spécifique des différents antioxydants phénoliques (BHA, BHT, DBP, Irganox 1010, Ethanox 330, Irgafos 168 et Irganox 1076) à partir du PEBD dans des milieux simulateurs aqueux pendant 10 jours à 40 °C.

A cause de la faible solubilité des antioxydants dans beaucoup de solvant, une extraction liquide-liquide et une dissolution des extraits résiduels ont été faites, les échantillons sont analysés par HPLC mais seulement l'Ethanox 330 et l'Irgafos 168 qui ont été détectés. Les taux de migration de ces antioxydants sont en dessous des valeurs établies par la législation (6 mg/kg ou 1 mg/dn<sup>2</sup> pour Irganox 1076 et 12 mg/kg ou 2 mg/dn<sup>2</sup> pour le BHT).

Une étude a été réalisée par une équipe japonaise sur quatre échantillons de PLA mis au contact de trois milieux liquides simulateurs d'aliments (eau, acide acétique à 4 % et l'éthanol à 20 %) [36].

Le couplage chromatographie liquide- spectrométrie de masse (CL-MS) a permis de détecter la migration de l'acide lactique et le lactide. L'équipe a noté que la migration de l'acide lactique et le lactide est plus importante dans l'éthanol aqueux à 20% (tableau III.4).

**Tableau III.4.** Quantités d'acide lactique et du lactide migrées pendant 30mn à 60°C.

Simulants liquides	Echantillons de PLA	Acide lactique	lactide	Produits de décompositions
eau	1	0.12	n.d	0.18
	2	0,22	0,17	0,45
	3	0,23	0,24	0,68
	4	0,19	0.97	1,63
acide acétique 3%	1	0,08	n.d	0,28
	2	0,34	0,19	0,53
	3	0,35	0,30	0,73
	4	0,40	1,22	1,78
Ethanol aqueux à 20%	1	0,13	0,07	0,33
	2	0,23	0,41	0,93
	3	0,23	0,84	1,78
	4	0,24	2,41	5,18

Par ailleurs, une décomposition des deux espèces migrante a été observée après migration dans les simulants liquides (tableau III.5).

**Tableau III.5.** Stabilité de l'acide lactique et du lactide

	Eau			acide acétique à 4%	Ethanol aqueux à 20%
	60°C, 30mn	60°C, 1 jour	60°C, 10 jours	60°C, 30mn	60°C, 30mn
acide lactique	101,5 ± 2.0	94,1 ± 3,8	86,6 ± 4,0	116,5 ± 4,0	102,6 ± 1,8
lactide	99,4 ± 1.7	73,0 ± 2,6	21,0 ± 6,0	98,7 ± 0,2	103,3 ± 1,5

## CHAPITRE IV

### Méthodologie expérimentale

#### IV.1.Introduction :

Le travail expérimental effectué dans l'étude du phénomène des interactions contenu-contenant est basé sur des essais de migration (films plastiques/milieux liquides). A cet effet des films en PLA ont été préparés, contenant 1% d'antioxydant phénolique l'Irganox 1010. Deux milieux simulateurs ont été sélectionnés. Les différentes démarches suivies (méthode de caractérisation et identification, étude cinétique etc...) sont décrites comme suit :

#### IV.2.Produits utilisés :

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

**Tableau IV.1.** Produits utilisés

<b>Solvants</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Pureté</b>	<b>Densité</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Applications</b>
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	99%	1,476-1,486	Panreac	Préparation des films
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99,5%	0,787-0,791	Panreac	Rinçage
Acétonitrile HPLC	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	100 %	0,78	Sigma-Aldrich	Phase mobile pour HPLC
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	95%	0,66	Panreac	Milieu simulateur
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	96%	0,804-0,807	Panreac	Milieu simulateur

#### Pour les films plastiques :

Les films plastiques sont composés d'un bioplastique Acide poly lactique dont le nom commercial NatureWorks est produit par Cargill Dow aux USA; l'antioxydant (Irganox1010), produit par Sigma Aldrich. Ces caractéristiques sont données ci-dessous :

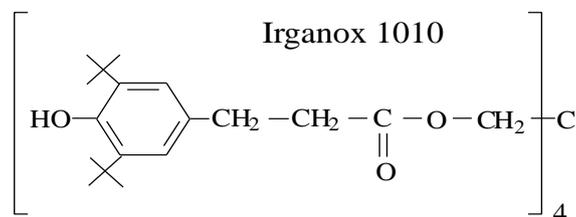
Irganox 1010 (N° CAS 6683-19-8) [37,48].

Formule chimique :  $C_{73}H_{108}O_{12}$

Poids moléculaire : 1177.63 [g/mol]

nom chimiques: Pentaerythritol tétrakis [3-(3,5-di-tert-butyl,4-hydroxyphényl) propionate].

Structure chimique :



- LMS = 60 mg/kg,
- Toxicité orale aiguë  $DL_{50}$  : 5000 mg/Kg (souris, rats),
- Toxicité cutanée aiguë  $DL_{50}$  : 3160 mg/Kg (lapins),
- Toxicité aiguë par inhalation  $CL_{50}$  pendant 1heure > 46 mg/L (Rats),
- Carcinogénicité : sans effet observé à 10,000 ppm,
- Mutagenicité: aucun signe,
- Reproduction: sans effet observé à 10,000 ppm sur deux générations de rats soumis à une diète,
- Tératogénicité: Aucun signe d'effet tératogène ou embryotoxique chez des rates et des souris en gestation ayant reçu des doses dépassant les 1000 mg / kg par gavage pendant deux semaine.

### IV.3. Mise en forme des films en PLA

Les films sont obtenus à partir du bioplastique acide poly lactique mélangé à 1% d'Irganox 1010 (Pentaerythritol tétrakis [3-(3,5-di-tert-butyl,4-hydroxyphényl) propionate]), un antioxydant phénolique très utilisé dans la fabrication des plastiques à usage alimentaire et pharmaceutique.

Le mélange est dissout dans du chloroforme et soumis à une agitation modérée. Une solution homogène et incolore est obtenue. Des quantités liquides de même masse sont prélevées de la solution et sont versées sur un support en verre (boite de pétrie). Le solvant est évaporé à température ambiante, après séchages à 60° C dans une étuve, des films transparents et lisses sont obtenus. Des portions carrées appelées "éprouvettes" de dimensions

(2 x 2 cm<sup>2</sup>) sont découpées d'épaisseur moyennes (100 µm ± 10 µm). Des séries de 10 films de masse voisines ont été formées pour chaque essai de migrations.

### **IV.4.Choix des liquides simulateurs d'aliments**

Pour les tests de migration, des solutions liquides ont été utilisées à la place des produits alimentaires réels, principalement pour surmonter les problèmes analytiques. Il s'agit de :

- Hexane: liquide simulateur des denrées grasses,
- Ethanol pur: liquide simulateur des corps gras

### **IV.5. Mode opératoire des essais de migration**

Pour chaque essai de migration, un film est immergé dans un volume de liquide simulateur contenu dans un flacon en verre à fermeture hermétique (10 films de masses voisines et 10 flacons) de telle sorte que le rapport massique (film / simulant) restera constant. Les essais ont porté sur une durée de 2 heures à 24 C° ,70C° et 40 C° et 10 jours à 4C°, 24 C° et 40C°. Les prélèvements ont été effectués toutes les 12 min pour les essais de 2 heures et toutes les 24 heures pour les essais de 10 jours. Chaque film prélevé du simulant est bien séché à l'étuve, pesé et analysé par la spectroscopie IRTF. Nous rappelons que les films sont pesés avant et après les tests de migration.

### **IV.6.Techniques expérimentales d'analyses utilisées :**

Plusieurs techniques instrumentales d'analyse ont été utilisées pour l'étude de la migration de l'additif vers les liquides simulateurs d'aliments. Il s'agit des spectroscopies dans UV-visible, l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la chromatographie en phase liquide

#### **IV.6.1. La spectroscopie UV-Visible:**

La spectroscopie UV-Visible a été appliquée aux liquides pour :

- i. La caractérisation de l'Irganox 1010 afin de connaître son maximum d'absorption,
- ii. L'étude cinétique de la migration de l'Irganox 1010

Le maximum d'absorption a été fixé par un balayage de la zone spectrale comprise entre [200, 400] nm suite à l'analyse d'une gamme de solutions étalons dont les concentrations sont données dans le tableau IV.2.

## **CHAPITRE I V : méthodologie expérimentale**

L'échantillon liquide est placé dans une cellule en Quartz de 1 cm d'épaisseur, la cellule de référence est remplie par le solvant (milieu simulateur). Ce procédé permet, en première approximation, de déterminer la présence éventuelle de l'antioxydant (Irganox 1010) dans les milieux simulateurs.

Cette technique nécessite la transparence de l'échantillon et ne permet pas la quantification en raison d'absorbances supérieures à 1 (valeur pour lesquelles la loi de Beer-Lambert ne s'applique plus).

Les courbes d'étalonnages sont tracées en représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de l'Irganox 1010. Pour cela des solutions étalons ont été préparées par dilutions à partir d'une solution mère contenant 0,044 g/L d'Irganox 1010 pour chaque milieu simulateur. Un spectrophotomètre de marque JENWAY model 6800UV /Vis piloté par un ordinateur a été utilisé.

**Tableau IV.2.** Concentrations des solutions étalons filles d'Irganox 1010 dans l'hexane et l'éthanol pur.

<b>Dénomination des solutions</b>	CM	CF1	CF3	CF2	CF4	CF5	CF6
<b>Concentration (g/L)</b>	0,044	0,033	0,011	0,022	0,0044	0 ,0022	0,00044

### **IV.6.2 .La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier a été appliquée pour:

- L'identification de l'irganox 1010, broyés avec du KBr spectroscopique.
- Identification du PLA utilisé sous forme de films avec et sans additif.
- Etudier la cinétique de la migration de l'irganox 1010 à partir des films analysés avant et après les essais de migration.

L'appareil utilisé est de marque JASCO de type FTIR 4100 piloté par un ordinateur. Le traitement des spectres infrarouge est effectué grâce à un logiciel IR solution qui permet une exploitation complète des spectres.

Les conditions opératoires sont telles que:

- Résolution: 2 cm<sup>-1</sup>

- Nombre de scans: 10
- Domaine de fréquence: 400-4000  $\text{cm}^{-1}$

### **IV.6.3.La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) :**

La HPLC (appareil est de marque Perkin Elmer série 225) a été appliquée pour caractériser l'antioxydant Irganox 1010 et suivre sa cinétique de migration dans le cas où la spectroscopie UV-visible n'a pas détecté les traces d'Irganox 1010 ayant migré dans les milieux liquides.

Les conditions opératoires sont telles que:

- colonne C18
- Phase mobile Acétonitrile
- Débit: 1 ml/mn.
- Longueur d'onde 224nm.
- Volume d'injection 25 $\mu\text{l}$ .

