

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BLIDA 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Option: Matériaux et Produits Organiques Industriels

THEME

**Etude de la migration d'un antioxydant l'irganox 1010d'un
emballage plastique en acide poly lactique PLA souple et
rigide dans l'éthanol**

Présenté par:

M^{elle} Fekir Meriem

Proposé et dirigé par :

M^{me} C.Zeddami

promotion: 2013/2014

Remerciement

Au nom d'Allah le plus grand merci lui revient de nous avoir guider vers le droit chemin, de nous avoir aidées tout au long de nos années d'étude.

Tout d'abord, je tiens à remercier M'le président et les différent membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de recherche.

Mes remerciements s'adresse en particulier à Mme C.ZEDDAM, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité et pour avoir co-encadré ma thèse.

Je remercie également M'SAOUDI chef de département de chimie industrielle de l'université de Blida.

Je tiens à remercier particulièrement tous nos enseignants pour leur générosités et leur patience.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mes parents pour leurs amour, leur tendresse et leur soutien, qui on toujours donne la chance de réaliser les rêves. Merci à vous mes frères et sœurs, Mouhamed et Redhwane et Radhia, Fahima et Sarah, pour m'avoir toujours soutenue et encouragé dans ma vie.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciement à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire, Merci à tous et à toutes.

Dédicace

A vous chers parents, je dédie ce modeste travail qui est le fruit de vos interminables conseils, assistance et soutien moral, en témoignage de ma reconnaissance et mon affection, dans l'espoir que vous serez fiers.

A mes frères et sœurs que j'aime .

A tout ma famille, et mes amis surtout ZINEB, RADHIA, AUMAYMA, DJAHIDA, AMINA, ZAHRA, SOUMIA, HAMZA. BOUZIANE. ABDALLAH et AISSA.

Et a tout ceux qui ont contribue d'une manière ou d'une autre a l'élaboration de ce travail.

MERIEM

Liste des tableaux

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

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

Tableau II.1. Principaux polymères biodégradables issus des ressources renouvelables.

Tableau II.2. Matières premières issues de plantes et leurs applications potentielles en polymères

Tableau II.3. Propriétés de quelques polyesters typiques à usage médical.

Tableau II.4. Effet de la température sur la migration de l'acide lactique et du lactide dans l'eau au contact des films en PLA.

Tableau III.1. Liquide simulateurs a utiliser dans les essais de migration .

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

Tableau III.3. Conditions des essais de migration .

Tableau IV.1. Liste des solvant utilisés.

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

Tableau V.1. Valeurs de Δm obtenues à la fin des essais avec les films Fr et Fs à la fin des essais.

Tableau V.2. % régression de l'aire des bandes d'absorption.

Tableau V.3. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fr obtenus à la fin des essais.

Tableau V.4. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fs obtenus à la fin des essais

Liste des figures

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

Figure II.1. Voies d'obtention des bio polymères végétaux.

Figure II.2. Structure de l'acide D-lactique; structure de l'acide L-lactique.

Figure II.3. D-Lactique (2 acides D-Lactiques ; au-dessus, à gauche), L-Lactide.

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

Figure II.5. Etapes de formation du PLA.

Figure II.6. Représentation schématique du cycle de vie des bioplastiques

Figure II.7. Accessoires médicaux: cages en PLA utilisés en Ostéosynthèse vis pour tissu tendineux.

Figure II.8. Evolution de M_t/M_0 rapport des masses d'antioxydant migré M_t et initiale M_0 en fonction de la durée de contact.

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

Figure V.2. Spectres IRTF des films rigides Fr, souples Fs et F0 (sans additifs)

Figure V.3. Spectres IRTF des films rigides Fr, souples Fs et F0 (sans additifs) -Zoom des zones spectrales A et B de la figure V.2.

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

Figure V.4. Variation de la masse des films rigides Fr au cours des tests de migration dans l'éthanol.

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

Figure V.6. Spectres d'un film Fr avant et après immersion dans l'éthanol pendant 24 mn à 4°C.

Figure V.7 Spectres d'un film Fr avant et après immersion dans l'éthanol pendant un jour à 25°C.

Figure V.8 Spectres d'un film Fr avant et après contact du fromage pendant une semaine à 4°C.

Figure V.9 Spectres d'un film Fr avant et après contact du fromage pendant deux semaines à 4°C.

Figure V.10. Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant une semaine à 4°C.

Figure V.11. Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant quatre semaines à 4°C.

Figure V.12. Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant neuf semaines à 4°C.

Figure V.13. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fr.

Figure V.14. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fs.

Liste des abréviations

AFSSA: Agence française de Sécurité Sanitaire des Aliment

ABS: Copolymère acrylonitrile-butadiene-styrène.

BHT:Butylhydroxytoluène

BHA: Butylhydroxyanisole

C°: Degré Celsius

C: Concentration

CEE: Communauté Economique Européenne

CPDA: Centre de Préparation au Diplôme d'Etat d'Audioprothésiste

CSAH: Comite Scientifique de l'Alimentation Humaine

CL₅₀ : Concentration létale médiane

D: Coefficient de diffusion

DBP: Dibutylphtalate(ouphtalate de butyle)

DEHP: 2-éthyl hexylephtalate

DEP: Diethylephtalate

DINP: Di-isononylephtalate

DL₅₀: Dose létale médian

DJA: La dose journalière admise

EVOH: Copolymère d'éthylène vinylique

FDA: Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux

F_r: Formation (rigide)

F_s: Formation (souple)

HPLC: Chromatographie liquide à haute performance

IRTF: Infrarouge a transformée de Fourier

LMS: Limite de migration spécifique

MS: Migration spécifique

MBP: Phtalate de mono-benzyl

PAN: Poly acrylonitrile

PA: Poly amide

PE: Polyoléfines

PEHD: Polyéthylène haute densité

PET: Polyéthéthylénetéréphtate

PHA: Poly hydroxyalcanoate

PGA: Polymère d'acide glycolique

PLA: Poly Acide Lactique

PP: Polypropylène

PS: Polystyrènes

PSC,PSB: Poly styrène choc

PSE: Poly styrène expansé

PPG: Poly(propylène glycol)

PVC: Chlorure de polyvinyle

PVC_r: Poly chlorure de vinyle rigide

PVC_s: Poly chlorure de vinyle souple

PVDC: Chlorure de polyvinylidene

T: Température

TFS: Systèmes de type Forme

TBHQ: Tertiaire-Butyle Hydro quinone

UV: Ultra violet

VIS: Visible

Introduction générale

Chapitre I:
Généralités sur les matières
plastiques de conditionnement
alimentaire

Chapitre II:
Polymères bio dégradables-
PLA

Chapitre III:

Interaction emballage-aliment-

Phénomène de migration -

réglementation et sécurité

alimentaire

Chapitre :IV

Méthodologie expérimentale

Chapitre V:
Résultats et discussion

Conclusion générale

Références Bibliographique

Annexes

SOMMAIRE

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste des abréviations.

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I:

Généralités sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I.1. Définition du plastique	3
I.2. Classification des matières plastiques	3
I.3. Propriétés des matières plastiques dans la fonction emballage	3
I.4. Les matières plastiques dans l'emballage alimentaire.....	5
I.5. Les additifs des matières plastiques	7
I.5.1. Les stabilisants.....	7
I.5.1.1. Antioxydant.....	7
I.5.1.2. Agent absorbeurs des rayons Ultraviolets.....	9
I.5.2. Les lubrifiants	9
I.5.3. Les antistatiques	10
I.6. Plastifiants.....	11
I.7. Colorants et les pigments	11
I.8. Aspects toxicologique des additifs.	11
I.8.1. Toxicité des antioxydants	12
I.8.2. Toxicité des absorbeurs des rayons Ultraviolets.	14
I.8.3. Toxicité des plastifiants.....	14

CHAPITRE II:

Polymères bio dégradables-PLA

II.1. Introduction.....	16
II.2. Différentes familles de bio polymère et leurs propriétés.....	16
II.3. Bio polymères synthétisées à partir de monomères issus de ressources renouvelables.....	17
II.3.1. Les polymères naturels ou bio polymères	17

II.3.2.Les polymères d'origine bactérienne.....	17
II.3.3.Les polymères synthétiques.....	17
II.3.4.Le monomère	19
II.3.5.Polymérisation de l'acide lactique	19
II.3.5.1.Procédé de synthèse du PLA.....	21
II.4.Propriétés.....	22
II.5.Principes application des biopolymères.....	24
II.5.5.Application médicales.....	25
II.5.2.Emballage alimentaire.....	26
II.6.Compatibilité PLA aliments et leurs simulants.....	26
 <i>Chapitre III:</i> <i>Interactions emballage-aliment-Phénomène de migration-réglementation et</i> <i>sécurité alimentaire</i>	
III.1.Introduction.....	30
III.2.Migration globale.....	30
III.3.Migration spécifique.....	30
III.4.Aspect réglementaire	31
III.5.Etude de migration	32
III.5.1.Utilisation des liquides simulateurs des produits alimentaires.....	33
III.5.2.Condition d'essais: température et durée.....	34
III.6.Comptabilités entre l'emballage plastique et aliment /stimulants.....	36
 <i>CHAPITRE IV</i> <i>Méthodologie expérimentale</i>	
IV.1.Introduction	36
IV.2.Produits utilisés	36
IV.3.Mise en œuvre des films de PLA.....	38
IV.4.Protocole des testes de migration.....	38
IV.4.1.Condition d'essai.....	38
VI.4.1.Dispositif de migration.....	39

IV.5. Techniques expérimentales d'analyse utilisées.....	39
IV.5.1. La spectroscopie UV-Visible.....	39
IV.5.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..	40
<i>CHAPITRE V</i>	
<i>Résultats et discussion</i>	
V.1. Introduction.....	42
IV.2. Caractérisation de l'Irganox 1010 et du PLA avec et sans additifs par la spectroscopie IRTF	42
IV.2.1. Cas de l'Irganox 1010.....	43
IV.2.2. Cas du PLA.....	43
IV.2.3. Caractérisation de l'Irganox 1010 par la spectroscopie Uv-Visible.....	46
IV.3. Etude de la migration de l'Irganox 1010 et l'éthanol par gravimétrie.....	46
IV.4. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol et le fromage mis au contact des films Fr et Fs par la spectroscopie IRTF.....	49
IV.4. 1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr dans l'éthanol	49
IV.4. 2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs dans l'éthanol	51
IV.4. 3. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs et Fr au contact du fromage	52
IV.4. 3.1. Essai avec les films souples Fr.....	52
IV.4. 3.2. Essai avec les films souples Fs.....	53
IV.5. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol par la spectroscopie UV-visible.....	56
IV.5.1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr.....	56
IV.5.2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs.....	58
Conclusion générale.....	60
Références bibliographiques.....	62
Annexes.	

Conclusion générale

Notre travail consiste à étudier l'influence de la température sur le phénomène de migration d'un antioxydant l'Irganox 1010 présent à 1% dans des films en PLA rigide et plastifiés par le PEG 600 mis au contact de l'éthanol.

L'étude du transfert l'Irganox 1010 des films vers le liquide a été effectuée :

- Dans un premier lieu par la gravimétrie ou les films ont été pesés avant et après les tests de migration. Une perte de la masse des films a été observée mis au contact du liquide simulateur et cela dans l'ensemble des cas considérés. Néanmoins, les valeurs trouvées sont supérieures à la masse moyenne l'Irganox 1010 initialement introduite dans les films. Ce qui supposerait qu'en plus de l'Irganox 1010, il y aurait la migration d'autres composés, notamment le chloroforme résiduel. Ce dernier a persisté dans les films suite à un mauvais séchage des films avant les tests de migration.

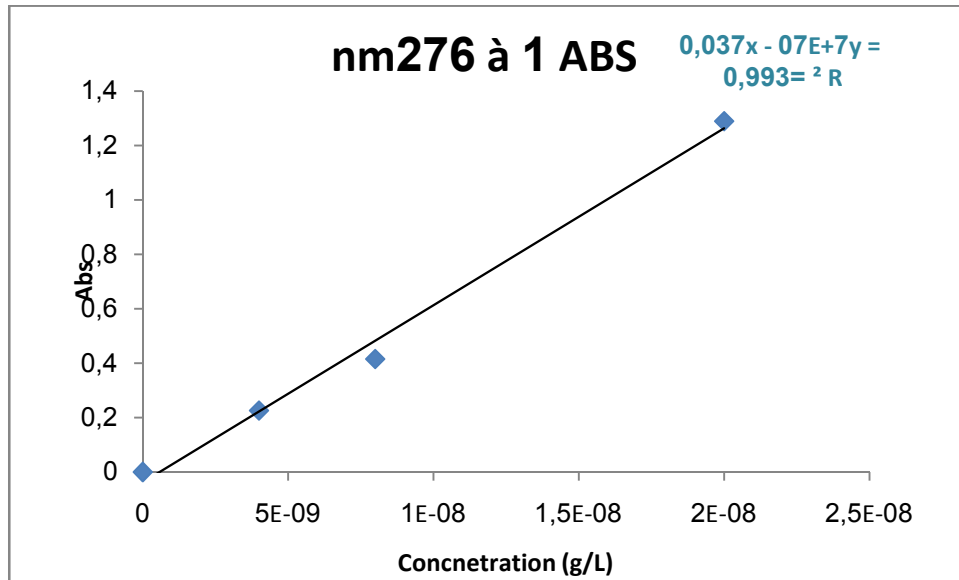
Dans un second lieu nous avons analysé les films avec et sans l'Irganox 1010 (F0, Fr et FS) par la spectroscopie IRTF avant et après les tests de migration réalisés dans l'éthanol. La comparaison des spectres des films F0 (0% l'Irganox 1010) et Fr (1% l'Irganox 1010, 0% PEG 600) et FS (1% l'Irganox 1010, 30% PEG 600) n'a pas permis d'observer les bandes caractéristiques de 1% l'Irganox 1010 dont la régression après les tests exprimerait le transfert de l'additif dans les liquides. Ceci est dû au chevauchement des bandes d'absorption communes de 1% l'Irganox 1010, et au PLA, notamment dans la zone d'absorbance des hydroxyles OH alcool pour l'Irganox et acide pour le PLA. Toutefois, nous avons considéré la bande 950 et 1644 cm^{-1} pour suivre la migration éventuelle de l'Irganox.