## **Chapitre V Résultats et discussion**

### **V.1. Introduction**

Le phénomène de diffusion de l'Irganox 1010 présent dans les films en PLA au contact de l'éthanol et l'hexane a été suivi :

- a. Dans les films par une étude :
  - gravimétrique basée sur la pesée des films avant et après les essais de migration et l'évolution de la perte de masse des films plastiques au cours du temps.
  - spectroscopie IRTF : la régression au cours du temps des bandes caractéristiques de l'additif dans les spectres des films utilisés dans les tests de migration.
  
- b. Dans les liquides par :
  - La spectroscopie UV-visible en observant l'apparition des bandes caractéristiques de l'antioxydant utilisé dans les spectres des échantillons liquides mis au contact des films en PLA.
  - La HPLC dans le cas où la précédente technique n'a pas permis de détecter la présence de l'additif dans les liquides considérés.

### **V.2. 1. Caractérisation de l'Irganox 1010 et du PLA par la spectroscopie IRTF**

Les spectres de l'Irganox 1010 et des films en PLA avec et sans additif enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont illustrés par la figure V.1-V.2, respectivement. Le spectre de l'Irganox 1010 met en évidence des groupements fonctionnels tels que OH phénolique à 3629  $\text{cm}^{-1}$ , C-O à 1489  $\text{cm}^{-1}$  et C-H aromatique à 854  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, on observe une bande C=O à 1740  $\text{cm}^{-1}$  commune au PLA et l'Irganox 1010 conformément à leurs structures chimiques [37,38,39]. On observe également la présence d'une bande assez large à 3462  $\text{cm}^{-1}$  qui serait associée au groupement OH de l'eau absorbée par l'additif au cours de sa conservation. Un chauffage adéquat du composé en atmosphère inerte (absence d'oxygène) devrait éliminer cette fraction aqueuse.

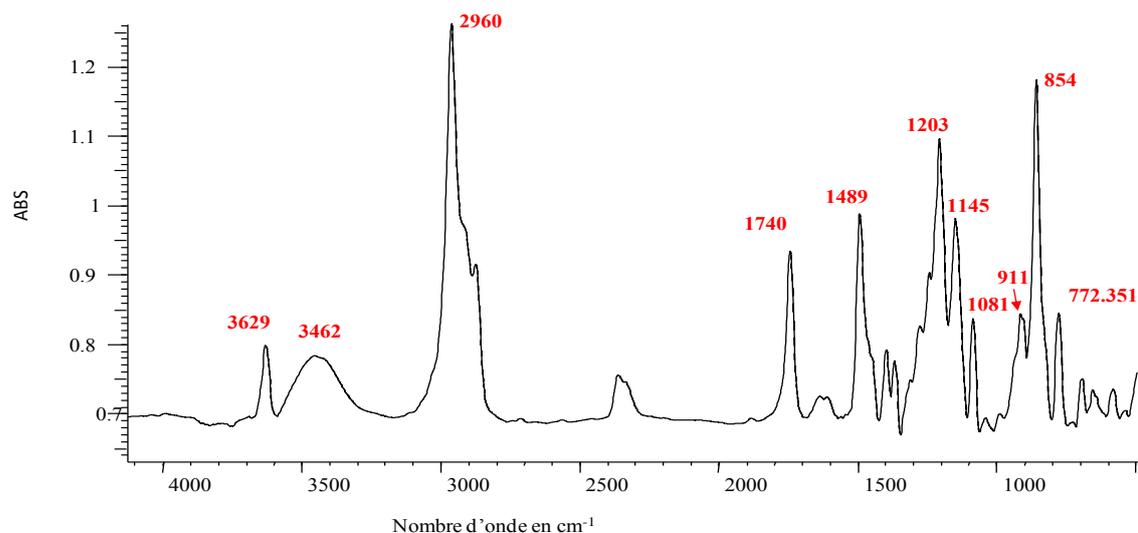


Figure V.1. Spectre IRTF de l' Irganox 1010.

Dans le cas du PLA, les spectres des films (F) avec et sans additif (F<sub>0</sub>) montrent la présence des bandes OH acide dans la zone comprise entre 3500 et 3700 cm<sup>-1</sup>. Les fonctions acides C= O et C-O sont marqués par la bande large entre 1700 et 1800 cm<sup>-1</sup> et 1456 cm<sup>-1</sup>, respectivement.

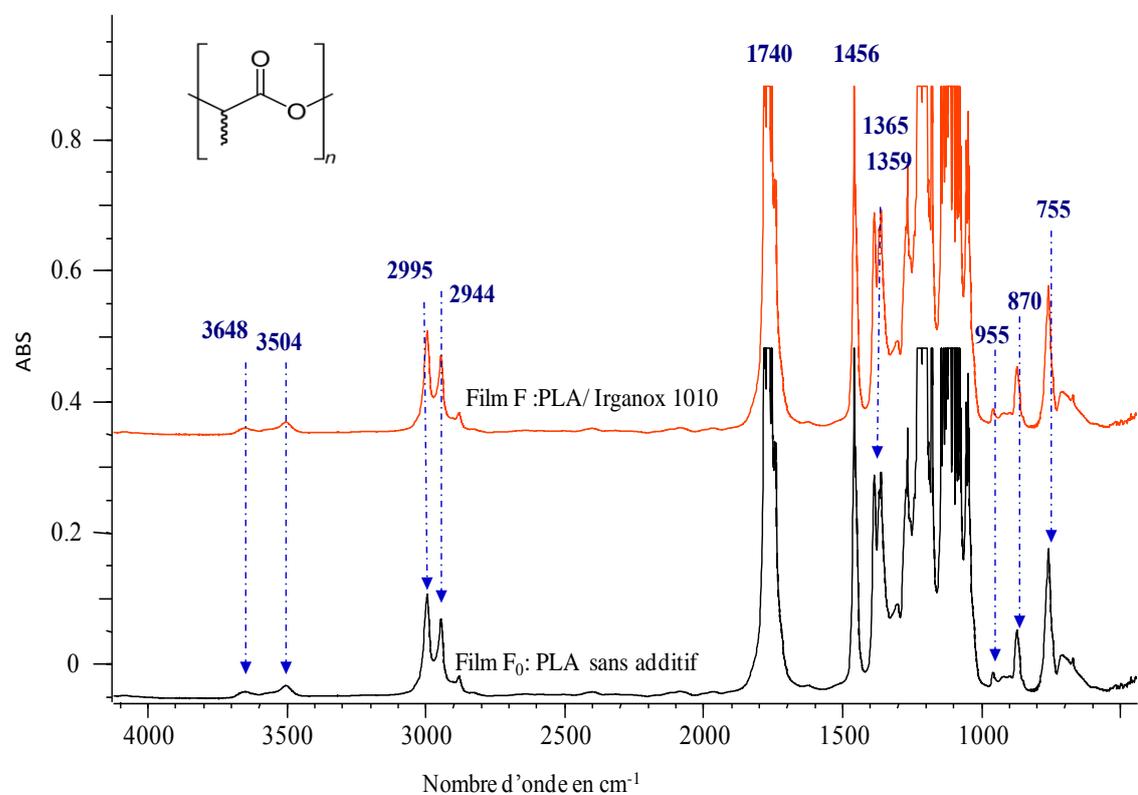


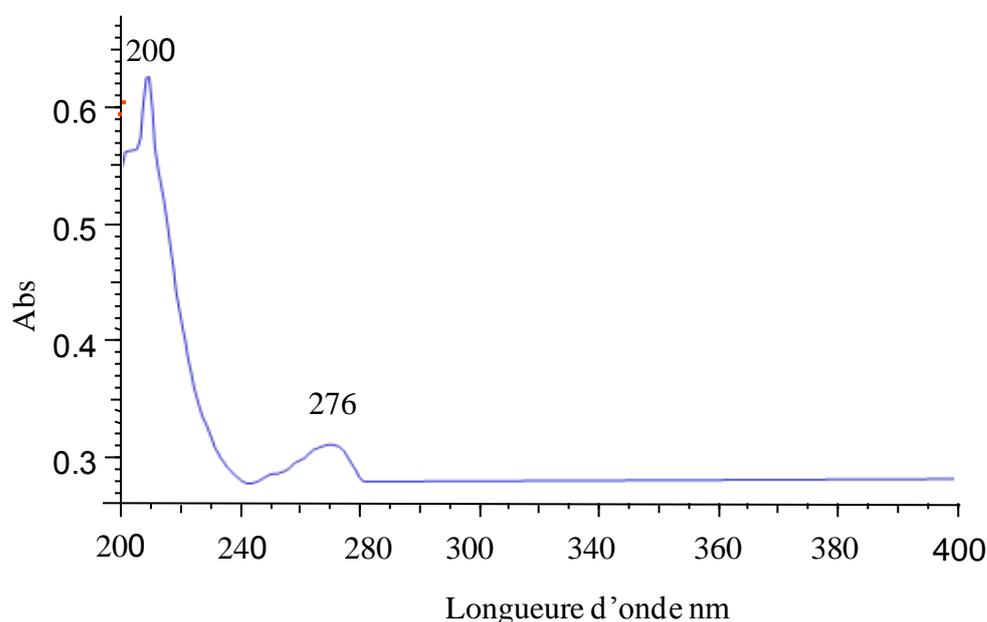
Figure V.2. Spectres IRTF des films F<sub>0</sub> et F .

Quant à la bande  $755\text{ cm}^{-1}$ , elle attribuée au chloroforme résiduel restant dans les films après séchage. Nous rappelons que le chloroforme a été utilisé dans la préparation des films en PLA.

Il faut signaler que l'additif et le PLA présentent des bandes communes dans la majeure partie des spectres correspondant, de ce fait il est serait impossible d'identifier et de remarquer la présence de l'Irganox 1010 dans le spectre des films F.

### **V.2. 2. Caractérisation de l'Irganox 1010 par la spectroscopie UV-Visible.**

L'additif a été dissout séparément dans deux solvants (hexane et éthanol) à différentes concentrations pour la gamme d'étalonnage (annexe A1 et annexe A2). Les solutions ont été analysées par un balayage de zone spectrale entre 200 et 400 nm. Les spectres enregistrés montrent deux bandes d'absorption à 220 et 276 nm (figure V.3). Il est important de mentionner qu'une bonne linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration de la gamme d'étalonnage à été obtenue aux deux longueurs d'onde.

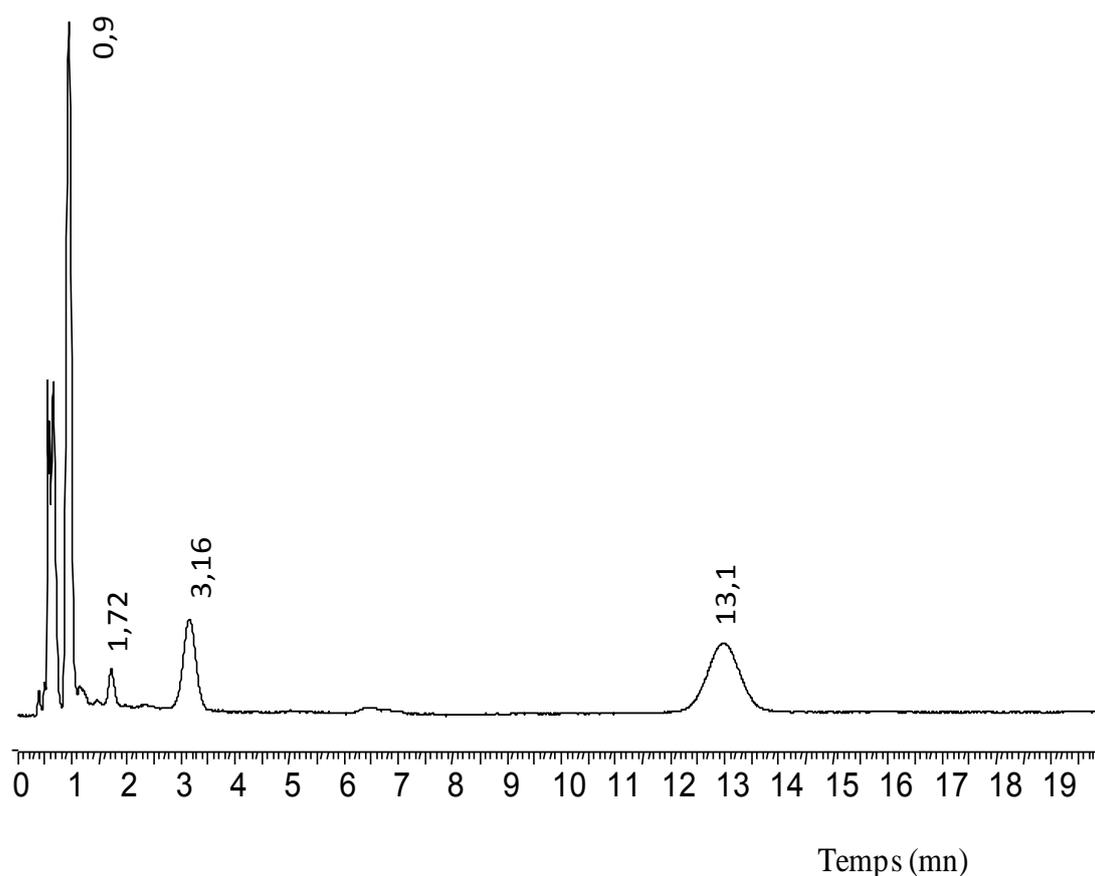


**Figure V.3.** Spectre UV de l'Irganox 1010.

### **V.2. 3. Caractérisation de l'Irganox 1010 par la HPLC.**

Des mélanges éthanol/ Irganox 1010 ont été analysés par la HPLC à différentes concentrations (gamme d'étalonnage Annexe A3). Les chromatogrammes enregistrés

mettent en évidence plusieurs pics dont l'aire est proportionnelle à la concentration de l'Irganox 1010, ce qui signifie que le composé n'est pas pur. Toutefois, les pics caractéristiques qui seront considérés correspondent à des temps de rétention  $tr_1$  de 3,16mn et  $tr_2$  de 13 mn. La figure V.4 illustre à titre d'exemple le chromatogramme d'une solution la plus concentrée 0.020 g/L.



**Figure V.4.** Chromatogramme de l'Irganox 1010 dans l'éthanol 0.020 g/L.

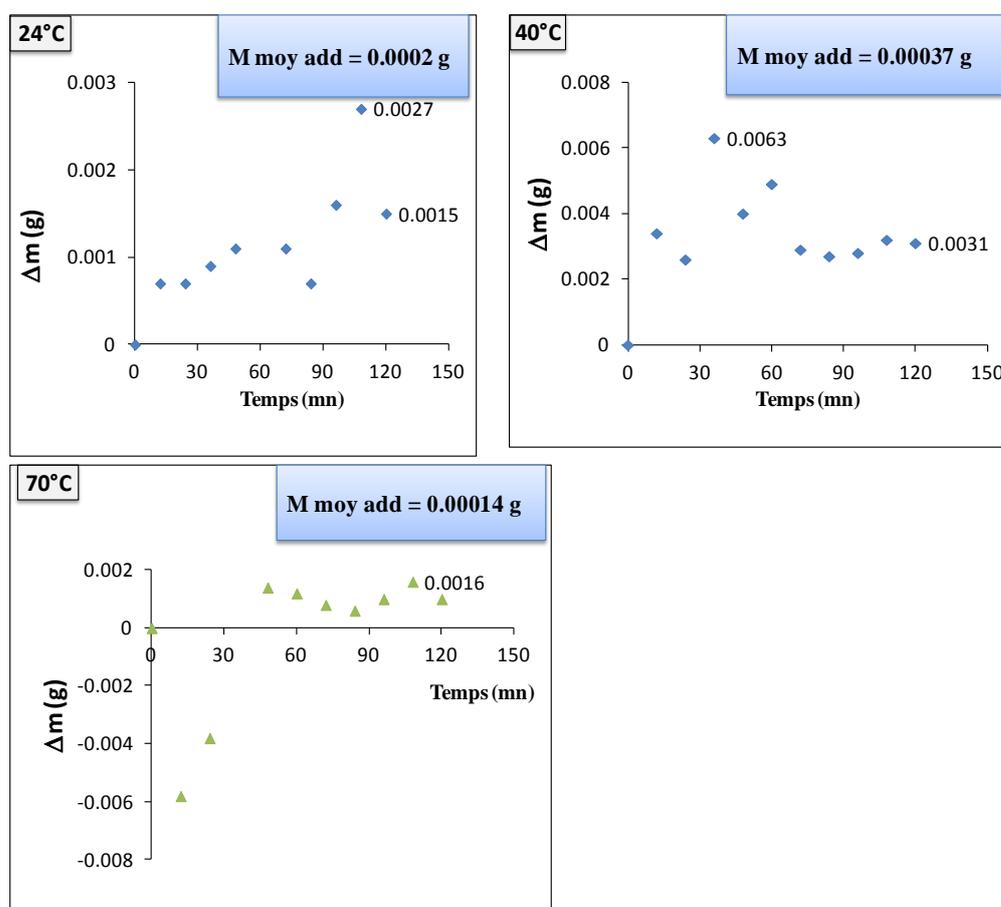
### **V.3. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'hexane et l'éthanol par gravimétrie**

Les films utilisés dans les tests de migration ont été séchés ensuite pesés avant et après les essais. La variation de la masse des films peut se traduire par :

- Une perte de masse synonyme d'un transfert de l'additif du film vers le milieu liquide.
- Un gain de masse suite à la diffusion du liquide dans le film.

### V.3.1. Cas des essais réalisés dans l'éthanol

Les pesées des films avant et après les tests de migration a permis d'obtenir les résultats représentés par la figure V.5. Ainsi, nous avons remarqué une perte de masse des films dans le cas des essais réalisés aux trois températures (24°C, 40°C et 70°C). Nous avons enregistré également un gain de masse à 70°C. Pour chaque situation étudiée nous avons mentionné sur la figure la masse moyenne de l'Irganox 1010 présente dans les films.



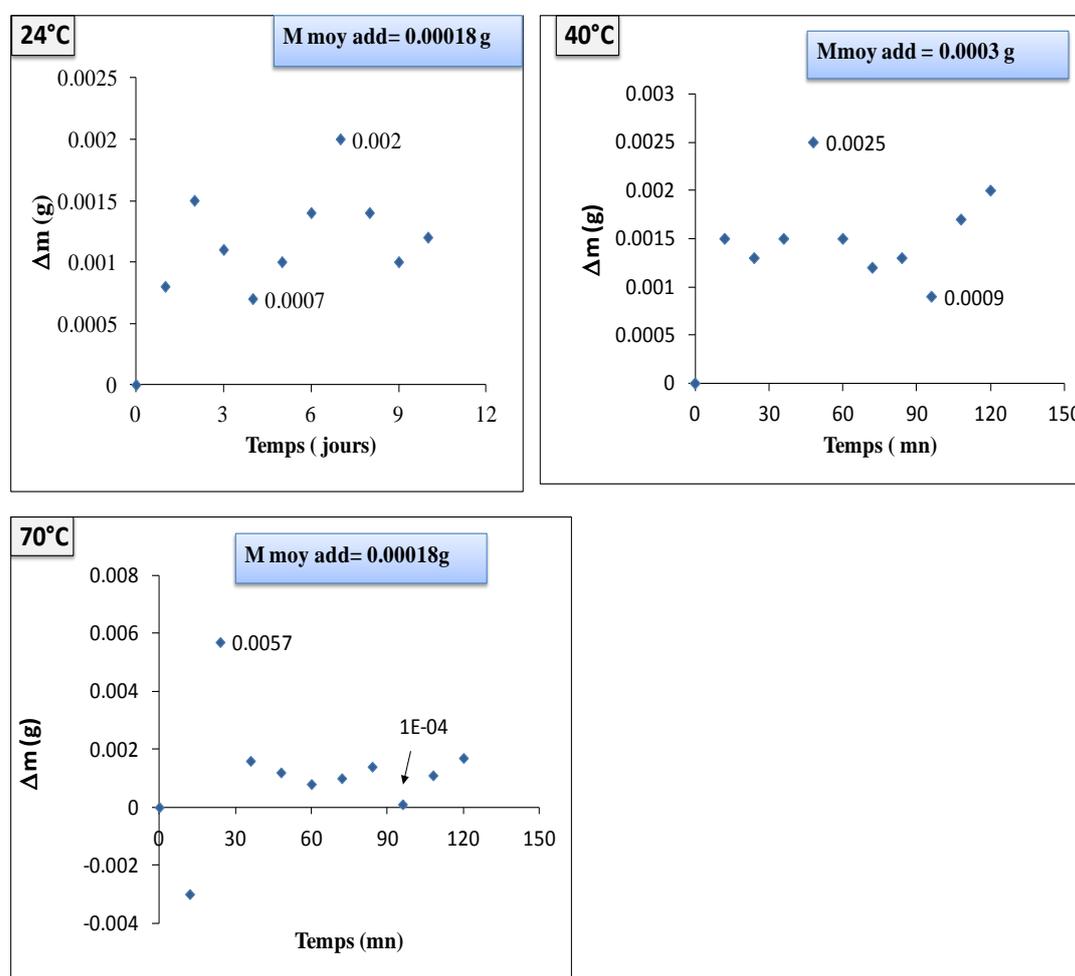
**Figure V.5.** Variation de la masse des films au cours des tests de migration dans l'éthanol.