- la spectroscopie UV-Visible n'a pas détecté les faibles concentrations de l'Irganox 1010 ayant migré à la fin d'un test réalisé dans 10 ml d'éthanol à 4°C mis au contact des films Fr et Fs. Ce qui n'exclue pas la migration. C'est en fait la limite de détection de l'appareil qui serait impliquée. Pour les autres températures (25; 40 et 70°C), la migration la plus élevée correspond à 70°C.
- La spectroscopie IRTF appliquée aux films est une méthode simple économique puisqu'elle n'exige au réactif, il serait intéressant de pouvoir la

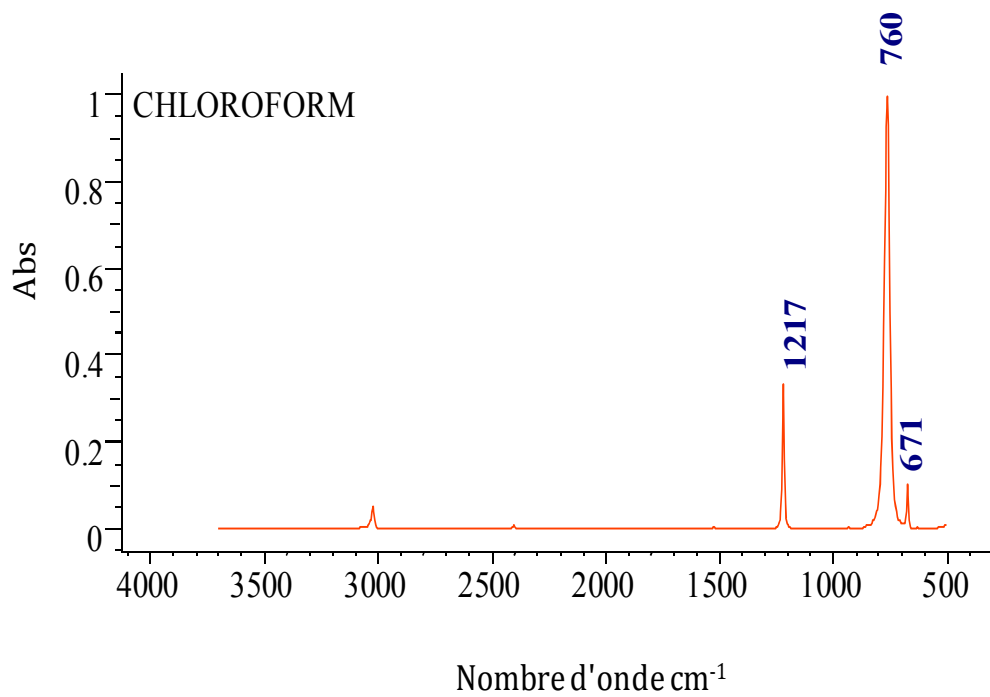
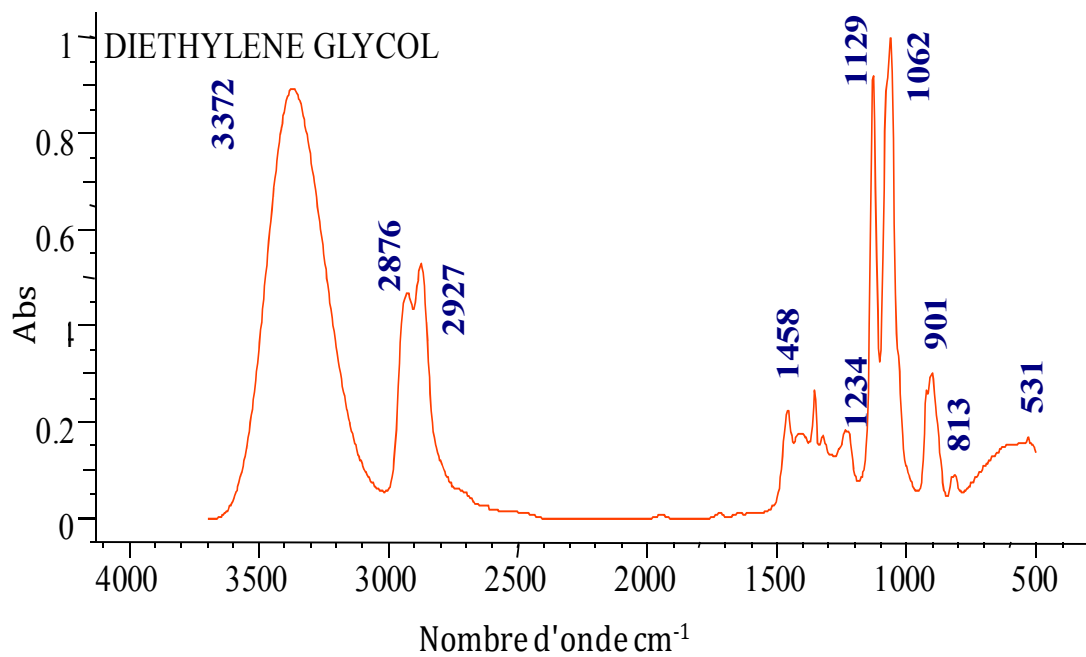
Conclusion générale

proposer comme méthode alternative de la spectroscopie UV-Visible. En effet, nous avons pu observer le double phénomène de migration (liquide vers le film et l'additif vers le liquide) sans pouvoir la quantifier. Cette technique nous permis de contrôler le bon séchage des films afin d'éviter l'effet de masquage de la réelle migration.

Annexes



Annexe 1: Courbe d'étalonnage de l'Irganox 1010 dans l'éthanol à 276 nm.



Annexe 2. Spectres IRTF

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في تقدير استظهار التفاعلات المحتويات/الحواليات تحت تعاملات فيزيائية (درجة الحرارة). لهذا الغرض أجرينا اختبار الهجرة المضادة للأكسدة Irganox 1010 أضيف إلى المادة بلاستيكية PLA و Fr rigide ولينه Fs بنسبة 1%. في الإيثانول يمثل الأظعمة الدهنية، مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير درجة الحرارة على ظاهرة الهجرة. حيث أجرينا اختباراً تحتاً بعد درجات الحرارة 4 و 20 و 40 و 70 درجة مئوية. برهنا الانتقال المادة Irganox 1010 من PLA إلى الإيثانول عبر التحليل الطيفي IRTF في حالة الأشرطة البلاستيكية. أظهرنا وجود المضاد للأكسدة في الإيثانول بالتحليل الطيفي UV- VIS تظهر النتائج أن الهجرة أعلى تتوافق مع ارتفاع درجات الحرارة. الكلمات مفتاح: PLA، المضاد للأكسدة Irganox 1010، الهجرة.

Résumé:

Le travail réalisé est une contribution dans l'étude du phénomène des interactions contenant-contenu (emballage/aliment) sous l'effet de la température. 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 rigide Fr et souple Fs. Ces derniers ont été mis au contact de l'éthanol à 4, 24, 40 et 70°C comme simulant et l'éthanol des aliments gras. Le transfert de l'antioxydant l'irganox 1010 a été suivi dans les films plastiques par la spectroscopie IRTF. Dans les liquides c'est la spectroscopie UV-Visible, respectivement.

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 factors (temperature). For this purpose, migration tests of antioxidant Irganox 1010 present at 1% in rigid and plasticized PLA were conducted in 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. The obtained results show that the most important migration corresponds to the highest temperatures.

Key words: PLA, antioxidant Irganox 1010, migration.

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

CHAPITRE I

Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I.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[3]

II.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 [4] :

1. 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.

2. 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.

3. Les substances synthétiques :

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

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I.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 [5]:

1. **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.

2. **Inconvénients [5]:**

- 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.

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I.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).[5,6]

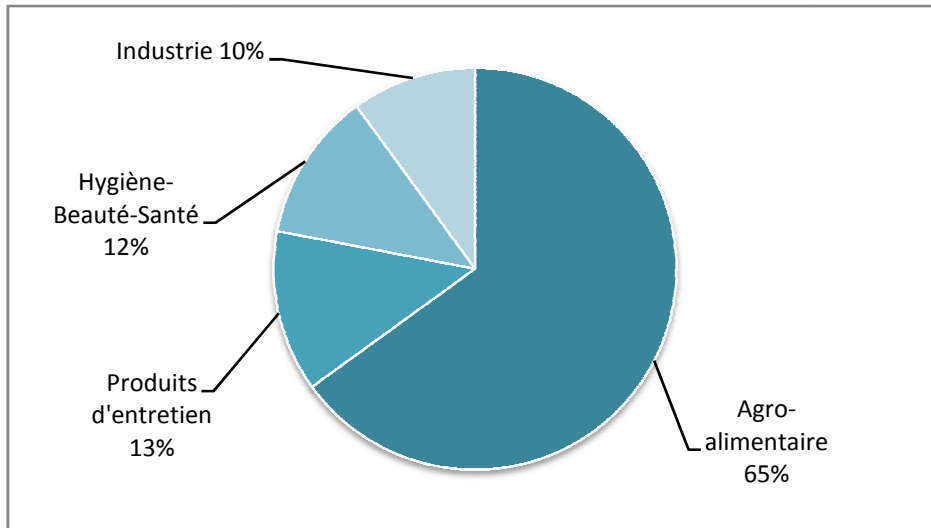


Figure I.1. Les grands secteurs utilisateurs d'emballages en plastique[6].

Les polymères les plus utilisés dans le conditionnement alimentaires sont[7, 8, 9] :

- 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 poly téréphtalates d'éthylène (PET).
- PLA : Le poly lactique acidematériau biodégradable qui est aptes à subir un processus dedécomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau,

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes [10].

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 [7].

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 / Boîtes / 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 / Sécabilité direct gazing : allégé/ chaud au toucher / thermoformable.	Feuilles pour thermoformage : pots de yaourt et autres produits laitiers, gobelets pour distributeurs automatiques / bouchage/ Capes/ boîtes à œufs. Barquettes (volaille, viande) associées à un film étirable.

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I.5. Les additifs des matières plastiques :

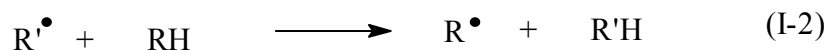
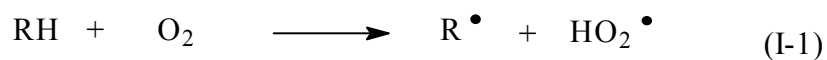
Le polymère brut, n'est pas apte à être utilisé directement sans avoir été préparé à cette opération, il convient donc de modifier ses propriétés en lui additionnant des substances diverses (additifs et adjuvants)[7, 9,11]. Ainsi, les propriétés mécaniques, protectrices, sensorielles ou nutritionnelles du polymère sont améliorées.

I.5.1. Les stabilisants

I.5.1.1. Antioxydants

Ce sont des stabilisants qui agissent directement contre la dégradation thermo oxydante. 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 hydro peroxydes et ramification des chaînes). Une description sommaire des différentes phases en question est donnée ci-dessous (équations I-1 à I-9) [9,11,12].

- **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

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

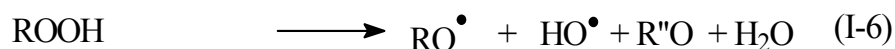
réaction I-4 est suffisamment lente pour que la dépolymérisation, le transfert et le pontage deviennent plus favorables.



- **Propagation** : la formation des hydro peroxydes est intramoléculaire.



- **Décomposition des hydro peroxydes 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).

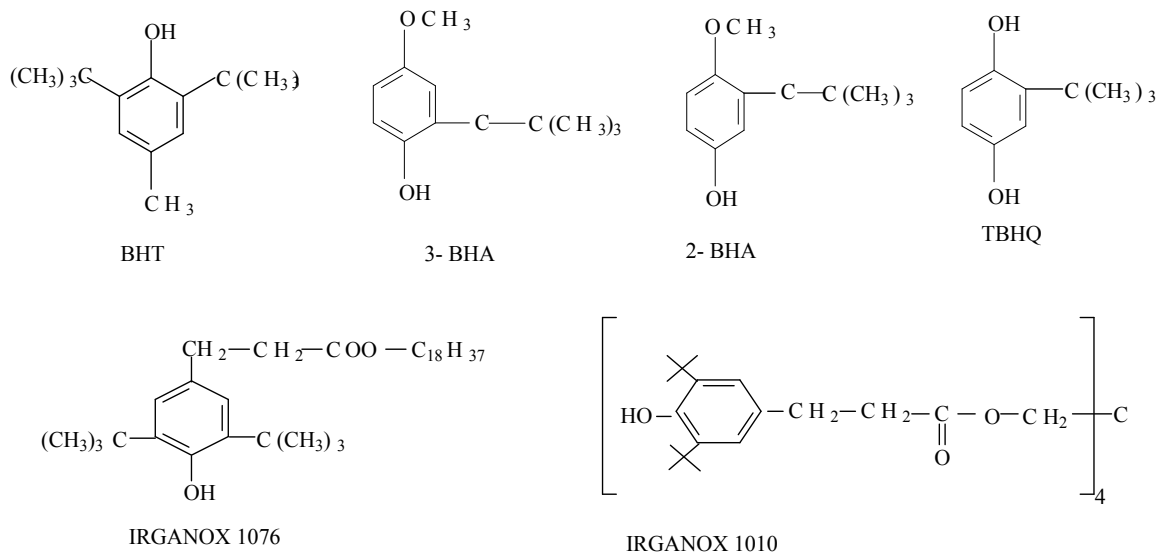


- **Terminaison [11, 12]**: Si la pression en oxygène est suffisante, les terminaisons ont lieu par rencontre de radicaux RO^{\bullet} et RO_2^{\bullet} car la réaction de R^{\bullet} avec O_2 est très rapide. Si la pression en oxygène est faible, les terminaisons par rencontre de radicaux deviennent 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:

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire



Structure des quelques antioxydant phénolique [9]

I.5.1.2. Agents absorbent des rayons Ultraviolets

Les radiations ultraviolettes, de longueurs d'onde comprise entre 290 et 400 nm, 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 absorbent 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 antioxydant phénolique ou des complexes chélate de nickel [9].

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

- Dérivé du benzotriazole.
- Dérivé de la benzophénone.
- Salicylate organique.

I.5.2. Les lubrifiant

Le comportement des lubrifiant vis-à-vis du polymère dépend de la polarité de l'additif et de la résine de base. On distingue deux types de lubrifiant interne et externe. Le tableau I.3 regroupe la liste de certains lubrifiant utilisés dans les emballage alimentaire [13].

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

Tableau I.2. Liste de certains lubrifiants autorisés dans les emballages alimentaires [13].

Types d'effets lubrifiant	Nature chimique
Interne Externe	Copolymère éthylène, Vinylacétate Polyéthylène
Interne Interne Externe Interne / Externe	Mono stéarate 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 interraciales 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.5.3. 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 [13].

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

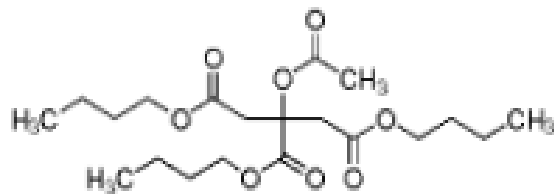
I.6. Plastifiants

Les plastifiants sont des molécules destinées à assouplir le matériau de base et à augmenter sa résistance aux chocs [6].

La plupart des plastifiants sont des liquides organiques de faible volatilité à base d'esters phtaliques [14]. Plusieurs polymères peuvent être l'objet d'ajouts de plastifiants, mais le PVC est le plus concerné. On estime en effet que 47% du PVC est utilisé pour des applications «souples » pour les quelles il doit être plastifié [6].

Les bio polymères tels que le PLA peuvent être utilisés sous forme souples par incorporation de plastifiants comme :

- polyéthylène glycol (PEG);
- Acétyltributyl citrate;



I.7. Les colorants et les pigments

Pour la coloration des polymères, on utilise soit :

- des colorants organiques, miscibles avec la matrice qu'ils n'opacifient pas.
- des pigments solides qui ont une efficacité moindre et doivent donc être incorporés en plus grande quantité. Ces pigments sont des molécules organiques, minérales ou métalliques non solubles et qui opacifient la matière plastique [6.15].