De ce fait, nous avons observé que les plus petites masses perdues pour l'ensemble des films utilisés sont 10 fois plus élevées que celles de l'additif utilisées. Ce résultat serait associé à une migration globale (additif et solvant résiduel: chloroforme non éliminé au cours du premier séchage des films avant leur immersion dans les

stimulants liquides. Quant au gain de masse rencontré à 70°C, c'est la diffusion de l'éthanol dans les films qui en est la cause et qui est accéléré par l'augmentation de la température. Cette hypothèse pourrait être confirmée par la spectroscopie IRTF dans zone d'absorbance des OH alcool.

### V.3.2. Cas des essais réalisés dans l'hexane

Comme précédemment nous avons noté une perte de masse des films en PLA mis au contact de l'hexane (figure V.6). Toutefois, les masses perdues restent dans tous les cas considérés plus élevées à celles de l'Irganox présent dans les films utilisés pour les tests de migration.



**Figure V.6.** Variation de la masse des films au cours des tests de migration dans l'hexane.

En conclusion, l'étude gravimétrique n'a pas permis de se prononcer sur l'influence de la température et de la nature du simulant liquide sur la migration.

#### V.4. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'hexane et l'éthanol par la spectroscopie IRTF.

Des tests de migration ont été effectués pendant 10 jours à (4°C, 40°C) et 2 heures 70°C dans l'éthanol et l'hexane Les films utilisés ont été séchés puis analysés par la spectroscopie IRTF avant et après les essais de migration. Les modifications spectrales vont nous renseigner sur une éventuelle perte d'additif. Celle-ci se traduirait par une diminution de la bande OH au cours du temps. Par ailleurs, la diffusion des simulants liquides dans les films en PLA sera marquée par l'augmentation de l'ensemble des bandes d'absorption.

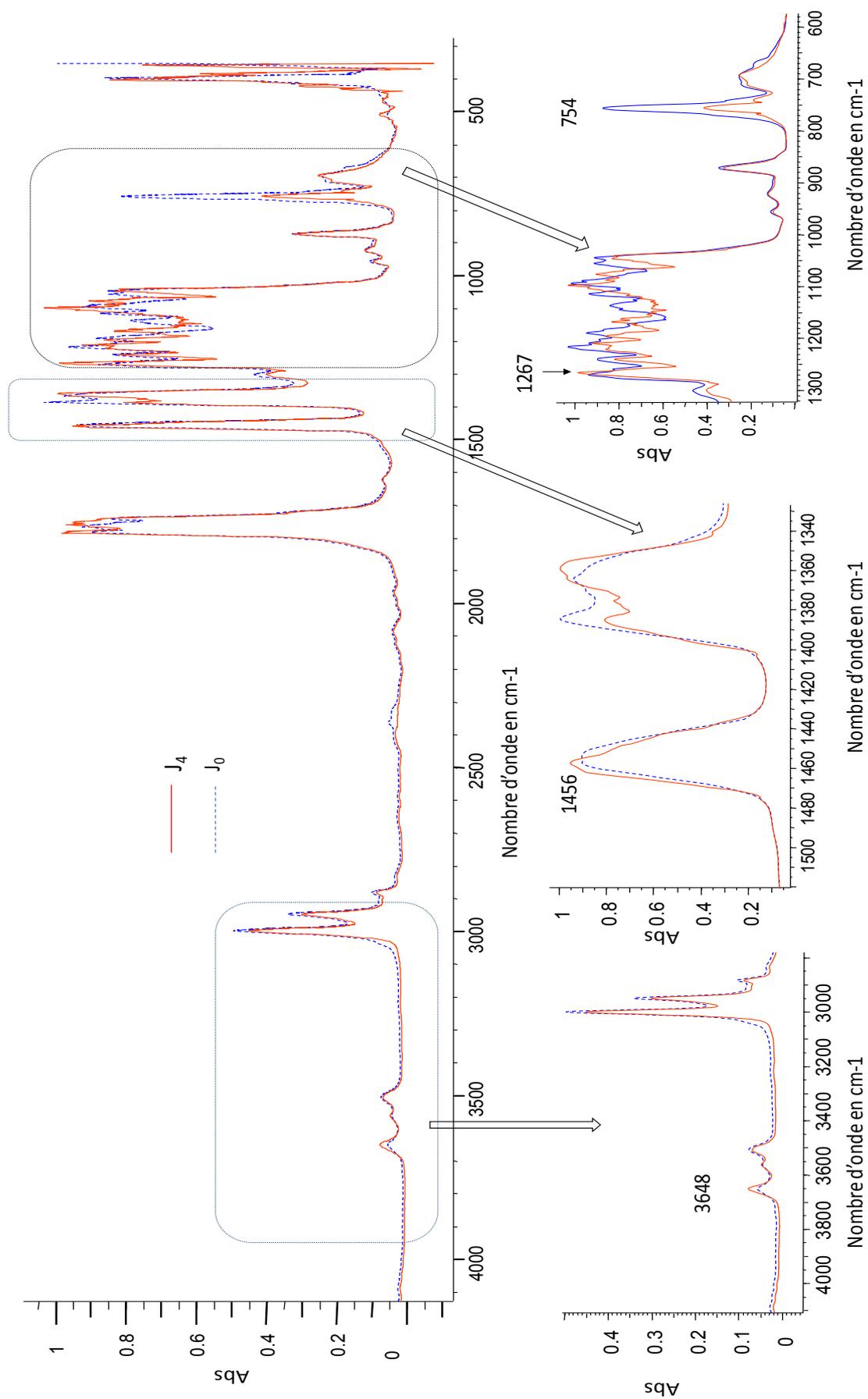
##### V.4.1. Cas des tests réalisés dans l'éthanol

L'analyse des spectres enregistrés avant et après les tests de migration nous a permis de tirer des informations assez discrètes à propos de la migration de l'Irganox 1010. En effet, comme il a été mentionné dans le paragraphe (§V.2. 1), les bandes du PLA et de l'Irganox 1010 chevauchent, ce qui ne permet pas d'observer la régression des bandes caractéristiques de l'additif. A cet effet, nous avons essayé de sélectionner quelques bandes (tableaux V.1-2-3) dont nous avons suivi l'évolution. Nous avons illustrés par les figures V.7, 8 les spectres de quelques échantillons.

**Tableau V.1.** Evolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF des films en PLA mis au contact de l'éthanol à 4°C et 40°C.

Maxima d'absorption cm-1	% de migration à 4°C		% de migration à 40°C	
	2 jours	5 jours	2 jours	5 jours
754	57.88	48.71	42.88	31.79
869	-19.90	-12.31	3.23	-21.43
956	-20.53	-3.46	7.93	-14.06
1267	1.19	8.33	6.91	-11.66
1456	-1.26	-24.73	-30.62	-11.21
3507	-20.35	-21.11	14.02	-10.34
3648	-65.47	-70.18	-87.30	-119.06

Aussi, nous avons remarqué une régression considérable de la bande 754 cm<sup>-1</sup> commune au PLA et au chloroforme [Annexe A4]. Le solvant a été utilisé pour la préparation des films, sa présence à l'état résiduel dans ces derniers serait due à leur court séchage avant les tests de migration.



**Figure V.7.** Spectres IRTF d'un film en PLA/ Irganox 1010 mis au contact de l'éthanol pendant 2 jours à 4°C.

Au bout de 5 jours la diminution de la bande  $754\text{ cm}^{-1}$  est de l'ordre de 48.71 %, 31.79 % (à  $4^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ ) et de 24.55% au bout de 96 mn à  $70^{\circ}\text{C}$ , respectivement (tableaux V. 2,3). Cette régression serait liée en premier lieu à la migration du chloroforme ( $\text{HCCl}_3$ ; poids moléculaire :  $119.38\text{g/mol}$ ) puis à celle des constituants des films utilisés, notamment, l'Irganox 1010 qui est plus lourd (poids moléculaire :  $1177, 63\text{g/mol}$ ). La migration de l'antioxydant pourrait être attribuée à la régression de la bande  $1267\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, nous avons remarqué une augmentation des autres bandes d'absorption, notamment, la bande OH à  $3648\text{ cm}^{-1}$  commune à l'éthanol, PLA et l'Irganox 1010 qui est un polyphénol. Cette progression est liée à la diffusion du solvant dans les films (figure V.8).

**Tableau V.2.** Evolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF des films en PLA mis au contact de l'éthanol à  $70^{\circ}\text{C}$ .

Maxima d'absorption $\text{cm}^{-1}$	% de migration à $70^{\circ}\text{C}$	
	24 mn	96 mn
754	50.13	24.55
869	-6.74	2.247
919	-23.93	19.57
956	8.55	25.93
1267	29.36	29.04
1456	-10.40	-32.91
3507	-6.15	17.14
3562	-116.21	-263.15
3648	-100.85	-417.18

Nous tenons à signaler que les % représentent les taux d'évolutions de l'aire des bandes d'absorption dans les spectres IRTF des films en PLA considérés. Aussi, les valeurs négatives correspondent à une augmentation de l'aire suite à la diffusion du liquide dans les films. Les % positifs sont en rapport avec une régression de l'aire des bandes d'absorption (perte d'additif) (Annexe A4).

Comme il est mentionné dans la littérature [33], le phénomène de migration est déclenché par un gradient de concentration dans les milieux étudiés. De ce fait, on assiste à la diffusion des simulant liquides mis au contact des films plastiques d'une part. D'autre part, les constituants des films (additifs et adjuvants) de bas poids moléculaire migrent rapidement et en grande quantité dans les liquides. La migration est accélérée par l'augmentation de la température et la teneur en matière grasse des aliments conditionnés dans les emballages plastiques.

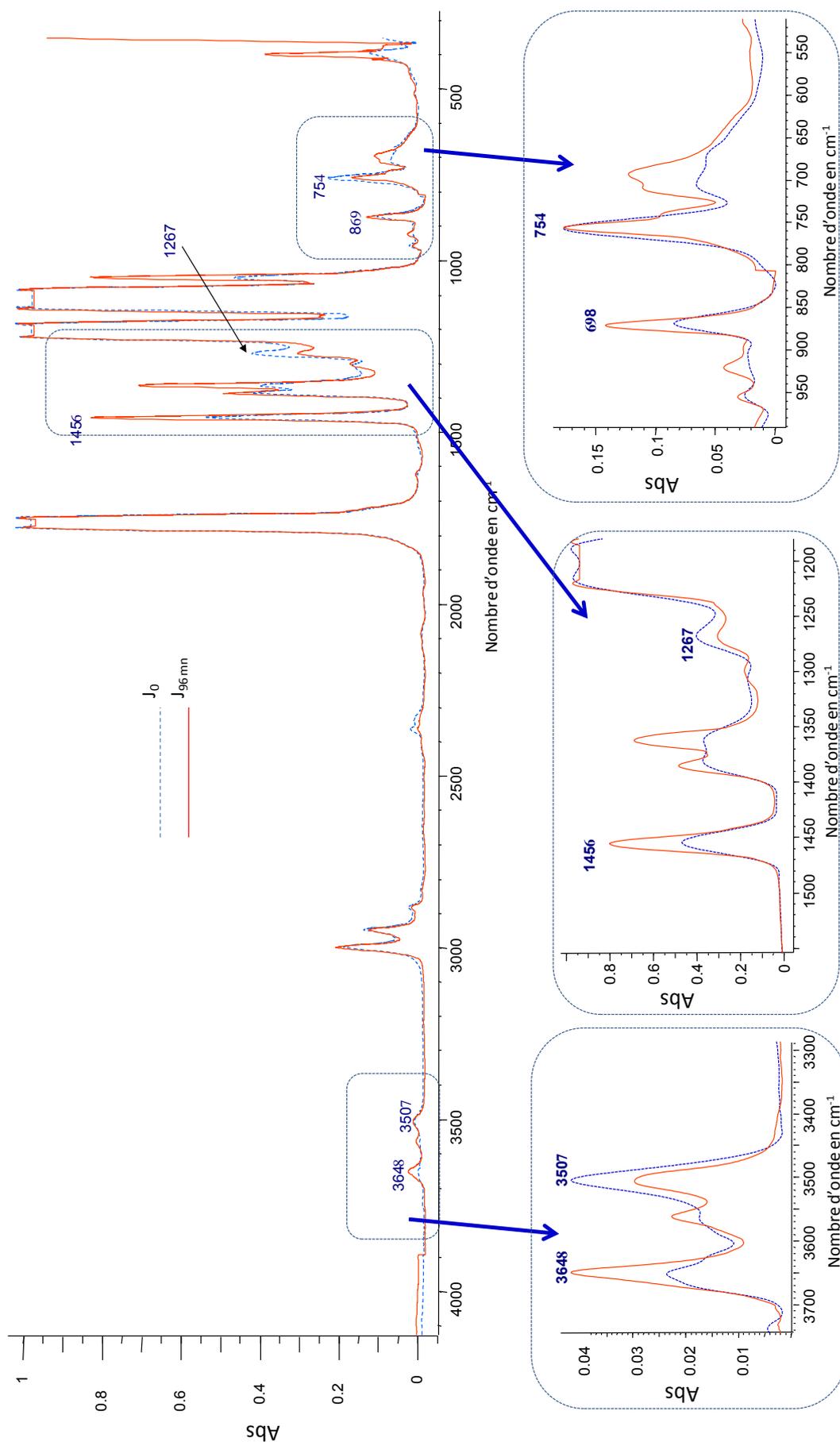


Figure V.8 .Spectres IRTF d'un film en PLA/ Irganox 1010 mis au contact de l'éthanol pendant 2 h à 70°C.

La migration de l'antioxydant pourrait être associée à la régression de sa bande caractéristique  $1203\text{ cm}^{-1}$  qui n'apparaît pas mais qui chevaucherait  $1267\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des films étudiés. L'évaluation des masses de l'additif perdues pour les cas cités est représentée dans le tableau V.3 Les valeurs estimées restent inférieures à la LMS fixée par la législation à  $60\text{ mg/kg}$  de d'aliment gras (ou son simulant). Toutefois, les résultats obtenus montrent l'effet de la température sur la migration. En effet, la migration la plus faible correspond  $4^{\circ}\text{C}$  et cela conformément aux données de la littérature [27,32,33,41].

**Tableau V.3.** Valeurs des quantités d'Irganox 1001 migrées dans l'éthanol estimées par la spectroscopie IRTF à  $1267\text{ cm}^{-1}$ .

MS (mg/kg)				
4°C		40°C	70°C	
2 jours	5 jours	5 jours	24 mn	96 mn
1.01	7.05	13,25	12,66	14,99

#### V.4.2. Cas des tests réalisés dans l'hexane

Des tests de migration ont été effectués dans l'hexane à  $4^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ . L'étude des spectres IRTF enregistrés a permis de noter hormis la bande  $3560\text{cm}^{-1}$ , une diminution de l'aire de l'ensemble des bandes citées dans le tableau V.4 et illustrés par la figure V.9.

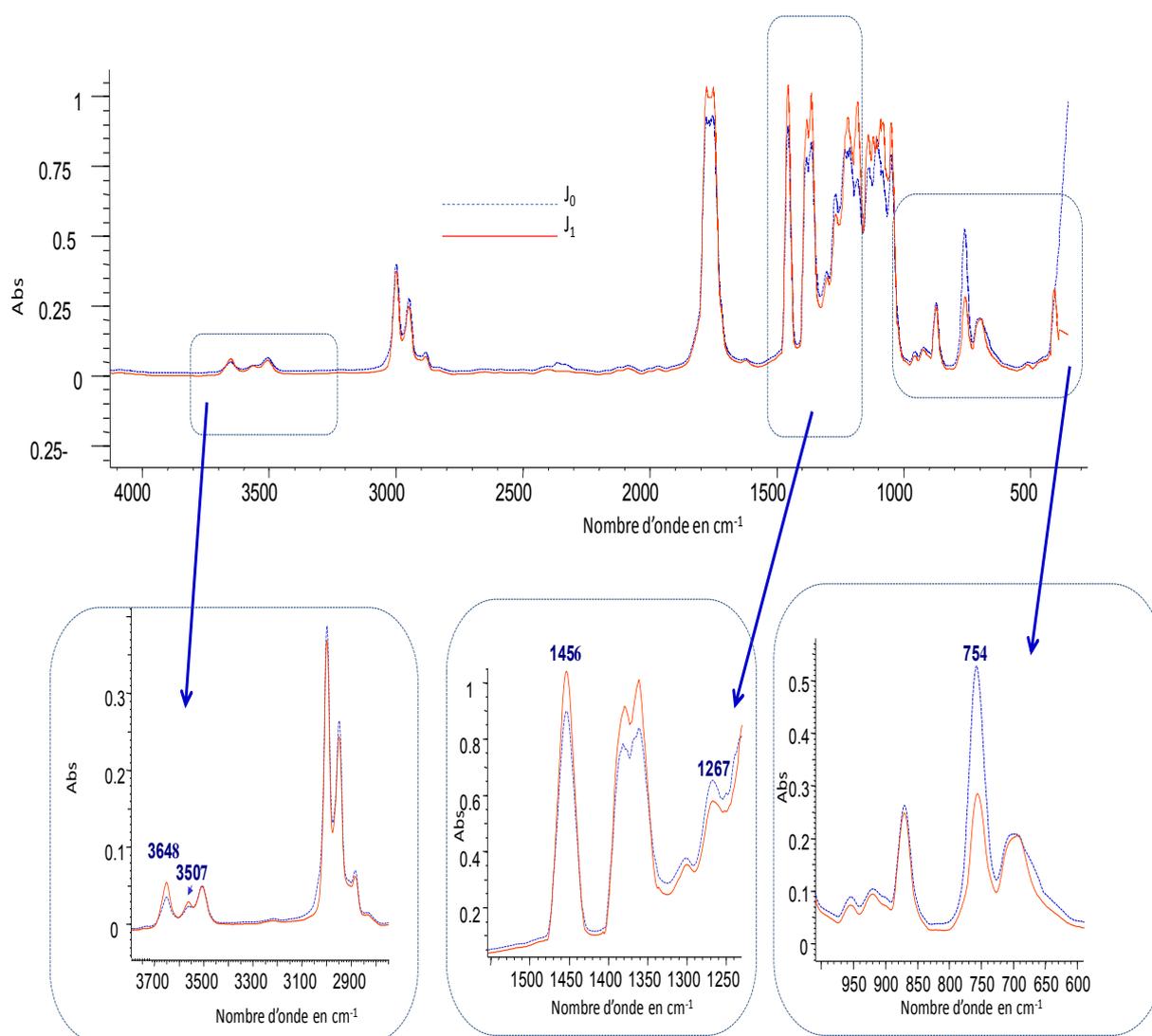
**Tableau V.4.** Valeurs des quantités d'Irganox 1001 migrées dans l'hexane estimées par la spectroscopie IRTF à  $1267\text{ cm}^{-1}$ .

Maxima d'absorption $\text{cm}^{-1}$	% de migration à $4^{\circ}\text{C}$	% de migration à $40^{\circ}\text{C}$
	1 jour	1 jour
755	46.77	40.94
870	7.022	3.07
955	16.49	5.54
1267	0.385	11.26
1452	15.92	8.014
3505	20.67	-6.27
3649	6.28	-40.67

Par ailleurs, nous avons calculé les masses d'Irganox 1010 ayant migré dans l'hexane en admettant que la régression de la bande  $1267\text{ cm}^{-1}$  serait lié à la migration de l'antioxydant. Le tableau V.5 donne une idée sur les valeurs trouvées qui demeure inférieur à la LMS.

**Tableau V.5.** Valeurs des quantités d'Irganox 1010 migrées dans l'hexane estimées par la spectroscopie IRTF à  $1267\text{ cm}^{-1}$ .

	4°C	40°C
	1 jour	1 jour
MS (mg/kg)	8.47	9.8



**Figure V.9.** Spectres IRTF d'un film en PLA/ Irganox 1010 mis au contact de l'hexane pendant 1h à 40°C.

### V.5. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'hexane et l'éthanol par la spectroscopie UV-visible et la HPLC.

L'ensemble des échantillons liquides mis au contact des films en PLA aux deux températures 40°C et 70°C a été analysé à 276 nm. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures V.10, 11.

#### V.5.1. Etude par la spectroscopie UV-visible

##### ✓ dans le cas de l'éthanol :

à 40°C les taux de migration exprimé en % augmentent avec la durée de contact pour atteindre les 45 % à la fin de l'essai qui s'est effectué au bout de 8 jours (figure V.10). La quantité migrante d'Irganox 1010 désignée par migration spécifique **MS** est de l'ordre de 52 mg/ kg de simulant d'aliment gras(figure V.11), elle est relativement proche de la limite de migration spécifique LMS du composé fixée par la réglementation à 60 mg/ kg d'aliment [37].

- au bout de 1 heures à 70°C, on a noté que 70 % de la quantité d'additif présente initialement dans le film migre dans l'éthanol(figure V.10). La MS correspondante est de 30 mg/kg de simulant d'aliment gras(figure V.11).