I.8. Aspects toxicologique des additifs

Les additifs sont des substances obtenus par synthèse organique faisant appel à un certain nombre de composés. La composition chimique des additifs peut donc contenir des résidus (ou impuretés) à caractères toxique.

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I.8.1. Toxicité des antioxydants

Les antioxydants dont la liste s'allonge sans cesse appartiennent à plusieurs groupes chimiques. Les plus utilisés dans l'industrie alimentaire ainsi que dans le domaine de l'emballage d'une manière générale sont [9.16-18]:

- les amines aromatiques, même au taux de 0.1% dans la matière plastique entraînent la formation de nitrosamines dont certaines sont toxiques, parfois mutagènes et cancérigènes telles que les dérivés dialcyles (dimétylnitrosamine, diétylnitrosamine et dibutylnitrosamine).
- le noir de carbone est un antioxydant qui préserve les hauts polymères de l'action de la lumière et, plus particulièrement, des radiations ultraviolettes. Le noir de carbone est un noir de fumée spéciale, provenant de la combustion partielle de gaz naturels ou d'hydrocarbures par trois procédés. Ainsi, les noirs de carbone obtenus peuvent se différencier par la taille de leurs particules, la teneur en matières volatiles et leur pouvoir d'adsorption. Sur le plan toxicologique, les noirs de carbone peuvent renfermer des substances formées à la faveur de la déshydrogénation et des polymérisations qui s'effectuent au cours de la combustion des produits carbonés tels que le méthylcholanthrène et un carbure cancérigène (le 3,4 benzo-pyrène [19-26]):

1. BHT (N° CAS : 126-37-0) [19-26].

- LMS = 3 mg/kg,
- toxicité orale aiguë, DL50 (souris): 2000 mg/kg, DJA: 0,3 mg/kg de poids corporel,
- favorise le cancer des poumons,
- congestion hypertrophique, efféthemorragique, altère le taux de cholestérol,
- diminution de l'efficacité du système immunitaire,
- augmente la toxicité de plusieurs composés chimiques,
- endommage l'ADN des organes gastro-intestinaux.

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

2. BHA (N^oCAS 25013-16-5)[16-24].

- toxique pour la peau, le foie et les reins,
- augmente le risque de cancer,
- hypertrophie du foie, perturbateur hormonal,
- retarde la croissance cellulaire,
- accentue les réactions allergiques, neurotoxique.

3. TBHQ (N^o CAS 68816-56-8)[19].

DJA:0,2mg/kg de poids corporel.

L'administration par voie orale du TBHQ à des souris a conduit à la formation de micronoyaux au niveau de la moelle dans une étude sur deux. Le TBHQ subit un métabolisme oxydatif se transformant en ter-butylquinone à la fois par voie enzymatique et auto-oxydation.

4. Irganox 1010 (N^o CAS :66-19-8) [25-26].

- LMS=60mg/kg,
- toxicité orale aigüe DL₅₀ :5000 mg/kg (souris, rats),
- toxicité cutanée aigüe DL₅₀ : 3160mg/kg (lapins),
- toxicité aigüe par inhalation CL₅₀ pendant 1heure > 46 mg/l (rats),
- Carcinogénicité: sans effet observé à 10000 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 rats et des souris en gestation ayant reçu des doses dépassant les 1000 mg/kg par gavage pendant deux semaines.

5. Irganox 1076(N^oCAS : 2082-79-3)[25].

- LMS=6mg/Kg,
- Toxicité orale aigüe DL₅₀ :> 10000 mg /Kg (souris, rats)
- Toxicité cutanée aigüe DL₅₀:>2000mg/Kg (lapins),
- Toxicité aigüe par inhalation CL₅₀ pendant 1heure >46mg/L (rats),

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

I.8.2. Toxicité des absorbeurs de rayons ultraviolets [9].

➤ dérivés du benzotriazole:

Au bout de deux ans d'essai sur des rats, les études toxicologiques aux doses variant entre 0,3 et 0,5% dans la matière plastique ont montré l'absence de capacité cancérogène.

➤ dérivés de la benzophénone :

Leur toxicité peut se manifester par une modification de la formule sanguine et les lésions du foie et des reins.

I.8.3. Toxicité des plastifiants

Vu la diversité des substances plastifiantes, il serait difficile de donner une idée générale de la toxicité de substances aussi variées; mais néanmoins on peut retenir certaines remarques [9]:

- pour le groupe des esters, c'est la fonction acide dont ils sont issus qui imprime l'action physiologique à l'ensemble des constituants de ce groupe. Ainsi, les phosphates sont plus toxiques que les phtalates et ces derniers présentent une toxicité plus forte que celle des adipates ou des citrates.
- A l'intérieur de chaque groupe, c'est la fonction alcool de ces esters qui aura une influence sur le caractère toxicologique, celui-ci peut varier sensiblement suivant qu'il s'agit de phtalates de méthyle, d'éthyle ou de butyle [9].

La libération de phtalates par la voie intraveineuse, à partir de certains dispositifs médicaux (sac de sang, tubulures, etc.), représenterait une autre voie d'exposition non négligeable pour certains sous-groupes de la population. Le DEHP a été détecté dans le plasma sanguin des femmes enceintes ainsi que dans le cordon ombilical du fœtus. La mesure des métabolites urinaires réalisée chez 60 femmes enceintes de New York et de Cracovie en Pologne a également révélé une exposition au DEP, DBP, BBP et DEHP à des concentrations considérables. Le document signe que l'inhalation de phtalates, par l'usage des produits domestiques et cosmétiques dans les maisons, est une voie significative d'exposition de la population [26]. L'exposition au DEHP et au DINP a été associée à une augmentation de l'incidence d'adénome (tumeur des glandes) et de carcinome hépatocellulaire (cancer de foie) chez les rongeurs [14,15]. Un des mécanismes proposés pour expliquer ce phénomène observé chez ces animaux est une prolifération des

Chapitre I : Généralité sur les matières plastiques du conditionnement alimentaire

peroxysomes et des organelles cellulaires, lequel processus ne serait pas active chez les primates et les humains .Plusieurs avis de spécialistes signalent qu'il ne faut pas ignorer le potentiel cancérigène des phtalates chez l'humain .

Quant à l'acétyle tributyl citrate: une étude à été réalisée sur un groupe de 5 rats soumis à un régime par gavage à l'huile de maïs contenant de l'acétyle tributyl citrate à raison de 10mL/kg. Cette concentration n'a engendré aucune trouble de la synthèse de l'ADN par des cellules hépatiques. Par ailleurs, aucune irritation de la peau n'a été observée de l'acétyle tributyl citrate [27].

Chapitre II

Polymères biodégradables-PLA

II.1. Introduction

Ces dernières années, la fabrication de plastiques à partir de ressources renouvelables s'est avérée être un nouvel enjeu économique. Ces polymères issus exclusivement de l'activité d'organismes vivants connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leur caractère biodégradable.

II.2. Différentes familles de biopolymères et leurs propriétés

Les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Ils peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels. La figure II.1 représente bien les différentes voies d'obtention des polymères d'origine biologique. Les biopolymères d'origine biologique peuvent se classer en quatre grandes familles[28].

Les polysaccharides ;

- les protéines ou polypeptides ;
- les polyesters synthétisés par des bactéries ;
- les polynucleotidés

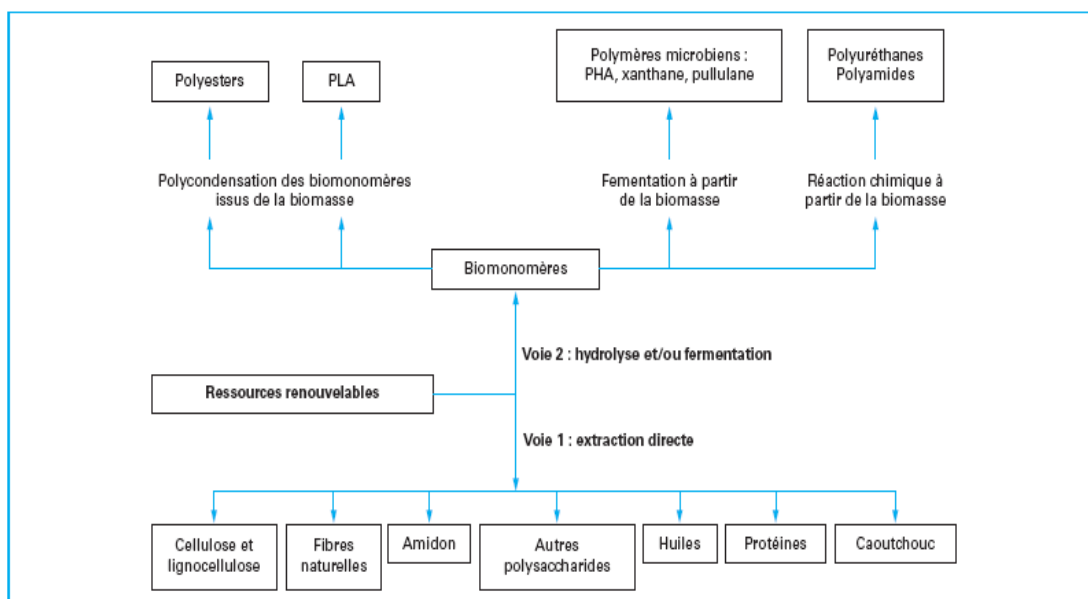


Figure II.1 : Voies d'obtention des biopolymères végétaux[28].

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

II.3. Biopolymères synthétisés à partir de monomères issus de ressources renouvelables

Dans une optique écologique, le secteur des matières plastiques s'intéresse de plus en plus à la synthèse de polymères à partir de matières premières renouvelables [28], d'autant plus que le coût élevé du pétrole et la diminution des stocks deviennent problématiques. L'engouement pour ces nouveaux polymères réside en leur biodégradabilité.

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). [28,29].

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

La synthèse de polyesters aliphatique par polycondensation, introduite en 1930 par Carothers, a largement été développée avec différents types de diacides et de diols nécessaires à l'obtention de polyesters. Le principal inconvénient de cette voie de synthèse était l'obtention de polymère de masse molaire moyenne en nombre limité par l'emploi de températures et de temps de réaction élevés. C'est la raison pour laquelle le poly (acide lactique) est aujourd'hui aussi obtenu par polymérisation par ouverture de cycles.

La nouvelle voie qui est de plus en plus développée est la polymérisation enzymatique. 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.1 regroupe quelques polymères biodégradables issus des ressources renouvelables. [29]

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

Tableau II.1. Principaux polymères biodégradables issus des ressources renouvelables [29].

Composition	Nom commercial	Fournisseur
Amidon granulaire	EcopolymPolychim	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	EcoPladevenuNatureworks	Cargill Dow, USA
Chitosane	Dorou	Aicela Chemical, Japon

II.3.4. 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

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères (Figure II.2) : (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.2)

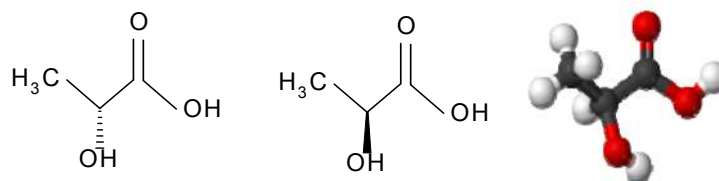


Figure II.2. Structure de l'acide D-lactique ; structure de l'acide L-lactique et structure tridimensionnelle de l'acide L-lactique (à droite) [30]

II.3.5. Polymérisation de l'acide lactique

L'acide lactique peut être polymérisé par deux méthodes chimiques [29, 30]:

- 1- La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères).
- 2- 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, pharmaceutiques et le conditionnement. Certaines applications sont reprises dans le tableau II.2.

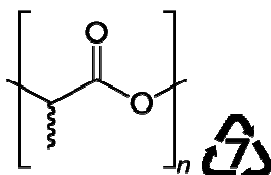
Tableau II.2 : Matières premières issues de plantes et leurs applications potentielles en polymères [28]

Matières	Transformation chimique/	Intermédiaires chim	Applications
----------	--------------------------	---------------------	--------------

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

premieres	Enzymatique /physique	iques	
Saccharose	Fermentation par Lactobacillus	Acidelactique	Polymères d'acidelactique
Amidon	Traitement thermique en présence de plastifiant		Film d'amidonthermoplastique
	Hydrolyse/Fermentation	Acidelactique	Polymères d'acidelactique
	Hydrolyse/Fermentation	Acideglycolique	Polymères d'acideglycolique
	Hydrolyse/Fermentation	Acidesuccinique	Polyesters
	Hydrolyse/Fermentation	Acidehydroxybutyrate	Polyhydroxybutyrate
	Hydrolyse/Fermentation	1, 3 Propanediol	Polyesters
	Hydrolyse + hydrogénation	Sorbitol	Polyuréthanes, résinesalkydes
Cellulose Fibre	Estérification	Acétate de cellulose, nitrate de cellulose	Fibre de renfort Cellophane, Acétate de cellulose
Pectines			Polymères films
Gommes végétales			Polymèresalimentaires

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 stéréo copolymérisation. En effet, un

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

polymère à base de 100% d'unité L (PLA100) est semicristallin alors que celui à base d'un mélange racémique est amorphe[29, 30].

II.3.5.1. Procédé de synthèse du PLA

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 [30].

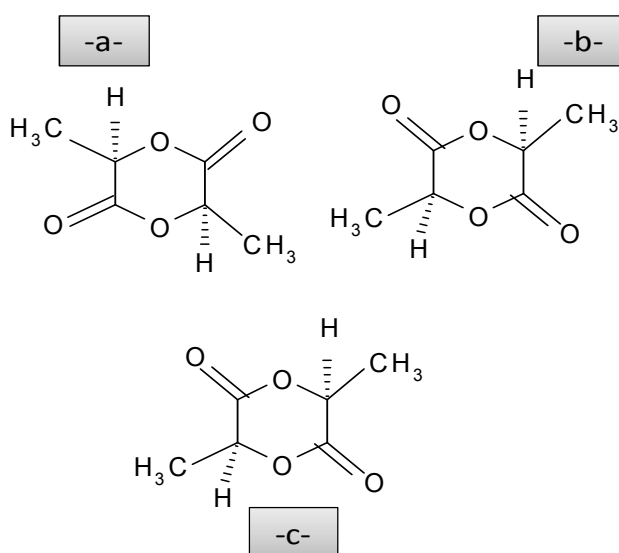


Figure II.3 :-a- :D-Lactide (2 acides D-lactiques), -b-: L-Lactide[29, 30].

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.

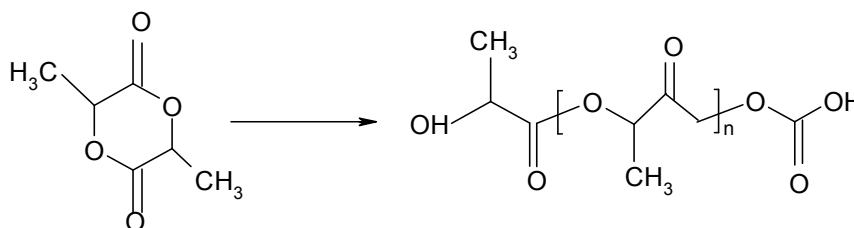


Figure II.4 :Obtention du PLA à partir du lactide:29,30].

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

Pour résumer la formation du PLA la figure II.5 illustre les procédés de synthèses adoptés [29].

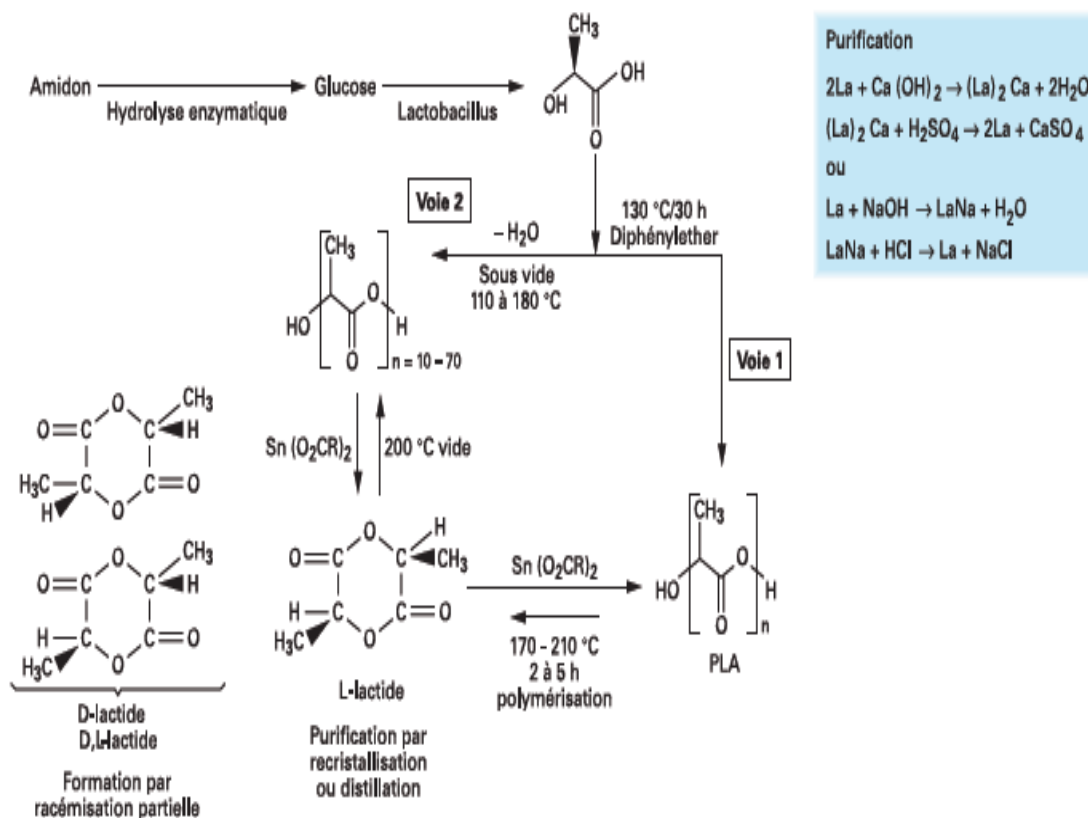


Figure II.5 : Etapes de formation du PLA [29].

II.4. Propriétés

Le PLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (T_g) 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[30]. Le tableau II.4 donne une idée sur les propriétés que doit avoir quelques polyesters utilisés dans le domaine médicale.

Tableau II.3 : Propriétés de quelques polyesters typiques à usage médical [28]

Polymères	Température de fusion T_f °C	Température de transition vitreuse T_g °C	Module de traction (Mpa)	Temps de dégradation (Mois)

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

Polymère d'acide glycolique (PGA)	225 à 230	35 à 40	7,0	6 à 12
Polymère d'acide lactique (L-PLA)	173 à 178	60 à 65	2,7	24
Polymère d'acide lactique (DL-PLA)	Amorphe	55 à 60	1,9	12 à 16
85/15 Poly (DL-lactide-co-glycolide)	Amorphe	50 à 55	2,0	5 à 6

Le PLA présente également les propriétés suivantes [28]:

- 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_2 , CO_2) 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.

II.5. Principales applications des biopolymères

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles (tableau II-2) due à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables [28].

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

Les applications des biopolymères reposent donc sur leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable. Comme le montre la figure II.6, l'avantage des plastiques dégradables réside dans la disparition de la matière au cours du temps, ce qui ne laisse aucun fragment qui pourrait polluer la planète. A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO_2 et d' H_2O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH_4 , CO_2 et d' H_2O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse (humus) [28].

Trois grands domaines d'application des biopolymères émergent :

- Le domaine médical;
- Le domaine agricole;
- L'emballage.

Le cycle de vie d'un bioplastique schématisé figure II.6 est favorable à leur exploitation industrielle.

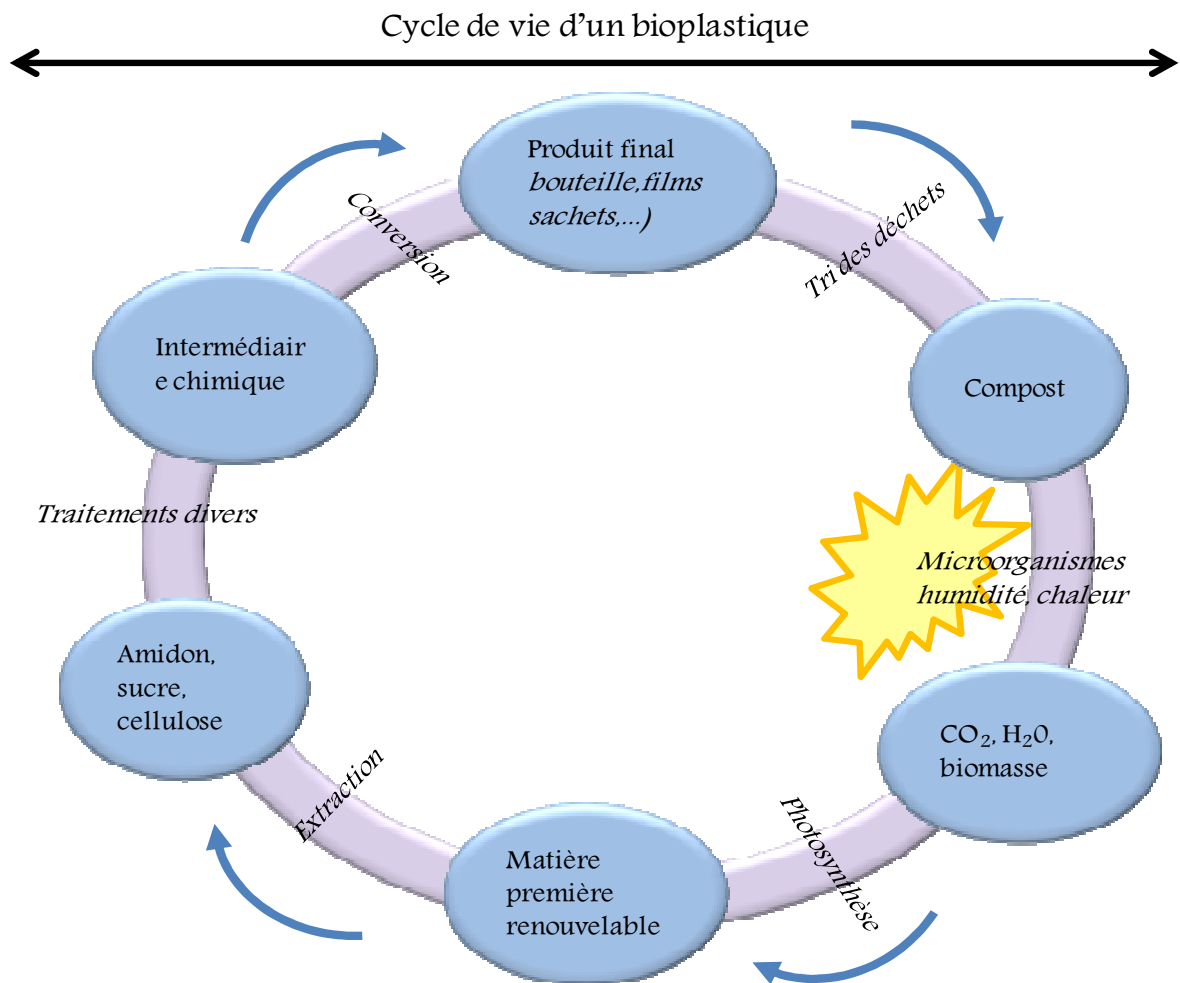


Figure II.6. Représentation schématique du cycle de vie des bioplastiques. [28]

II.5.1. Applications médicales

Les biopolymères ont été développés comme [28,31]:

- implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire ;
- matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments;
- fils chirurgicaux résorbables.
- 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.7).

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA



Figure II.7. Accessoires médicaux : cages en PLA utilisés en ostéosynthèse vis pour tissu tendineux [31].

Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;

- pour assurer la réparation de tissus ;
- pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein... ;
- pour délivrer un médicament en ciblant un site (ex : une tumeur) et maintenir un taux de médicaments (d'insuline, de contraceptif...).

II.5.2. Emballage alimentaire[28]

- Rapiers, boîtes et pots,



- bouteilles d'eau, de lait, gobelets jetables;
- divers emballages alimentaires: fenêtre transparente d'emballage;



- emballage film;

II.6. Compatibilité PLA aliments et leurs simulants.

Il faut souligner que le PLA nécessite des additifs tout autant que les autres types de polymères. Il est nécessaire donc d'ajouter des:

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

- Stabilisants (antioxydants) contre la dégradation thermique,
- inhibiteurs-UV contre la photodégradation,
- plastifiants pour augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films. pour un contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration.

A cet effet, une étude d'interaction films PLA/ liquides simulateur a été réalisé par une équipe de chercheur de École nationale supérieure d'agronomie et des industries alimentaires de Nancy [32] .Quatre antioxydants ont été utilisés (PG, TBHQ, BHA et BHT) de poids moléculaire respectifs (212.20; 166.22; 180.25; 220.54). Des films correspondant à quatre formulations F₁, F₂, F₃, F₄ contenant chacune un antioxydant à raison de 2% ont été considérées. Les tests de migration ont été effectués dans l'éthanol aqueux à 50 % et l'éthanol 95% à deux températures (20°C et 40°C).

Les résultats obtenus sont exprimés par le rapport des masse d'antioxydant migré à l'instant t et les masses initiales à t₀ sont illustrés par la figure II.7. Elle montre que l'antioxydant le plus lourd (le BHT) migre faiblement par rapport aux trois autres d'une part.

D'autre part, l'effet de la température sur la migration est bien observé dans l'éthanol aqueux à 50%. Dans le cas du BHT on remarque que le rapport M_t/M₀ est plus élevé à 40°C qu'à 20°C.

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

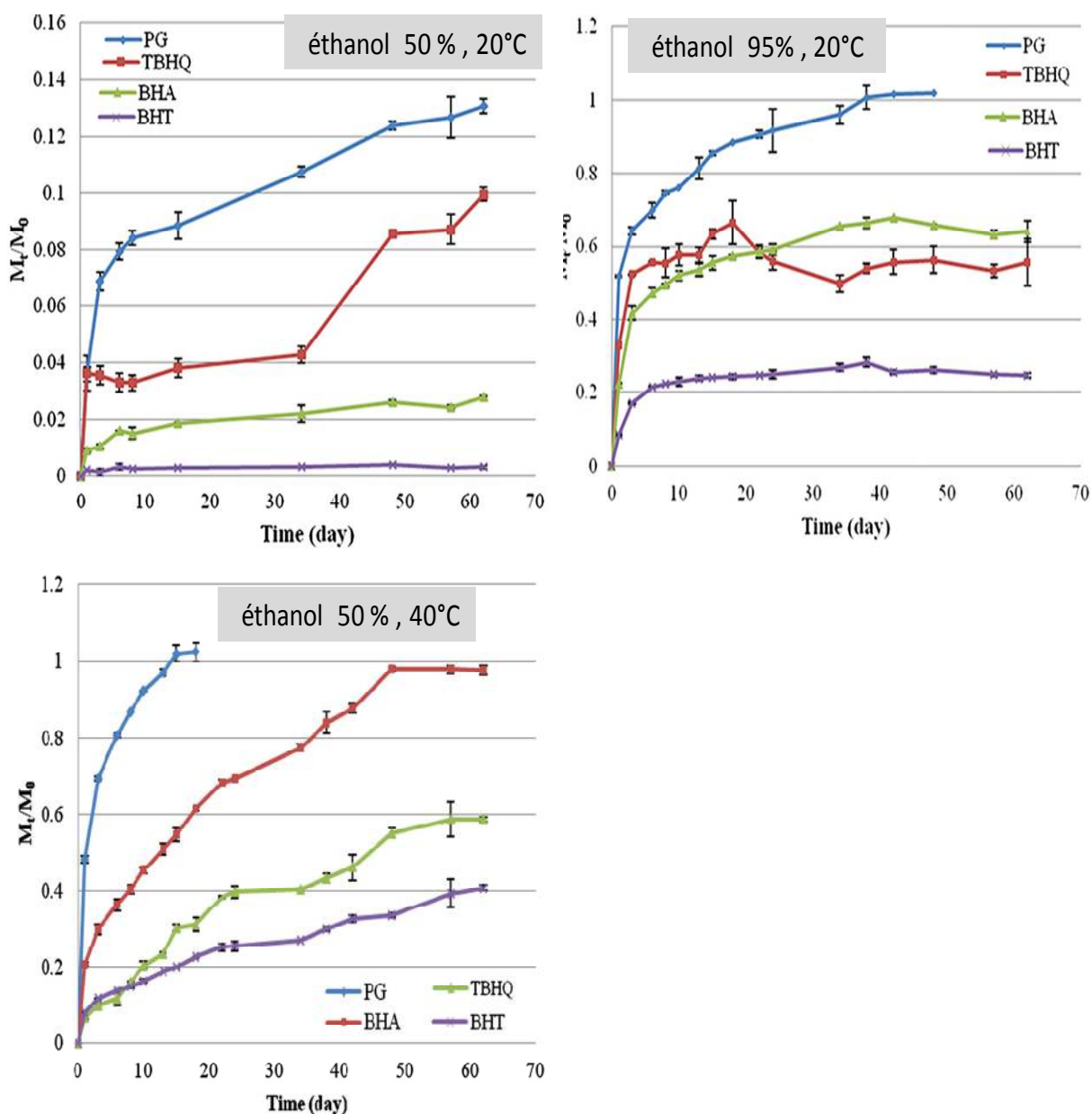


Figure II.8. Evolution de M_t/M_0 rapport des masses d'antioxydant migré M_t et initiale M_0 en fonction de la durée de contact [32].

Une autre étude réalisée par une équipe japonaise a permis de mettre en évidence la migration de l'acide lactique, le lactide dans l'eau mis au contact des films en PLA à différentes températures. Les quantités migrantes exprimées en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de film sont regroupées dans le tableau II.4. On remarque que la migration la plus élevée correspond à 95°C. [33]

Chapitre II: Polymères biodégradables-PLA

Tableau II.4: Effet de la température sur la migration de l'acide lactique et du lactide dans l'eau au contact des films en PLA [33].