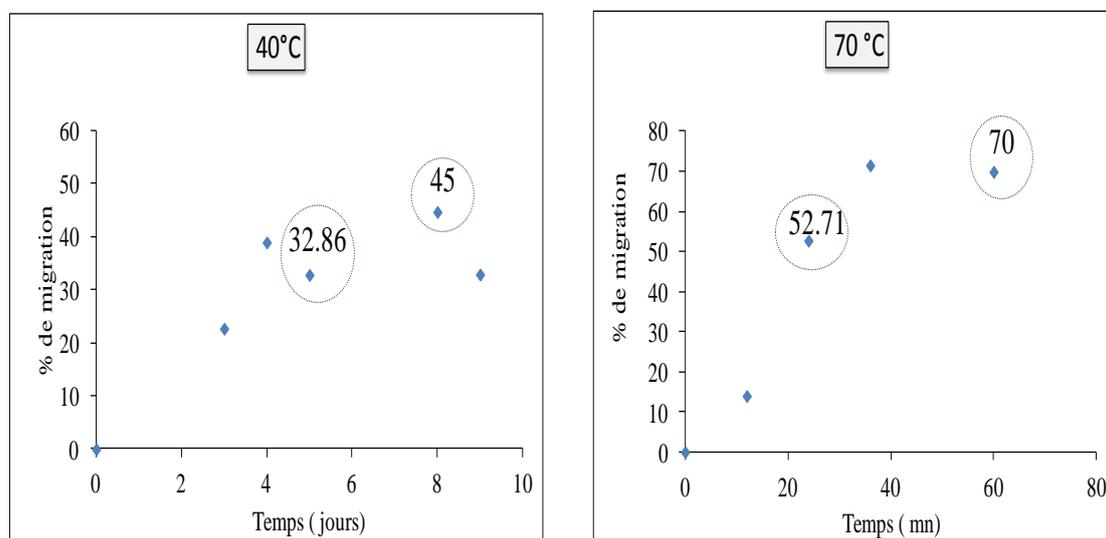
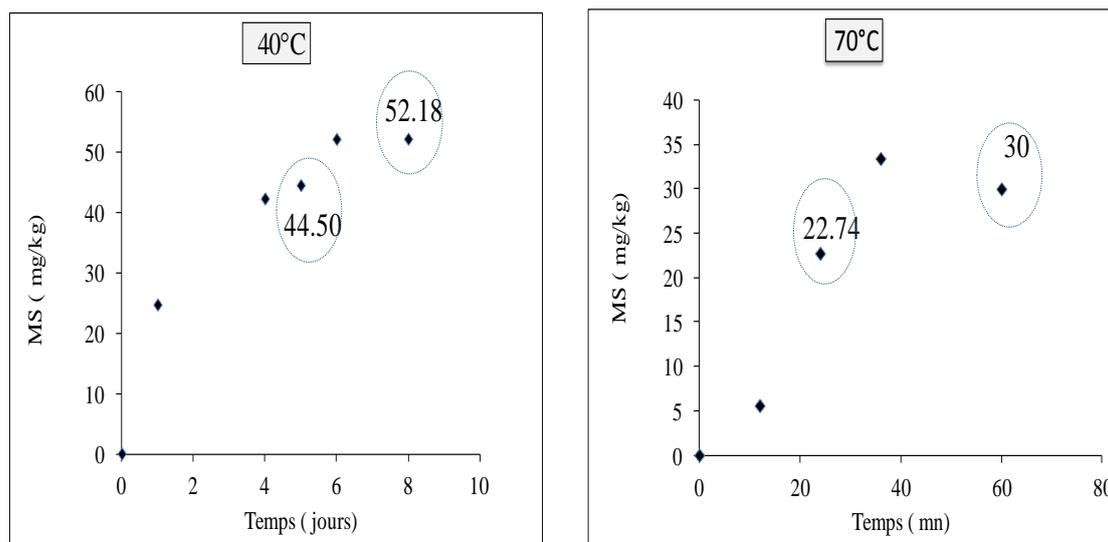


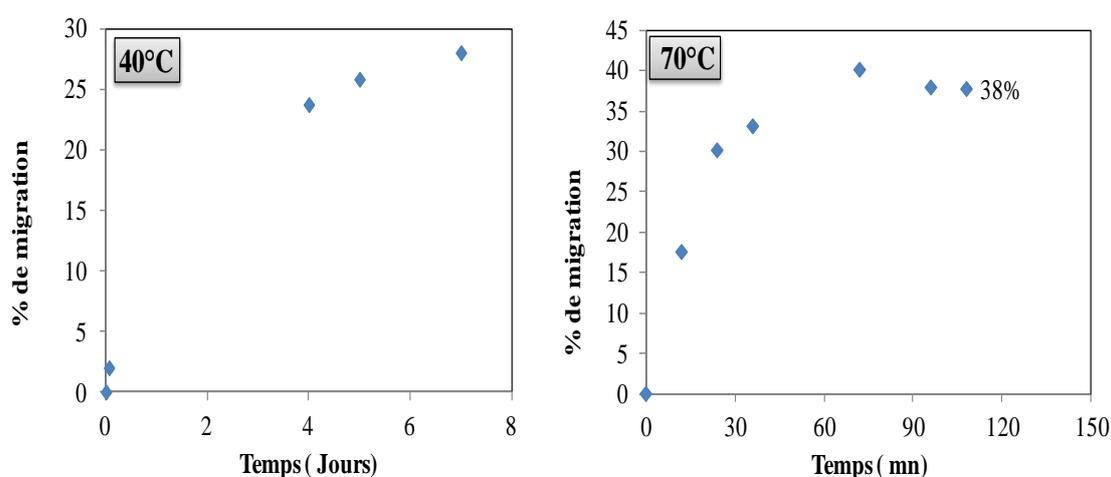
Figure V.10. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol.



**Figure V.11.** Valeurs des MS de l'Irganox 1010 obtenues dans l'éthanol pendant 10 jours à 40°C et 2 heures à 70°C.

✓ **Dans le cas de l'hexane:**

Les résultats obtenus (figure V.12) au bout de 10 jours à 40°C et 2 heures à 70°C montrent que les taux de migration respectifs sont de 28% et 38%. Ce qui met en évidence l'influence de la température sur le phénomène de diffusion conformément à la littérature. En effet, l'augmentation de la température accélère la mobilité des espèces migrantes [27,33, 40]. Les MS correspondant à ces deux situations sont de 26 mg/kg et 22 mg/kg de simulant d'aliment gras, ces deux quantités restent plus faibles que la LMS.



**Figure V.12.** % de migration de l'Irganox 1010 dans l'hexane.

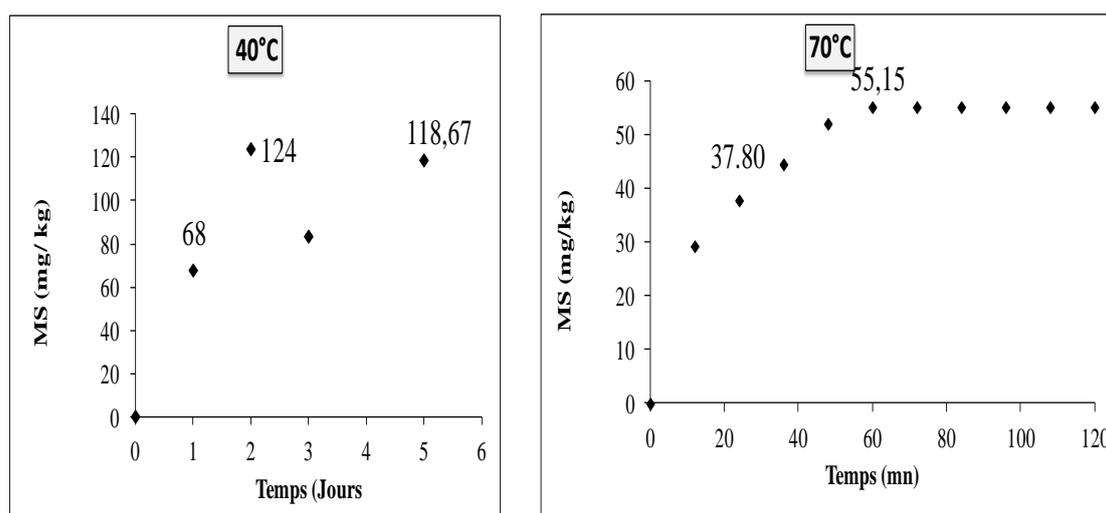
Afin d'observer l'influence de la température et la nature des simulant alimentaires, nous avons regroupé dans le tableau V.6 les résultats obtenus à la fin des essais réalisés dans l'éthanol montrant que la quantité migrée MS obtenues au bout de 2 heures à 70°C représente approximativement le 1/3 de celle obtenue au bout de 10 jours à 40°C. Ce qui met bien l'effet de la température et ce la conformément aux données de la littérature.

**Tableau V.6.** Valeurs des MS de l'Irganox 1010 dans l'éthanol et l'hexane obtenues pendant 10 jours à 40°C et 2 heures à 70°C.

Températures	40°C	70°C
MS Ethanol ( mg/ kg)	52	18,52
MS Hexane ( mg/ kg)	26	22

### V.5.2. Etude de la migration de l'Irganox 1010 la HPLC

La chromatographie en phase liquide a été appliquée aux échantillons liquides de quelques tests de migration effectués dans l'éthanol pendant 10 jours à 40°C et 2 heures à 70°C. L'évolution des migrations spécifiques MS obtenues sont illustrées par la figure V.13.



**Figure V.13.** Quantités d'Irganox 1010 (mg/kg) ayant migré dans l'éthanol à 40°C et 70°C déterminées par la HPLC.

Les valeurs des MS trouvées par la HPLC à la fin des essais sont comparées à celles trouvées par les spectroscopies (tableau V.7). Nous remarquons que la spectroscopie IRTF donne les plus faibles quantités (à 40°C et 70°C), ceci est associé à la diffusion de l'éthanol qui persiste dans les films après séchage. De ce fait un effet de masquage de la réelle migration apparait dans ces conditions. La HPLC a donné les MS les plus élevées.

**Tableau V.7.** Valeurs des quantités MS d'Irganox 1001 migrées dans l'éthanol estimées par la spectroscopie IRTF à 1267 cm<sup>-1</sup> et la HPLC.

MS (mg/Kg)					
5 jours 40°C			24 mn à 70°C		
UV-Visible 276 nm	IRTF 1267 cm <sup>-1</sup>	HPLC	UV-Visible 276 nm	IRTF 1267 cm <sup>-1</sup>	HPLC
44,5	13,25	118,67	22,74	12,66	37,80

## Liste des abréviations

<b>AFSSA :</b>	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
<b>C :</b>	Concentration
<b>CEE :</b>	Communauté Economique Européenne
<b>CPDA :</b>	Centre de Préparation au Diplôme d'Etat d'Audioprothésiste
<b>CSAH :</b>	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
<b>D :</b>	Coefficient de diffusion
<b>DJA :</b>	La dose journalière admise
<b>EVOH :</b>	Copolymère d'éthylène vinylique
<b>FDA :</b>	Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux
<b>FFS:</b>	Systèmes de type Forme
<b>HPLC :</b>	Chromatographie liquide à haute performance
<b>IRTF :</b>	Infrarouge a transformée de Fourier
<b>LMS :</b>	Limite de migration spécifique
<b>MS :</b>	Migration spécifique
<b>PAN :</b>	Polyacrylonitrile
<b>PE :</b>	polyoléfines
<b>PEHD :</b>	Polyéthylène haute densité
<b>PET :</b>	Polyéthylènetéréphtalate
<b>PLA:</b>	Poly Acide Lactique
<b>PP :</b>	Polypropylène
<b>PS :</b>	Polystyrènes
<b>PVC :</b>	Chlorure de polyvinyle
<b>PVDC :</b>	Chlorure de polyvinylidène
<b>UV :</b>	Ultra violet
<b>Vis :</b>	Visible

### **Introduction générale**

Le marché de l'emballage demande depuis quelques années ce qui pourrait être proposé en matière de polymère biodégradable et de ressource renouvelable.