Temperature °C	Quantités migrées/cm ²	
	acidelactique	Lactide
20	0.24	-
40	0.24	-
60	0.22	0.24
80	0.2	0.64
95	0.36	4.12

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 [34, 35].

- 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 [34,35].

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 [34,35].

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[35-38].

L'initiative de la réglementation a été lancée à la fin des années 50 aux USA. En 1972, la commission des communautés européennes a lancé un vaste programme visant à harmoniser toutes les réglementations existant dans le domaine des matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

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

- Principe de l'inertie du matériaux d'emballage et la pureté des denrées alimentaires, selon lequel les matériaux et objets ne doivent pas céder aux denrées alimentaires des composants en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine et d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celui-ci. Cette règle s'applique non seulement à l'emballage mais aussi à tous les objets dans la surface 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

Chapitre III: Interaction emballage-aliment-phénomène de migration –Réglementation et sécurité alimentaire

commission et invitée à établir des règles communautaires et d'autre part, les critères et procédures qu'elle est tenue 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 nécessaires 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 regroupés dans le tableau III.1[35];
 - 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 [35].

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

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

**Chapitre III: Interaction emballage-aliment-phénomène de migration
–Réglementation et sécurité alimentaire**

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 [35-38].

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.

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).[35-38].

Tableau III.2:Quelques exemples tirés de la proposition des directives sur la classification conventionnelle des aliments [34,38].

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

**Chapitre III: Interaction emballage-aliment-phénomène de migration
–Réglementation et sécurité alimentaire**

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.

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

Les essais de migration sont effectués sur l'emballage et dans les conditions d'emploi réel de cet emballage. Le tableau III.3 donne les températures et les durées des tests de migration. Ces conditions sont considérées comme les plus sévères pour déclencher une migration. [38-40].

Tableau III.3: Conditions des essais de migration [35].

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

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, PEHD et le PLA[40].

D.E.TILL [41] à montrée 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 [42] à 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/dn² pour Irganox 1076 et 12 mg/kg ou 2 mg/dn² pour le BHT).

Chapitre VI Résultats et discussion

IV.1. Introduction

La migration de l'antioxydant l'Irganox 1010 présent dans les films en PLA souple et rigide mis au contact de l'éthanol 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.
- spectroscopique IRTF : la régression au cours du temps des bandes caractéristiques de l'additif dans les spectres des films utilisés dans les tests de migration. C'est la raison pour laquelle nous avons procédé à la caractérisation de l'antioxydant, des films en PLA rigide et souple avec et sans additif.

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.

IV.2. Caractérisation de l'Irganox 1010 et du PLA avec et sans additifs par la spectroscopie IRTF

Les spectres de l'Irganox 1010 et des films en PLA avec et sans additif enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} sont illustrés par les figures IV.1 IV.2, respectivement.

IV.2.1. Cas de l'Irganox 1010

Le spectre de l'Irganox 1010 met en évidence des groupements fonctionnels tels que le OH phénolique à 3629 cm^{-1} , le C-O à 1489 cm^{-1} et C-H aromatique à 854 cm^{-1} (figure IV.1). Par ailleurs, on observe une bande carbonyle C=O à 1740 cm^{-1} commune au PLA et l'Irganox 1010 conformément à leurs structures chimiques [45].

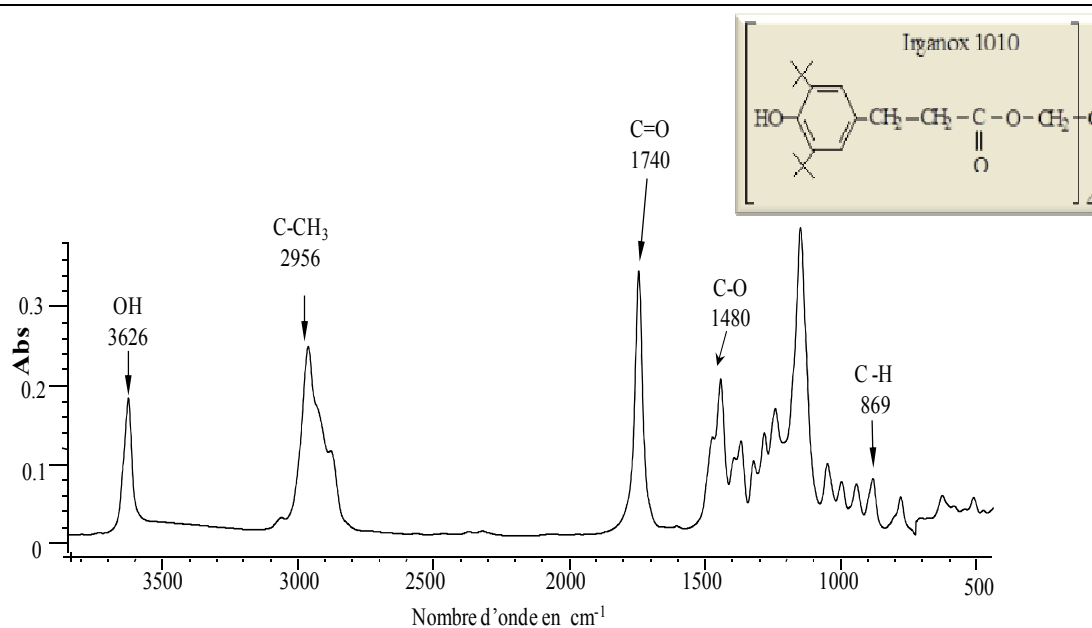


Figure V.1. Spectre IRTF de l'Irganox 1010.

IV.2.2. Cas du PLA

Dans le cas du PLA, les spectres des films (Fs; Fr) avec et sans additif (F₀) montrent la présence de la bande OH acide dans la zone comprise entre 3500 et 3700 cm^{-1} . La liaison C=C est observée à 1644 cm^{-1} (plus marquée dans le spectre du film Fr) suite à la forte teneur en PEG 400 ajouté comme plastifiant.

Les groupements fonctionnels acides C=O et C-O sont marqués par les bandes 1745 (large) et 1458 cm^{-1} , respectivement.

Quant à la bande 750 cm^{-1} , elle est 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 correspondants, de ce fait il est difficile d'identifier et de remarquer la présence de l'Irganox 1010 dans le spectre des films Fs et Fr.

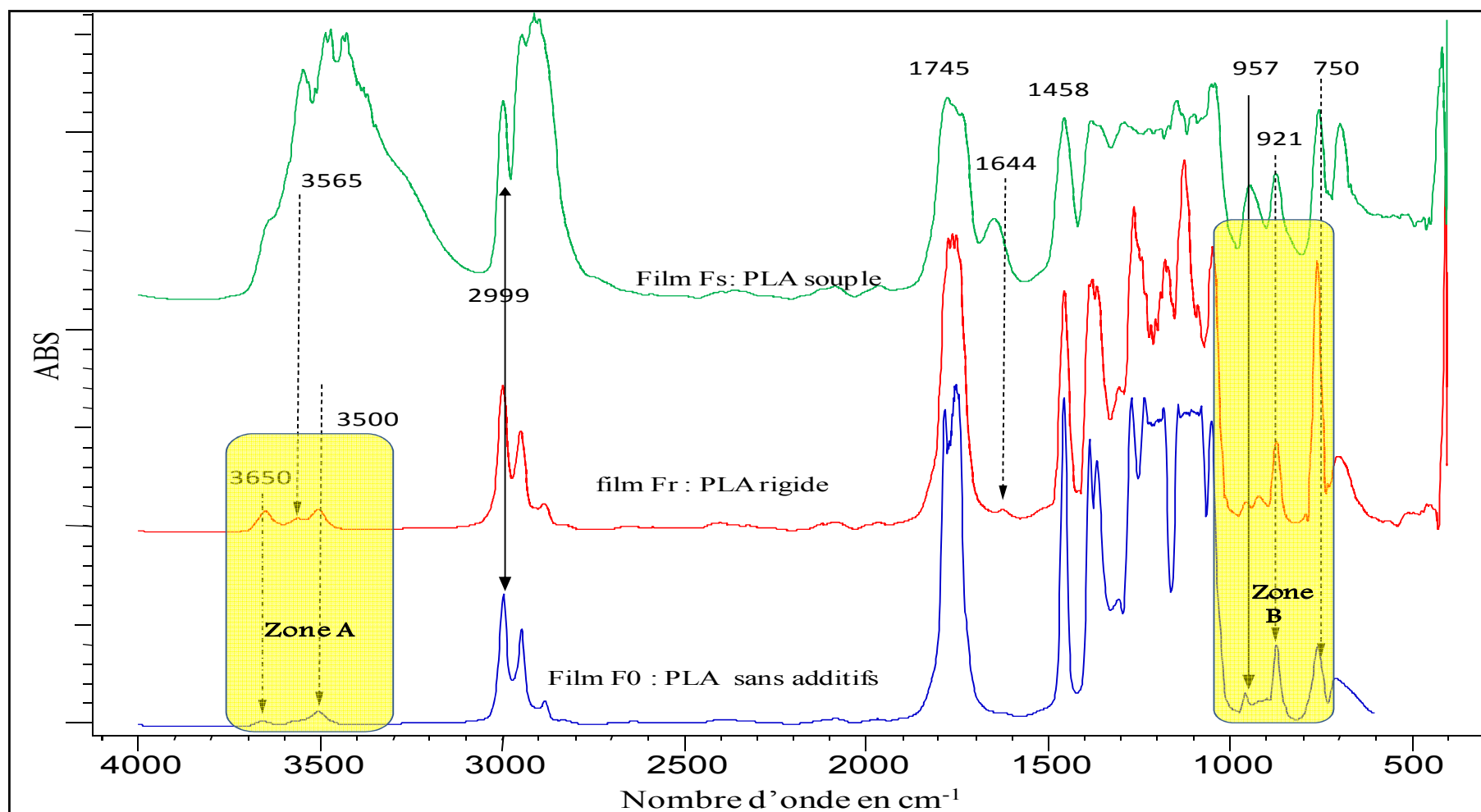


Figure V.2. Spectres IRTF des films rigides Fr, souples Fs et F0 (sans additifs)

Chapitre VI: Résultats et discussion

Par ailleurs, un zoom des zones A et B a permis d'observer les bandes 921 cm^{-1} et 3565 cm^{-1} assez marquées dans le spectre du film Fr. Cependant, elles apparaissent sous forme d'un épaulement dans le spectre du film Fs. Ceci serait dû à un chevauchement avec les bandes d'absorption du PEG 400 dans les zones spectrales considérées (annexe A1).

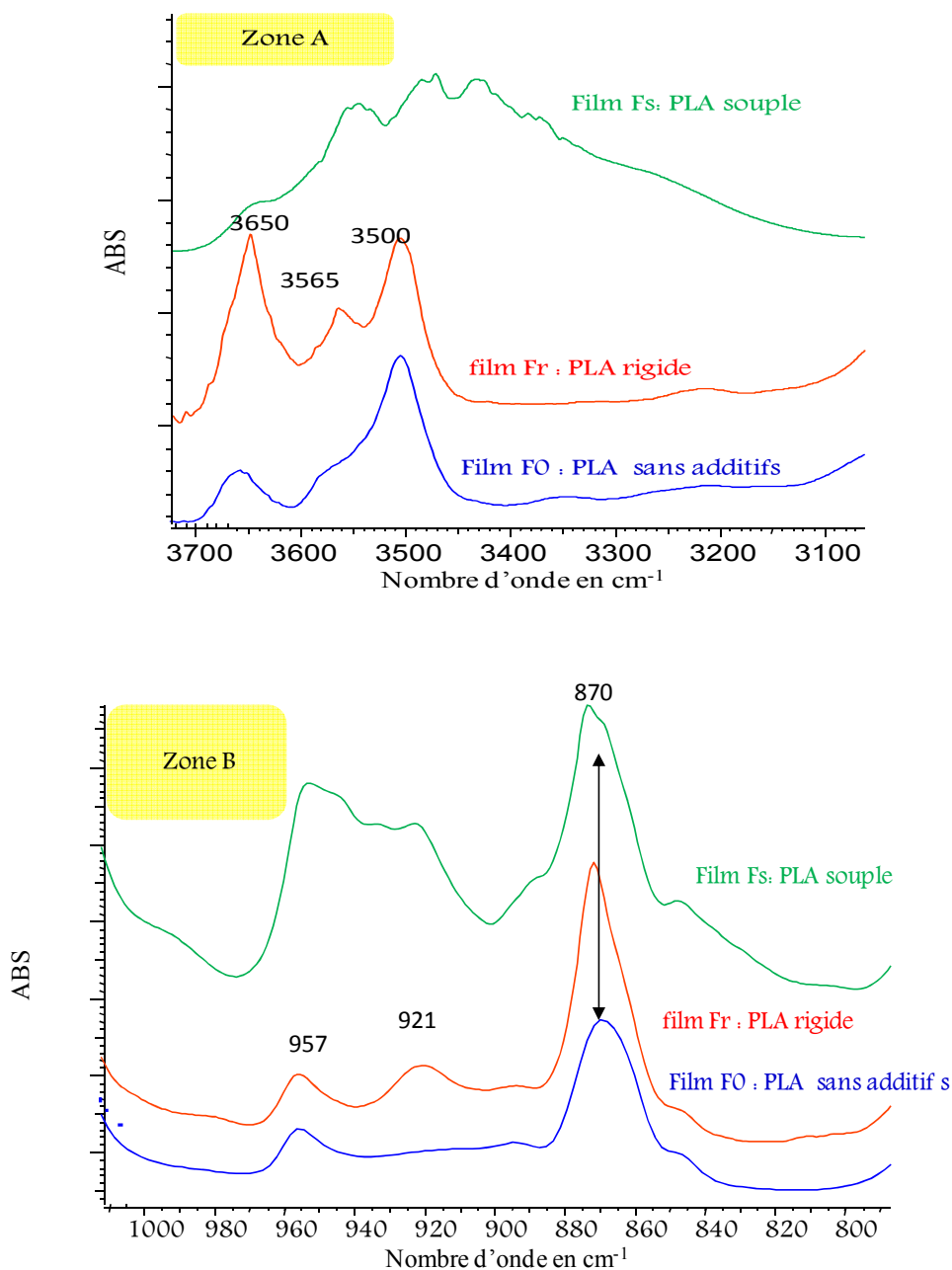


Figure V.3. Spectres IRTF des films rigides Fr, souples Fs et F0 (sans additifs)
-Zoom des zones spectrales A et B de la figure V.2.

IV.2.3. Caractérisation de l'Irganox 1010 par la spectroscopie Uv-Visible.

L'additif a été dissout dans l'éthanol à différentes concentrations pour la gamme d'étalonnage (annexe A2). Les solutions ont été analysées par un balayage de la zone spectrale entre 200 et 400 nm. Les spectres enregistrés montrent une bande d'absorption à 276 nm (figure V.4) attribuée à la liaison C=C du noyau aromatique. Il est important de mentionner qu'une bonne linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration de la gamme d'étalonnage a été obtenue [46].

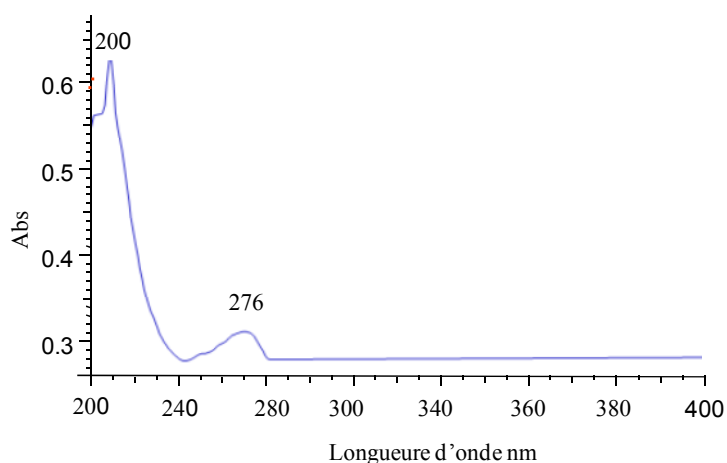


Figure V.3. Spectre UV de l'Irganox 1010.

IV.3. Etude de la migration de l'Irganox 1010 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.

La variation de la masse a été suivie en fonction du temps en adoptant l'expression suivante (equation 1).

$$\sigma = m_0 - m_t \quad (\text{equation 1})$$

Où, m_0 et m_t représentent les masses du film avant et après l'essai de migration (avec séchage).

Chapitre VI: Résultats et discussion

Les pesées des films Fr et Fsavant et après les tests de migration a permis d'obtenir les résultats représentés par la figure V.4 et V5. Ainsi, nous avons remarqué une perte de masse des films dans le cas des essais réalisés aux quatre températures (4;25;40 et 70°C). Pour chaque situation étudiée nous avons mentionné sur la figure la masse moyenne de l'Irganox 1010 présente dans les films (désignée par Masse moyenneadd).

a) Cas des films rigides Fr

Dans le cas des films rigides Fr, nous avons observé que la plus petite masse perdue ($\Delta m = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{g}$ à 4°C) pour l'ensemble des films utilisés aux quatre températures (4; 25; 40 et 70°C) est de 1,43 fois plus élevées que celles de l'additif utilisées (Masse moyenne add = $5,8 \cdot 10^{-4} \text{g}$). Ce résultat serait associé à une migration globale (additif et solvant résiduel: chloroforme non éliminé par au cours du premier séchage des films avant leur immersion dans les liquides.)

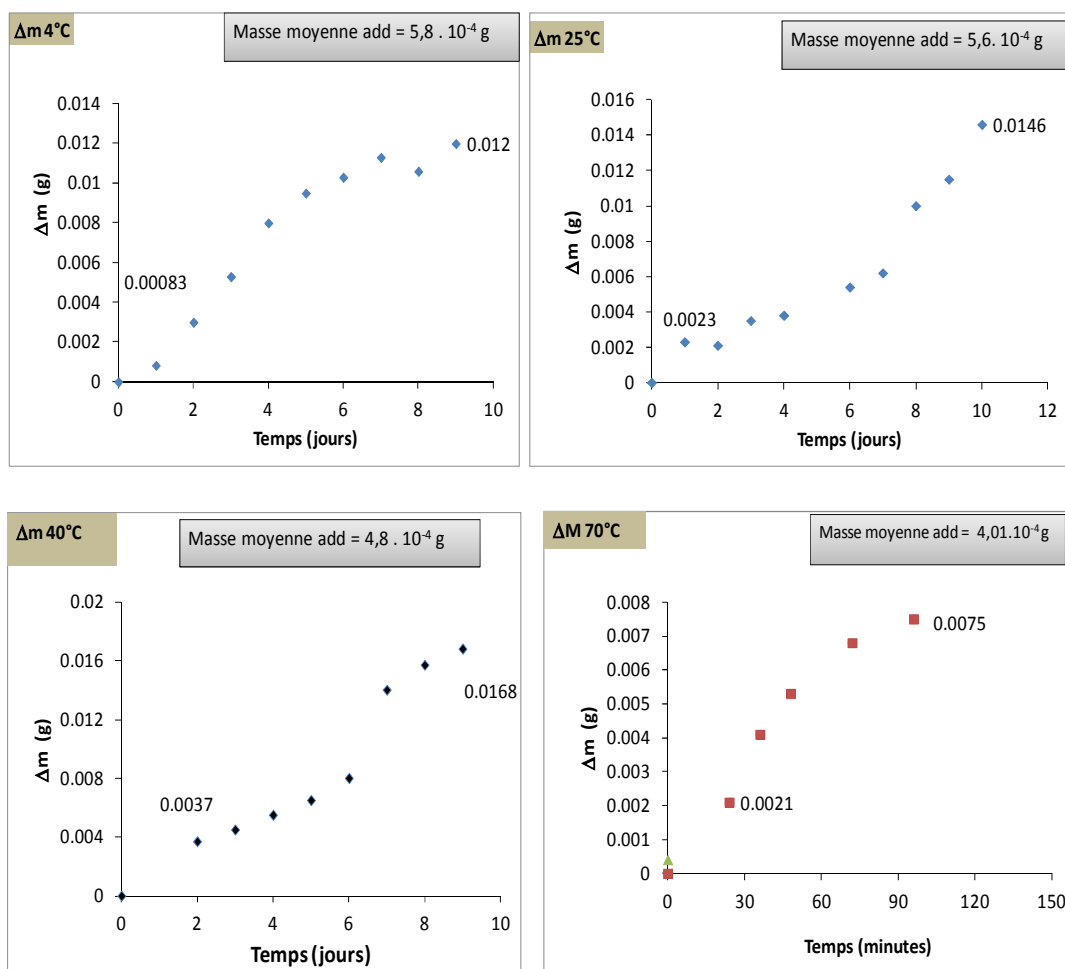


Figure V.4. Variation de la masse des films rigides Fr au cours des tests de migration dans l'éthanol.

b) Cas des films souples Fs

Avec les films souples, nous avons noté que la plus petite masse perdue correspond à l'essai réalisé à 25°C, elle est de l'ordre de ($\Delta m = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{g}$) et serait 4,58 fois plus élevées que celles de l'additif utilisées (Masse moyenne add = $4,15 \cdot 10^{-4} \text{g}$). Comme précédemment, ce fait serait associé également à une migration globale (antioxydant/plastifiant : Irganox 1010/PEG 400 et solvant résiduel: chloroforme).

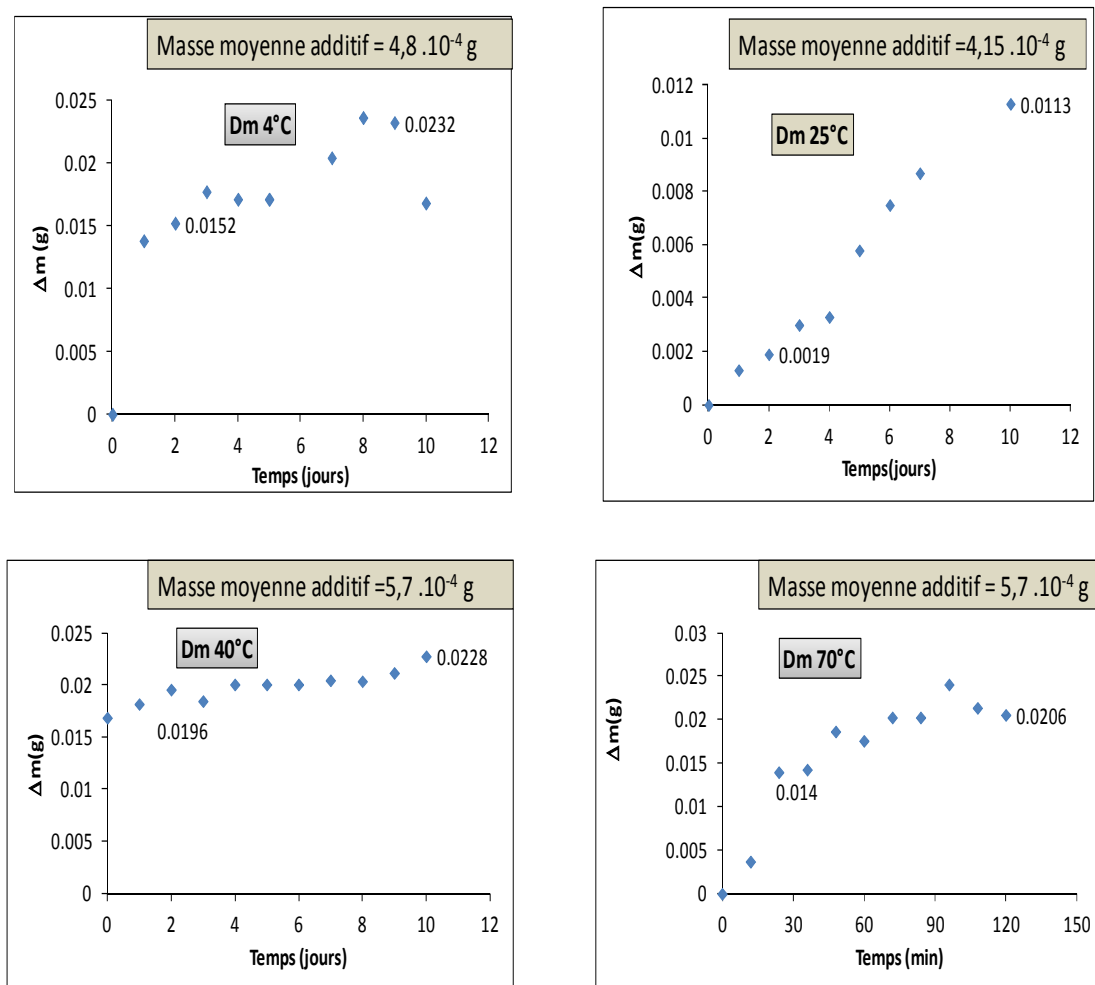


Figure V.5. Variation de la masse des films souples Fs au cours des tests de migration dans l'éthanol.

A titre comparatif le tableau V.1 donne une idée sur l'effet du plastifiant le PEG 400 sur la perte de masse à la fin des essais. Aussi, à 4; 25 ;40 et 70°C nous observons que les films souples Fs donne les pertes de masse Δm les plus élevées par rapport aux films rigides Fr. En effet, le PEG étant plus léger va migrer plus rapidement en entrainant l'autre additif conformément aux données de la littérature [39,40].

Tableau V.1. Valeurs de Δm obtenues à la fin des essais avec les films Fr et Fs à la fin des essais.

Température	4 °C	25°C	40°C	70°C
Fr	0,012	0,0146	0.0168	0,0075
Fs	0,0232	0,0113	0,0228	0,0206

Par ailleurs, nous tenons à signaler que l'augmentation de la température accélère la double migration: la pertedes additifs dans le liquide et la diffusion de ce dernier dans les films selon la littérature [40]. C'est la raison pour laquelle les films doivent être bien séchés après les tests afin d'éliminer toute trace d'éthanol qui masquerait la réelle perte de masse. Tel est le cas des résultats reportés dans le tableau V.1 qui ne sont pas en accord avec les données de la littérature, plus particulièrement avec les films Fs.

IV.4. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol et le fromage mis au contact des films Fr et Fspar la spectroscopie IRTF.

Des tests de migration ont été effectués à (4; 25; 40 et 70°C) pendant 10 jours et 2 heures dans l'éthanol. Les films Fr et Fs 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 des additifs. Celle-ci se traduirait par une diminution de la bande OH au cours du temps commune à l'Irganox 1010 et le PEG 400 dans les spectres des films Fr et Fs. Par ailleurs, la diffusion du simulant liquide dans les films sera marquée par l'augmentation de l'ensemble des bandes d'absorption.

IV.4. 1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr dans l'éthanol

L'étude des spectres des films Fr enregistrés après les tests effectués aux quatre températures 4; 25; 40 et 70°C sont illustrés par la figureV.6. Ainsi, à titre

d'exemple nous observons une importante régression de la bande 750 cm^{-1} au bout de 24mn à 4°C qui serait associée à la diffusion du chloroforme résiduel non éliminé au cours du séchage du film avant l'analyse par la spectroscopie IRTF. D'un autre coté, nous avons remarqué l'augmentation de certaines bandes d'absorption notamment à 1350 ; 1450 et 1745 cm^{-1} engendrée par le transfert de l'éthanol dans le film et qu'également nous n'avons pas pu l'éliminer par séchage. Ces observations sont notés dans la plupart des spectres des films enregistrés après les essais réalisés à 25 ; 40 et 70°C .

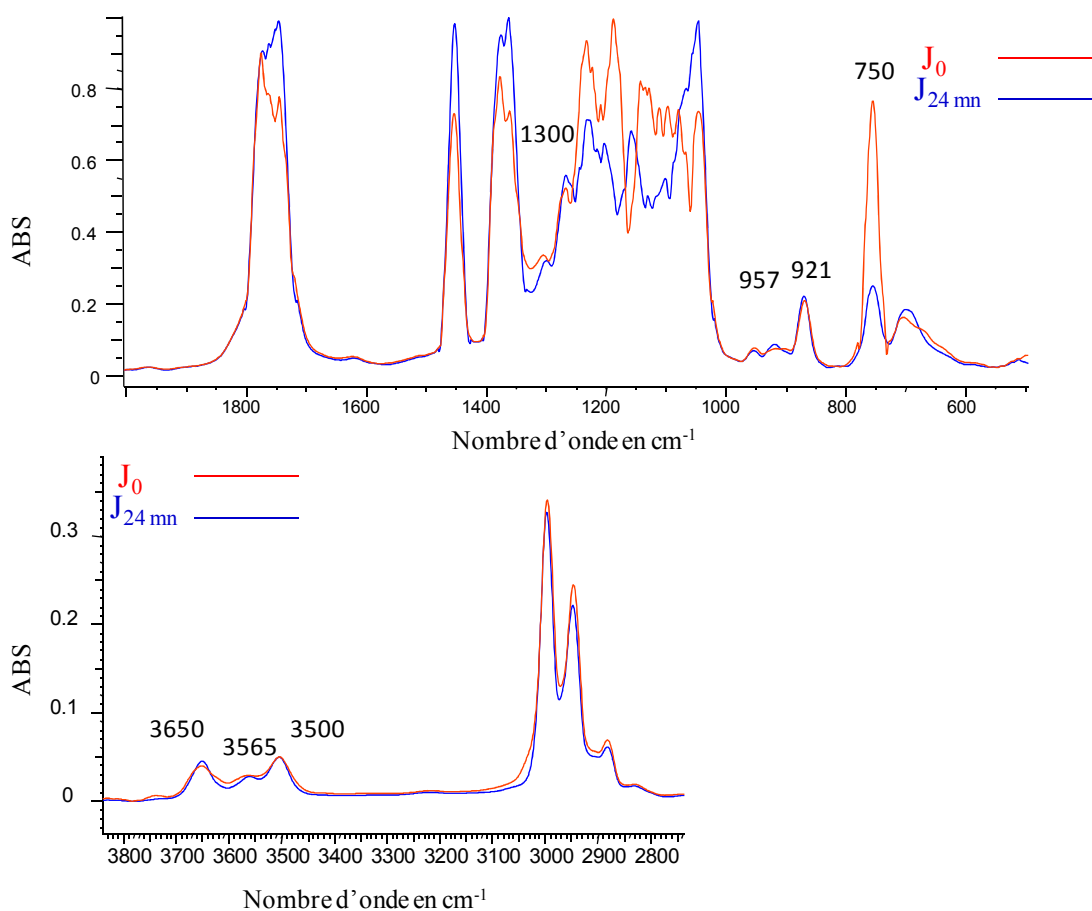


Figure V.6. Spectres d'un film Fr avant et après immersion dans l'éthanol pendant 24 mn à 4°C .