Pour des raisons écologiques, les plastiques prennent la voix des déchets. Ils doivent être éliminés pour ne pas encombrer l'environnement. Aussi, des procédés de recyclages, sont envisagés (Collecte et tri sélectifs, Régénération, Procédés de traitement avec décontamination, Transformation). Cependant, le coût de ces procédés est assez onéreux. C'est la raison pour laquelle, il est important d'utiliser un matériau biodégradable dans le domaine du conditionnement.

Le PLA, est un biopolymère, biodégradable. Il pourrait compléter l'offre des polymères fossile tels que le PS, le PP et le PE.

Les emballages protègent les produits au cours de leur transport, permettent leur conservation et sont un support à la fois marketing et pour les informations au consommateur. Les matériaux plastiques sont ceux qui ont connu la plus grande diversification et le plus grand nombre de développement [1]. Or, ils contiennent de nombreux additifs de faible masse moléculaire dans leur formulation et présentent par conséquent des risques d'interaction avec les aliments qu'ils contiennent, en libérant dans ceux-ci une partie de leurs additifs ou auxiliaires de fabrication [1].

Alors que jusque dans les années 60 on estimait que ces substances ne quittaient pas les emballages, la contamination des aliments a été mise en évidence par plusieurs études [2,3] et les taux de contaminants (solvants, additifs, produits de dégradation et monomères) migrant des polymères dans des aliments ont été étudiés [4].

Les risques associés à cette contamination sont encore mal connus et l'exposition des consommateurs ne cesse d'augmenter du fait de l'évolution des habitudes de consommation (nomadisme, portions individuelles, etc.).

C'est dans ce cadre que nous avons réalisé notre travail expérimental qui consiste à vérifier à partir des films en acide poly lactique PLA préparés au laboratoire, la migration d'un antioxydant phénolique connu sous le nom Irganox 1010 vers quelques milieux liquides simulateurs d'aliments. Il s'agit de l'éthanol pur et l'hexane qui simulent les aliments gras.

Des tests de la migration ont été réalisés pendant 2 heures et 10 jours à différentes températures (4°C, 24°C, 40°C, 70°C).

## **INTRODUCTION GENERALE**

---

Le phénomène de migration a été suivi par plusieurs techniques d'analyses telle que la spectroscopie dans l'infra rouge à transformée de Fourier appliquée aux films, la spectroscopie dans l'ultra violet et la chromatographie liquide à haute performance utilisées pour les échantillons liquides.

**Références bibliographiques**

- [1].J.A. Brydson, 1999. *Plastics materials*. 7th édition. Oxford: Butterworth – Heinemann. (1999). Pp.920.
- [2].H.Widén; A.Leufvén ; T. Nielsen. Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulatant and functional barrier . *Food additives and contaminants*. (2004). vol. 21, No.10, Pp 933-1006.
- [3].M. Jamshidian ; E. A. Tehrany ; S.Desobry. Release of synthetic phenolic antyoxydants from extruded poly lactic acid (PLA) film. *Food control* (2012). vol. 28, Pp 445-455.
- [4].M..Mutsuga; Y. Kawamura et K. Tanamoto. Migration of lactic and oligomers from polylactide food-contact materials, *Food additives and contaminants*. (2008). vol. 25, No.10, Pp 1283-1290.
- [5].M..Reyne, *Les plastiques dans l'emballage*, édition Hermès, Paris (1991). Pp189.
- [6].J. Bost, *Matières plastiques, tome1, Chimie- Applications*, édition Technique &Documentation- Lavoisier. (1985).
- [7].T.Kazazian, *Le cycle de l'emballage, le conditionnement de qualité environnement*, Masson, Collection Ingénierie de l'environnement, Paris (1995), Pp 172 .
- [8].M.. Reyne, *Emballages plastiques*, Techniques de l'ingénieur, A 9780, (1993) 2 – 21.
- [9].C. Duval, *Matières plastiques et environnement*, édition Dunod, Collection Technique et Ingénierie, (2004), 310 p,
- [10].F. Gerrardi, *Les emballages rigides en matières plastiques pour les denrées alimentaires*, L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, édition Technique & Documentation- Lavoisier. Paris (1998).

## REFERANCE BIBLIOGRAPHIE

- [11].R. Lefaux, Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire, édition de la Compagnie Française.) Paris (1972).
- [12].G. Castelan, Polymères biodégradables, BIO 4 150, Techniques de l'Ingénieur, (2013) 7-10.
- [13].L. Carette, Les adjuvants en matières plastiques, stabilisants, Techniques de l'ingénieur A3232, (1996) 1-22.
- [14].S . Girois, Stabilisation des plastiques – Principes Généraux, AM 3232, (2004) 1-5.
- [15].L.Carette, Antistatiques – Lubrifiants – Antichocs, Techniques de l'ingénieur, A 3236, (1993) 2 – 7.
- [16].H.Bewa, Matériaux polymères biodégradables et applications, Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des réseaux et des marchés énergétiques, ADEME. 26 juin 2006.
- [17].J. Wertz, L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché, Note de synthèse, Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech . 28 janvier 2011.
- [18].S.Chaoui, Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, thèse doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF.
- [19]. C.Westphal, C.Perrot, S. Karlsson, Py-GC/MS as a means to predict degree of degradation by giving microstructural changes modelled on LDPE and PLA, Polymer Degradation and Stability 73 (2001) 281–287.
- [20].A.Torres de dominguez, S.Roussos, M. Vert, S.M. LI , C. Soc col, Bioconversion de l'amidon en acide L(+) lactique, synthèse chimique du poly(acide lactique) et dégradation par des microorganismes, Valorisations

## REFERANCE BIBLIOGRAPHIE

non-alimentaires des grandes productions agricoles., édition. INPA, (Les Colloques, n°71) Paris (1995).

[21].E. Carre, Cahier des dispositifs médicaux Les implants d'ostéosynthèse du rachis Le moniteur HOSPITALIER n°226 , mai 2010.

[22].A, Alba, , Catalyse Organique De Polymérisation Par Ouverture De Cycle :Synthèse De Polymères Biodégradables A Visée Pharmacologique, thèse de doctorat, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier,12 novembre 2009.

[23].E. Sherief , Development and Characterization of Polymeric Nanoparticles (NPs) made from Functionalized Poly (D,L- lactide) (PLA) Polymers, Thèse, Ph. D, Université de Montréal , Faculté de Pharmacie, May 2011.

[24].P.Lemechko, Elaboration de nouveaux biopolyesters bactériens fonctionnalisés pour des applications dans le domaine biomédical, thèse Doctorat, Université Paris-Est (2012).

[25].G.Bureau, La neutralité des emballages alimentaires, les évolutions réglementaires », Ind.Alim.Agr, N°4Avril, (1996)

[26].F.Lox, B. Pascat ; Qualité des emballages : migration, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2ème édition , Techniques et Documentation Lavoisier ,paris (1998)

[27]. C.Zeddami, Etude de la migration d'un stabilisant thermique du PVC souple et rigide et de deux antioxydants phénoliques du polystyrène dans des stimulants liquides alimentaires , Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique d'Alger (2012).

[28]. R.Derache, La sécurité alimentaires et la réglementation européenne, Toxicologie et sécurité des aliments, Edition Technique & Documentation- Lavoisier, Paris (1986) 577-589.

## REFERANCE BIBLIOGRAPHIE

---

[29]. M.Sylvain, Droit et pratique des emballages. Législation du contact alimentaire, AG 6 505, Techniques de l'Ingénieur (2012).

[30]. François de Champs, Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments, F 1 300, Techniques de l'Ingénieur (2004).

[31]. Rossi et Motisi ; Législation communautaire et spécifique Française, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2ème édition, Technique et Documentation Lavoisier, Paris (1998).

[32]. P. Pennarun, Migration à partir des bouteilles en PET recyclé, Elaboration et validation d'un modèle applicable au barrière fonctionnelle, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne et Ardenne, 2001.

[33]. J.M. Vergnaud, Liquid transport processes in polymeric materials, Modelling and industrial application, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992).

[34]. D.E. Till, D.J. Ehntholt, K.R. Sidman, Migration of BHT and Irganox 1010 from low density polyethylene (LDPE) to foods and food simulating liquids, Food Chem Toxicol, april, (1987) 17-26.

[35]. M.S. Dopico-Garcia, J.M. Lopez-Vilarino, M.V.Gonzalez-Rodriquez, Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants, Journal of Chromatography A, 1018, (2003) 53-62.

[36].Ioannis S. Arvanitoyannis & Konstantinos V. Kotsanopoulos, Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–Package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review, Food Bioprocess Technol.

[37]. Ciba Specialty Chemicals Corporation, Material Safety Data Sheet Irganox 1010, MSDS 21-Jan-2004.

[38].Ciba Specialty Chemicals Corporation, Material Safety Data Sheet Irganox 1076, MSDS May 2000.