Nous tenons à signaler que l'étude cinétique de la migration de l'Irganox 1010 par la spectroscopie IRTF ne pourrait être possible que si les films sont bien séchés avant et après les tests. Ce qui supposerait des séchages répétés et plusieurs analyses effectués pour chaque film en alternance. C'est la raison pour laquelle, nous nous sommes limités uniquement à la présentation de quelques résultats qui traduiraient le phénomène de transfert (additif vers le liquide et liquide vers le film en PLA).

IV.4. 2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fsdans l'éthanol

Le phénomène d'interaction entre les films souples Fset l'éthanol est illustré par la figure V.7 qui à titre d'exemple montredansle cas d'un test effectué à 25°C :

- i. une faible intensité (ou l'aire) de la bande 750 cm^{-1} dans le spectre J_0 , ce qui supposerait que le film serait bien sec (cad une faible présence de chloroformé).
- ii. une régression de plusieurs bandes (921 ; 959 ; 1644 cm^{-1}) et celle de OH entre 3100 et 3700 cm^{-1} dans le spectre J_1 . Ce qui traduirait une migration importante des deux additifs (PEG 400 et l'Irganox 1010). En effet, le PEG 400 étant plus léger que l'Irganox 1010 va diffuser rapidement dans l'éthanol en entraînant l'antioxydant comme il est mentionné dans la littérature [36,39-41].
- iii. une augmentation des bandes (1350 ; 1450 et 1745 cm^{-1}) dans le spectre J_1 due à la diffusion de l'éthanol dans le film.

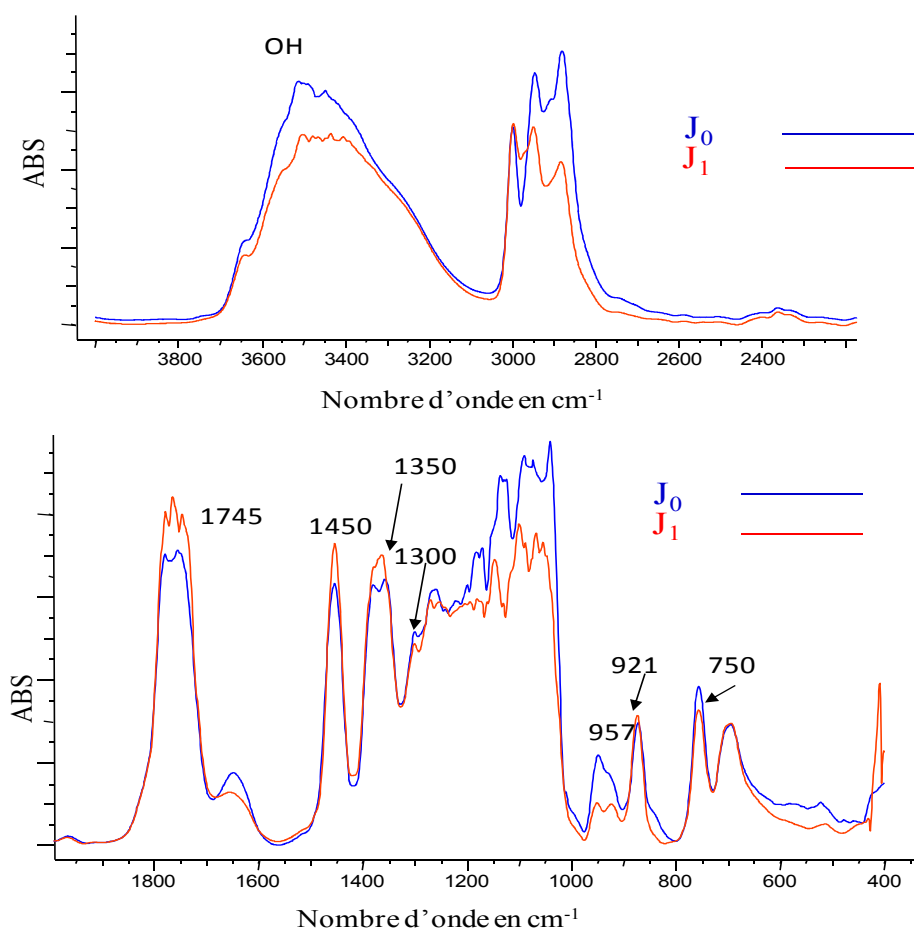


Figure V.7 Spectres d'un film Fr avant et après immersion dans l'éthanol pendant un jour 25°C.

IV.4. 3. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs et Frau contact du fromage

IV.4. 3.1. Essai avec les films souples Fr

les spectres des films rigides avant et après la mise au contact du fromage à 4°C nous ont permis d'observer les modifications suivantes (figure V.8 à titre d'exemple):

- régression de la bande d'absorption à 750 cm⁻¹ que nous avons précédemment attribué au chloroforme résiduel,
- régression des bandes d'absorption à 921; 957 et 1300cm⁻¹ ainsi que celles de zone comprise entre [3400; 3800]cm⁻¹ qui pourrait être due à la perte de l'Irganox 1010,
- Augmentation des bandes 1400; 1450 et C=O à 1745 cm⁻¹ engendrée par la diffusion de la matière grasse du fromage dans les films Fr.

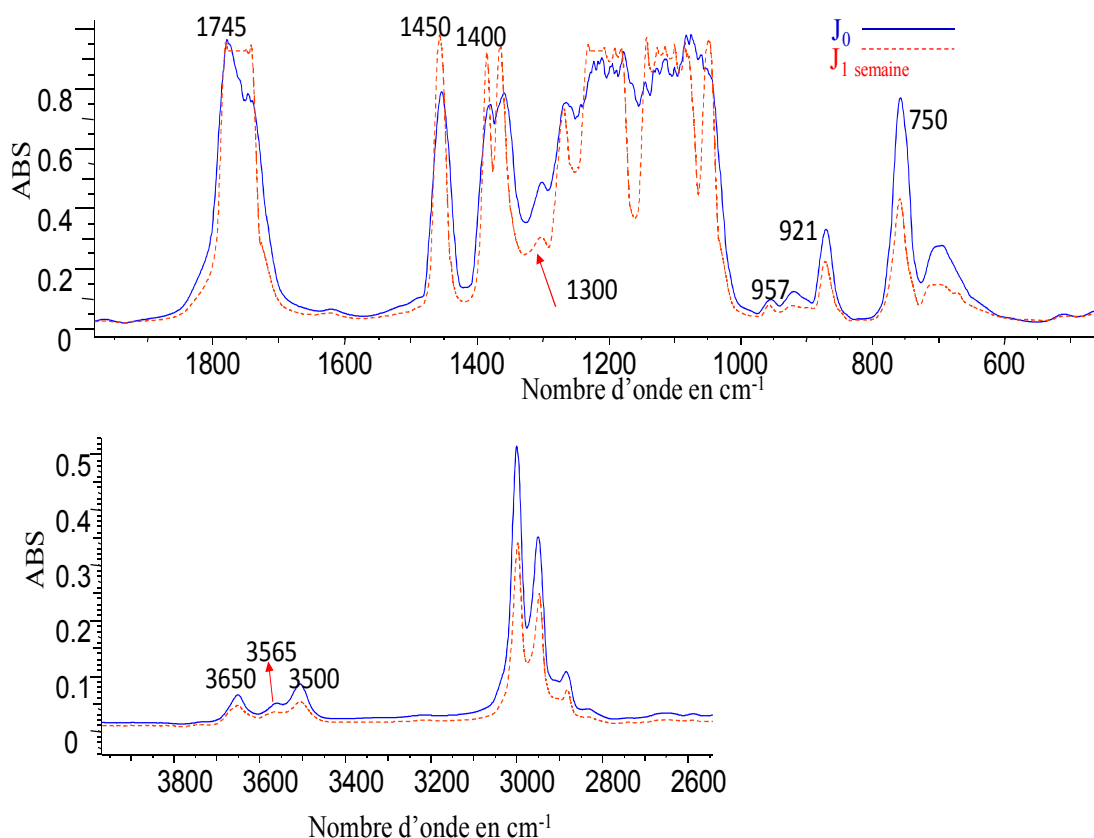


Figure V.8 Spectres d'un film Fr avant et après contact du fromage pendant une semaine à 4°C.

Nous tenons à signaler que de cette matière grasse possède des bandes communes avec le PLA car elle est constituée d'acides gras saturés et insaturés [47]. Par ailleurs, l'élimination de cette matière grasse serait impossible par le nettoyage des films à l'aide d'un papier absorbant. Au bout de la deuxième la diffusion de la matière grasse dans le film s'avère plus importante au point où l'aire de la majorité des bandes d'absorption augmente, (figure V.9)

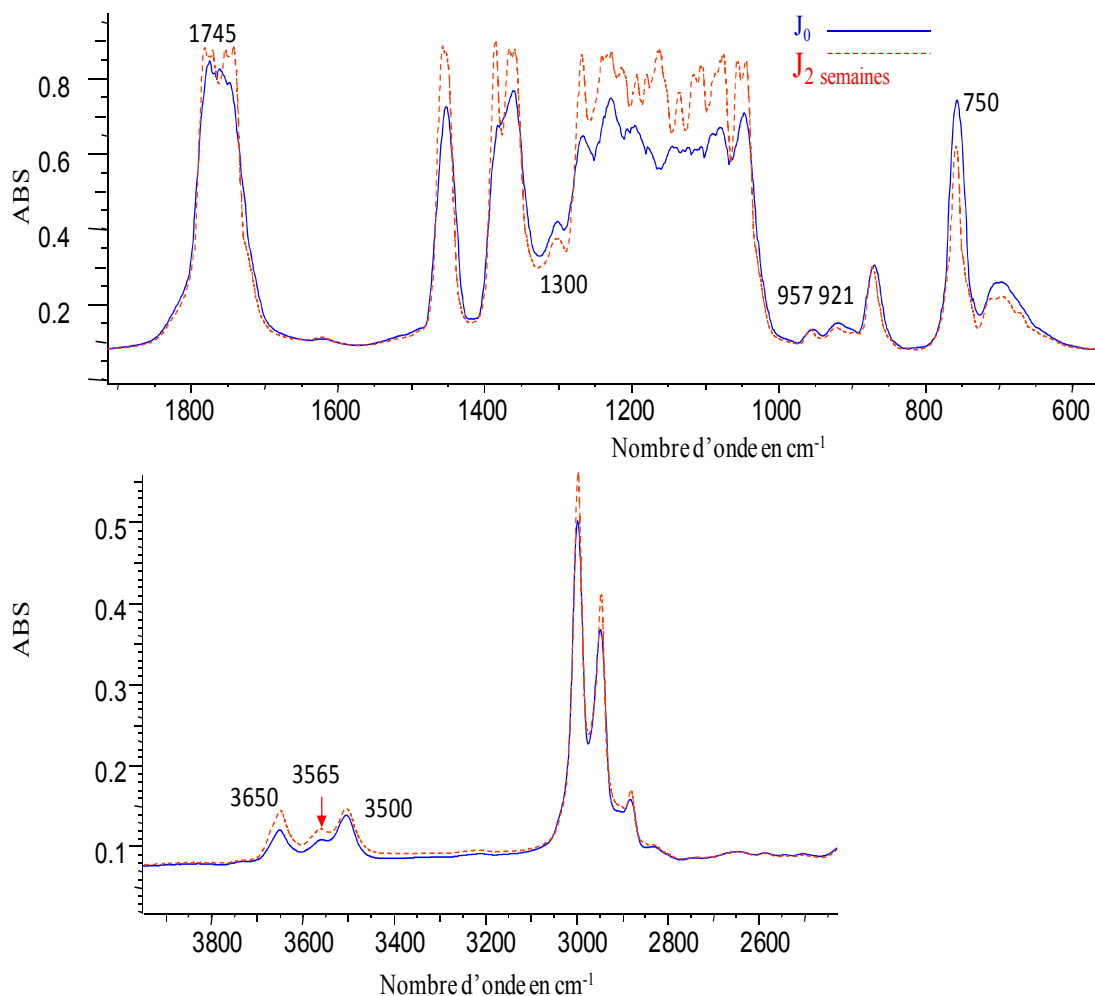


Figure V.9 Spectres d'un film Fr avant et après contact du fromage pendant deux semaines à 4°C.

IV.4. 3.2. Essai avec les films souples Fs

Les spectres des films souples correspondant aux tests de migration réalisés au contact fromage sont illustrés par les figures V.10- V.11. L'évolution de l'aire de quelques bandes au cours du temps est donnée dans le tableau V.2. Les valeurs

Chapitre VI: Résultats et discussion

montrent des % régression de l'aire des bandes d'absorption qui exprimeraient la perte des additifs (957 et 1644 cm^{-1}) et la diffusion du chloroforme à 750 cm^{-1} .

Tableau V.2. % régression de l'aire des bandes d'absorption.