## **REFERANCE BIBLIOGRAPHIE**

---

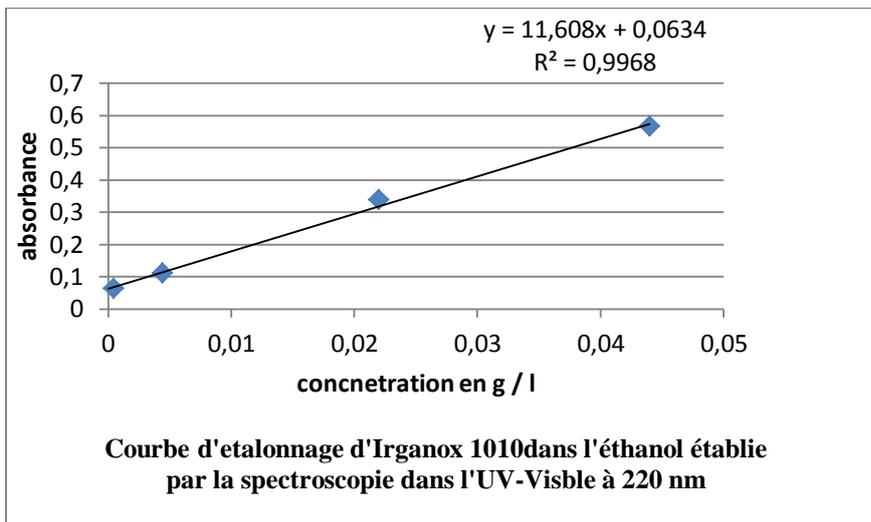
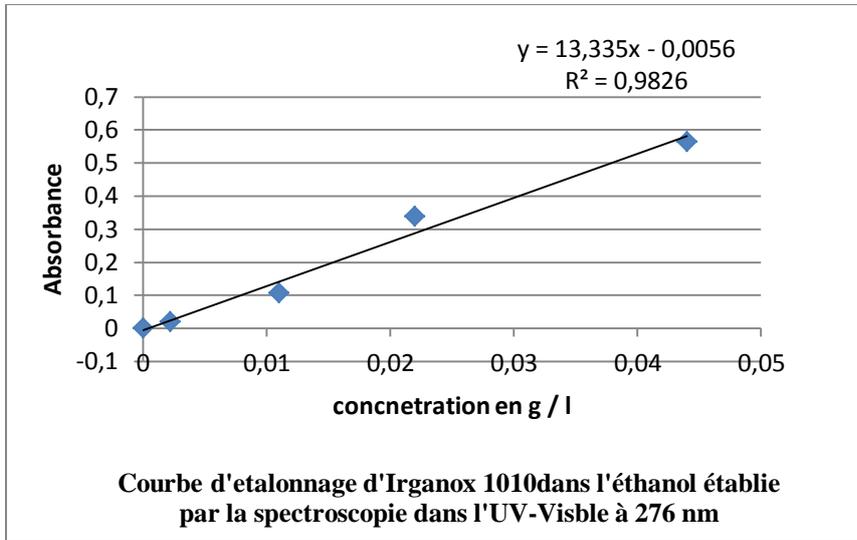
[39]. G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies. John Wiley & Sons, New York (1980).

[40]. Directive 2005/79/CE, qui est le troisième amendement de la directive 2002/72/CE, et qui révisé la liste positive des monomères et des additifs.

[41]. F. Mammeri, étude de la migration du BHT un antioxydant phénolique du polystyrène vers quelques milieux simulateurs d'aliments, mémoire de magistère, université de Saad Dahleb de Blida, 2012

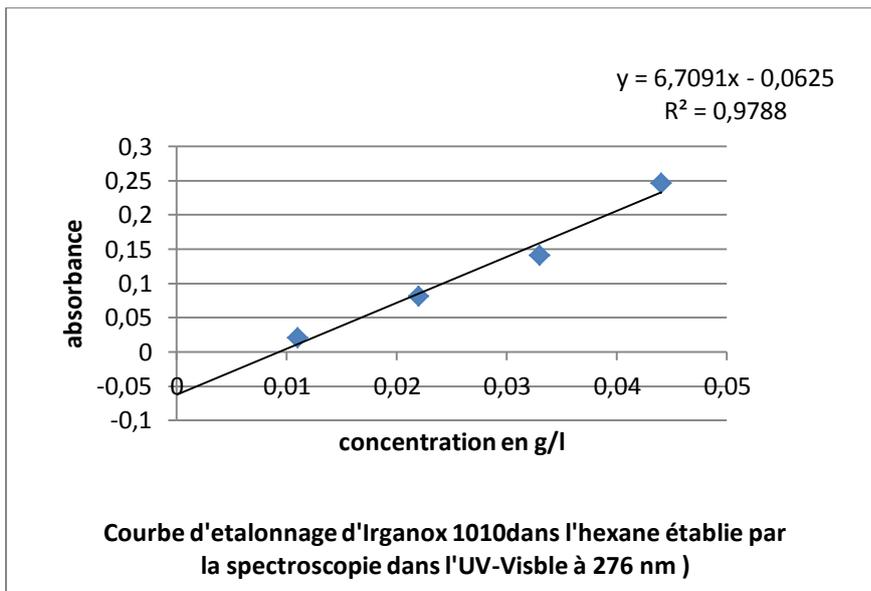
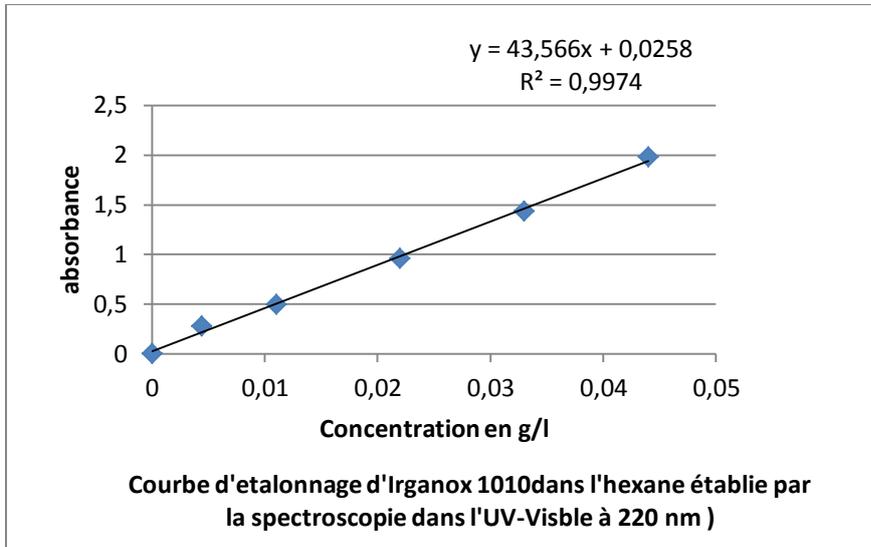
## ANNEXE A1

La gamme d'étalonnage dans l'éthanol établie par UV-Vis



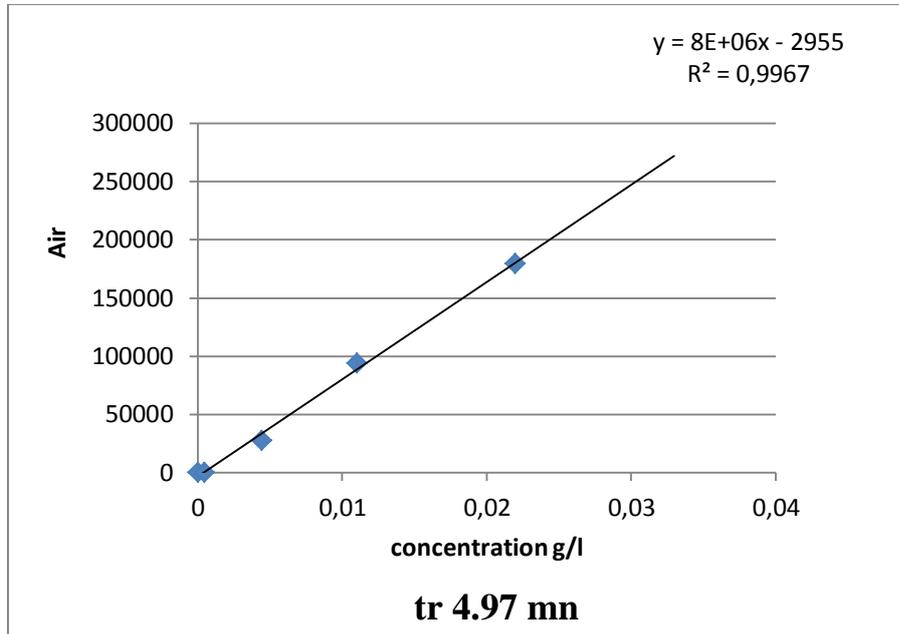
## ANNEXE A2

La gamme d'étalonnage dans l'hexane établie par UV-Vis



### ANNEXE A3

La gamme d'étalonnage d'Irganox 1010 dans l'éthanol établie par la HPLC

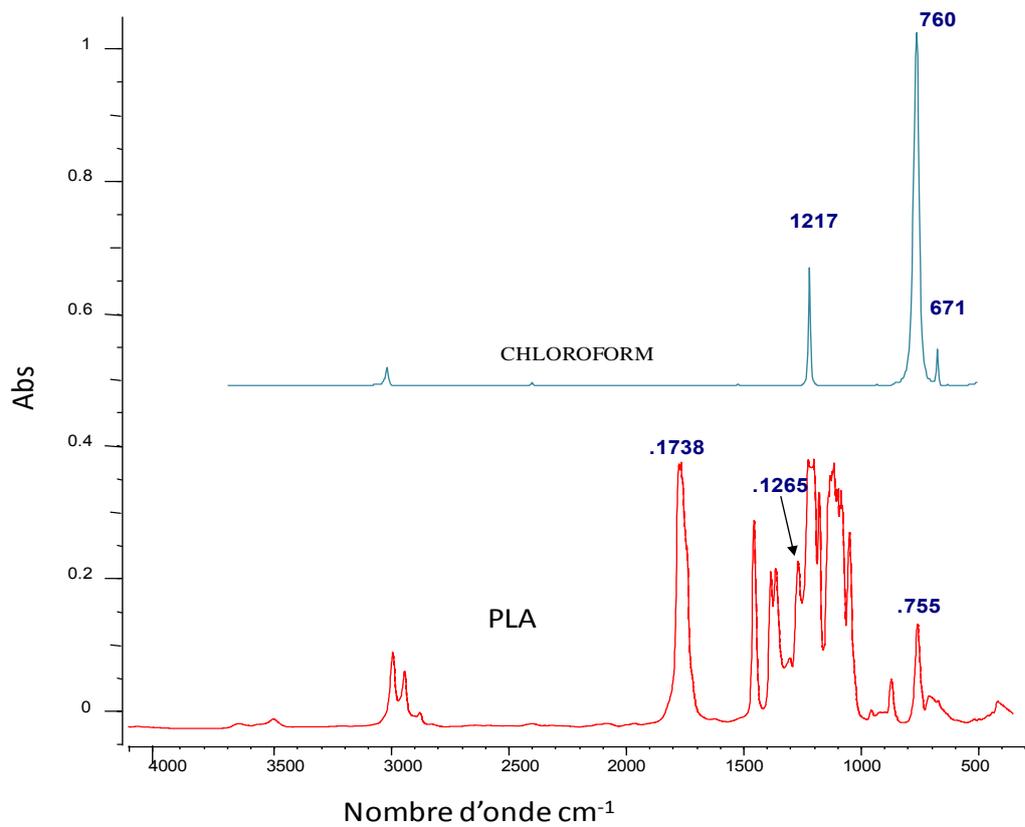


**Calcul du % de perte de masse**

$$\sigma(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Où,  $m_0$  et  $m_t$  représentent les masses initiale et finale des films respectivement avant et après les essais de migration.

## Spectres IRFT d'un film en PLA (F0) et le chloroforme



### Calcul de la masse spécifique MS:

Pour l'éthanol :

$$MS = Ct * 1000/0,8$$

Pour l'hexane :

$$MS = Ct * 1000/0,66$$

Où,  $C_t$  représente la concentration moyenne ou maximale de l'additif à l'instant  $t$ .