	1 semaine	4 ^{eme} semaine	9 ^{eme} semaine
% à 750 cm^{-1}	30.12	10.39	33.61
% à 957 cm^{-1}	7.02	5.85	8.26
% à 1644 cm^{-1}	5.36	-15.31	20.19

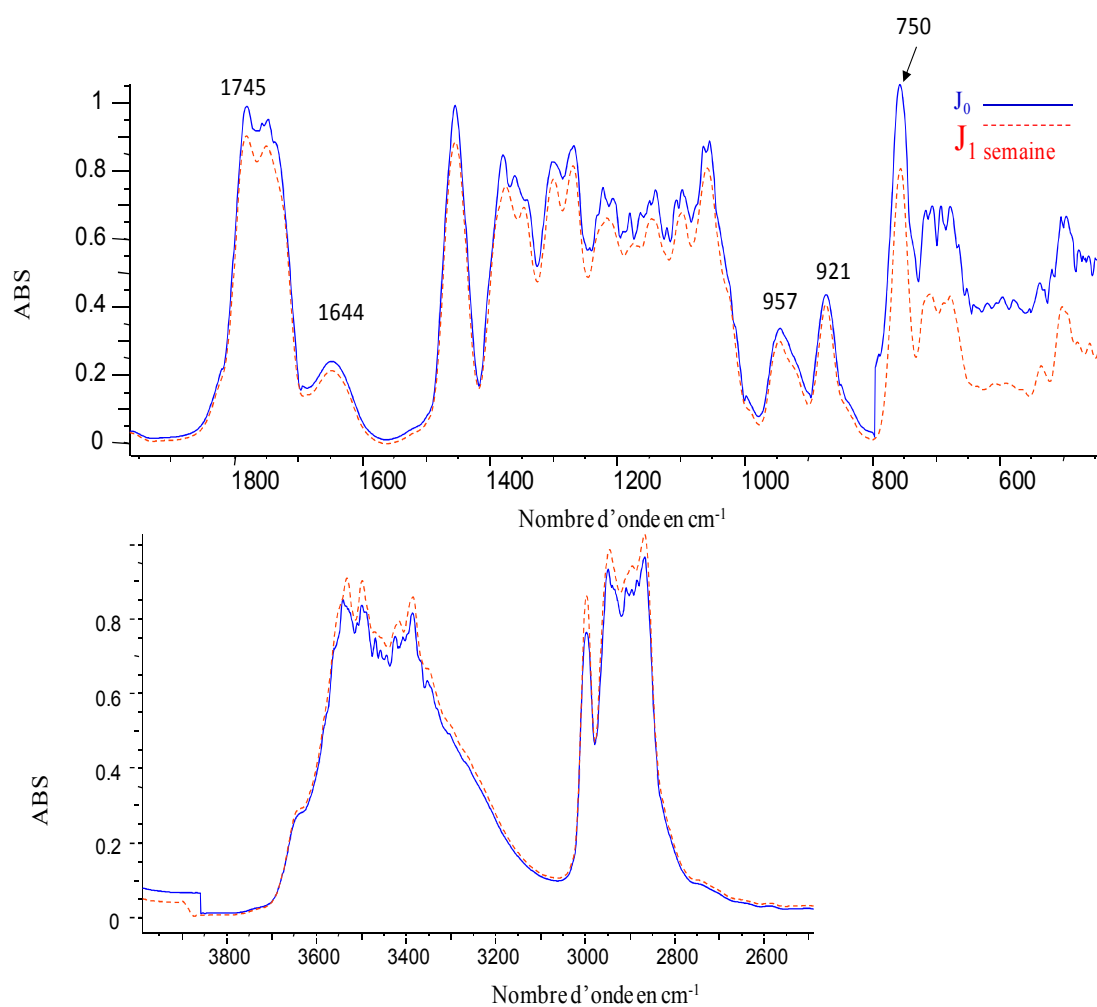


Figure V.10. Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant une semaine à 4°C.

Ainsi, nous remarquons que la migration est plus marquée au bout de la neuvième semaine. Par ailleurs, nous remarquons que le % de régression de la bande 1644 cm^{-1} correspondant à quatrième semaine est négatif, ceci serait dû à une quantité de matière grasse importante dans le film, ce qui pourrait masquer la réelle migration des additifs.

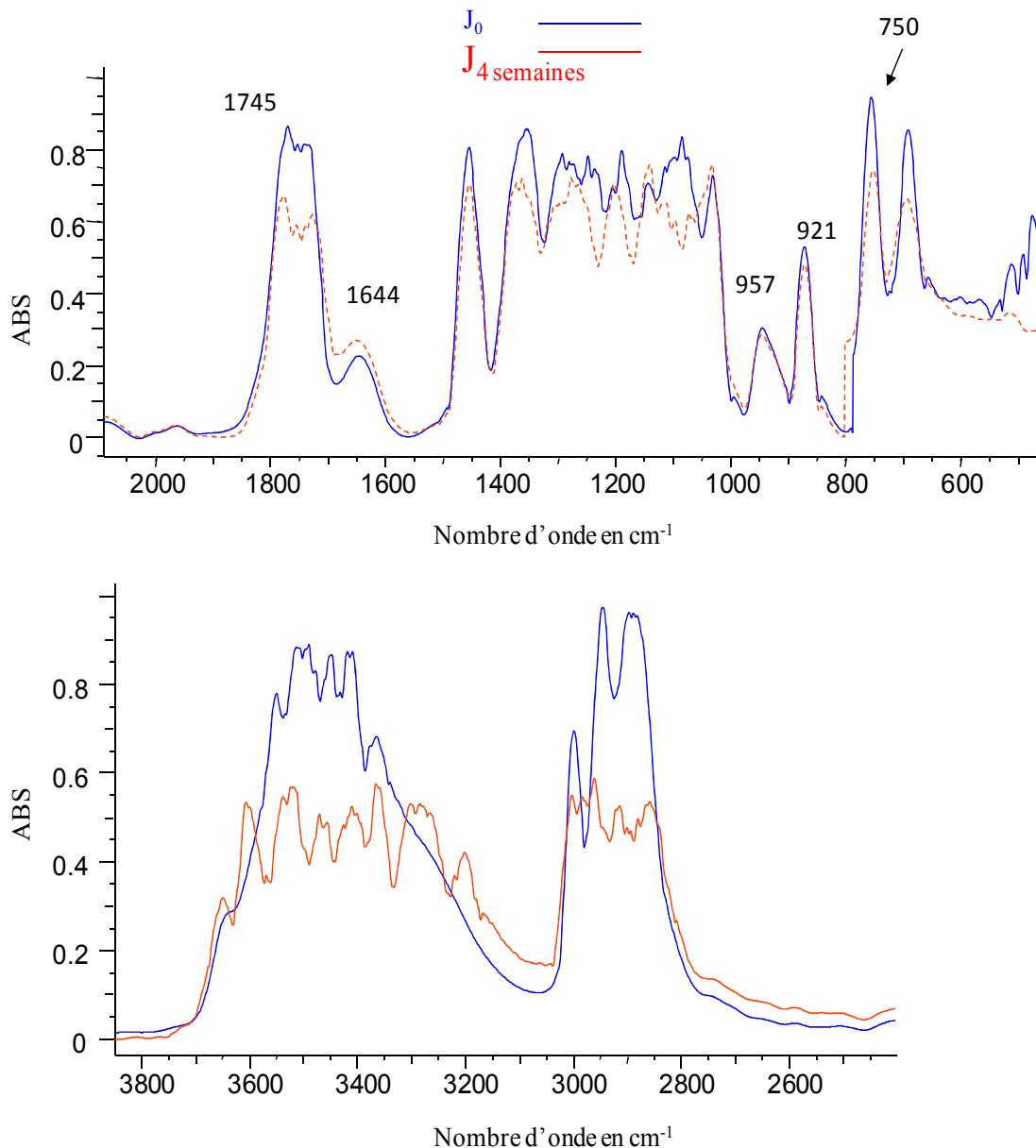


Figure V.11. Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant quatre semaines à 4°C.

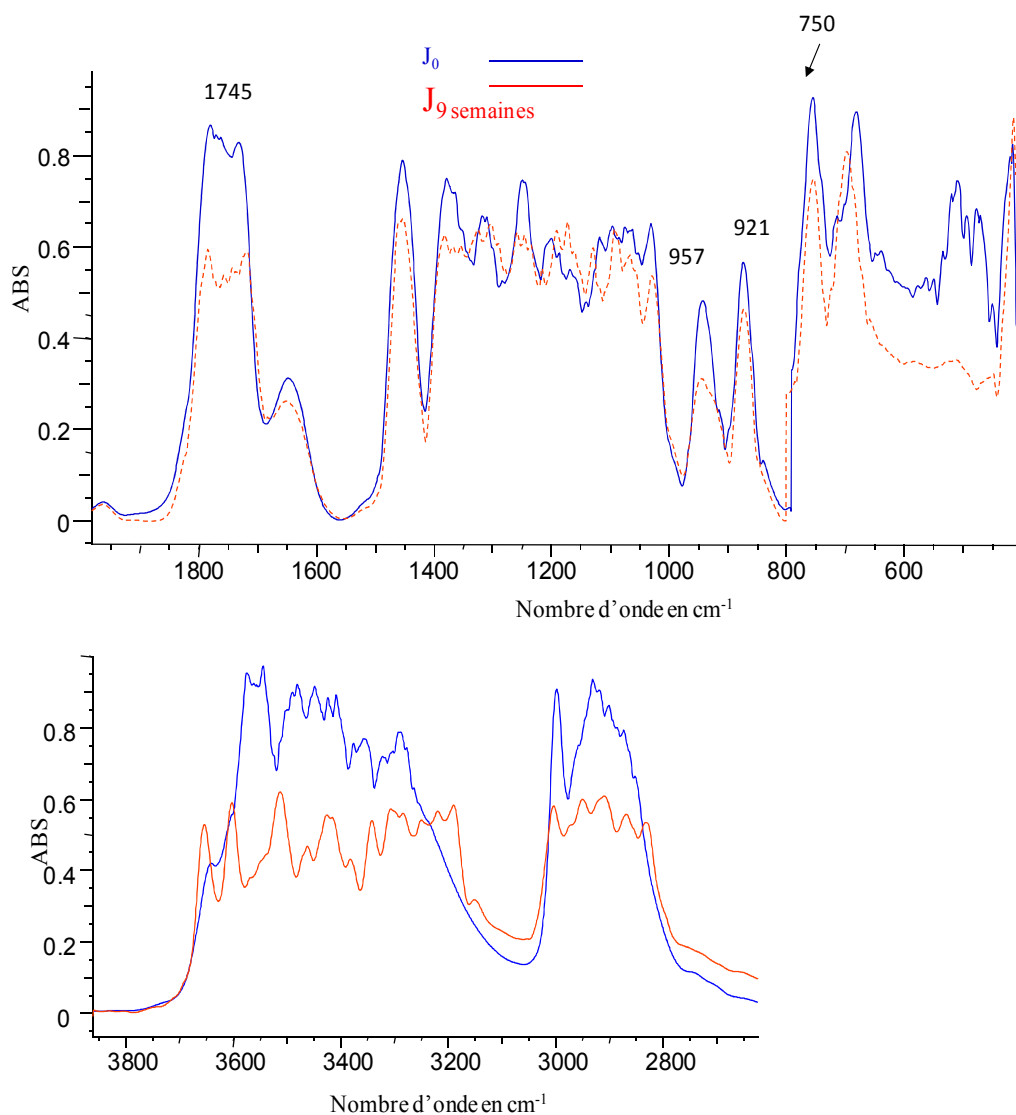


Figure V.12. Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant neuf semaines à 4°C.

IV.5. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol par la spectroscopie UV-visible

IV.5.1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr

La migration de l'antioxydant dans l'éthanol a été mise en évidence 276 nm aux quatre températures (4°; 25; 40 et 70°C). Elle est exprimée par un % dont la représentation graphique est illustrée par la figure V.13.

Aussi, les résultats trouvés à 4°C ne font état d'aucune trace de l'Irganox 1010. Ce qui n'exclut en aucun cas l'absence d'une éventuelle migration. C'est plutôt la limite de détection de l'appareil qui en est à la cause.

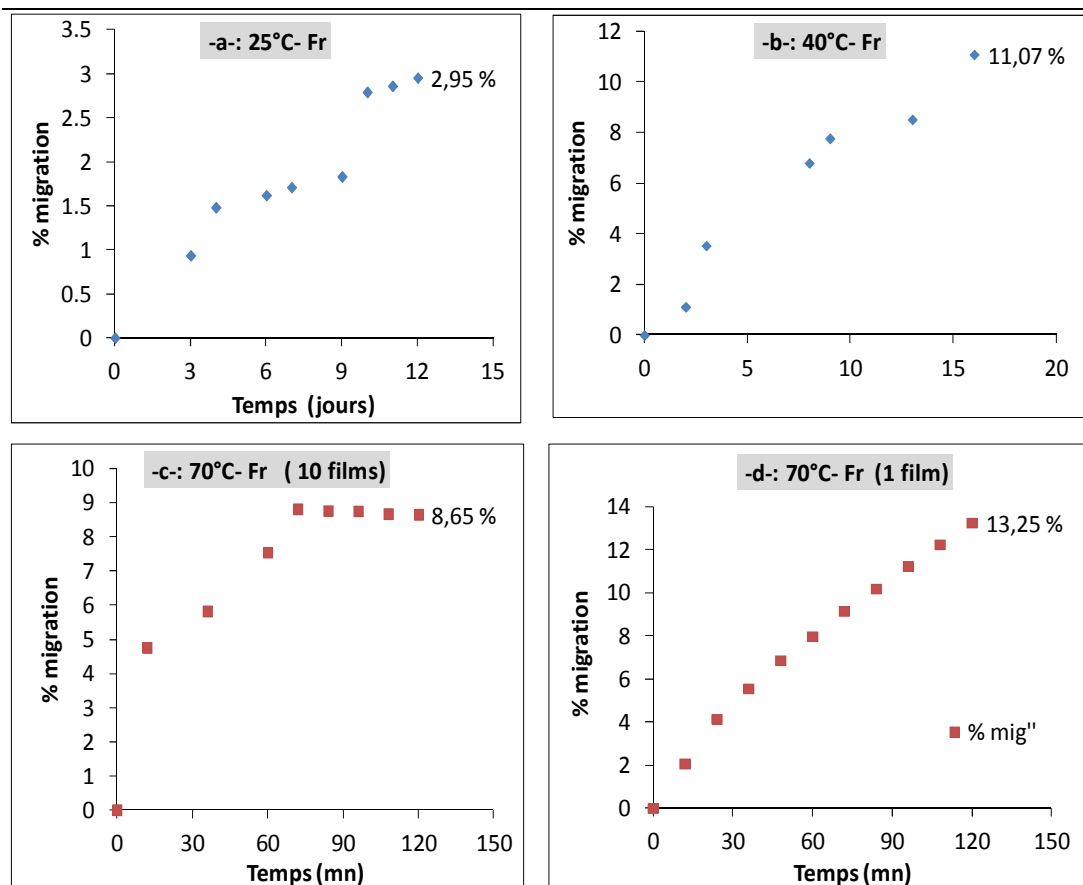


Figure V.13. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fr.

Pour les autres températures (25; 40 et 70°C), les % obtenus montrent que la migration augmente avec la température comme il est signalé dans la littérature [40]. En effet, les % de migration les plus élevés correspondent aux essais réalisés à 70°C avec dix films (procédé 1) et un seul film (procédé 2). Le tableau V.2 regroupe les % de migration observés à la fin des essais.

Tableau V.3. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fr obtenus à la fin des essais.

	Températures °C			
	4	25	40	70
% de migration	0	2,95	11,07	8,65 (procédé1) 13,25 (procédé2)

Par ailleurs, nous remarquons que l'essai réalisé à 70°C selon le procédé 2 (ou nous avons utilisé un seul film immergé dans 10 mL d'éthanol qui sont renouvelés toutes les 12 mn) conduit à une migration plus importante. Ce résultat était prévisible car le phénomène de diffusion est dû à un gradient de concentration dans le simulant liquide [40], le fait de le renouveler ce dernier, on crée de nouveau un gradient de concentration qui déclenche la migration de l'additif.

IV.5.2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs

Les tests réalisés avec les films souples Fs ont donné les résultats représentés par la figure V.14. Nous avons noté des taux de migration plus élevés par rapport à ceux obtenus avec les films rigides (tableau V.4). C'est le plastifiant PEG 400 qui aurait accéléré la diffusion de l'Irganox 1010. Selon les données de la littérature les additifs de bas moléculaire sont très mobiles, ils diffusent rapidement et entraînent la migration des autres additifs [40].

Tableau V.4. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fs obtenus à la fin des essais.

	Températures °C		
	25	40	70
% de migration			8,07 (procédé1)
	16	16,07	16,54 (procédé2)

Par ailleurs, l'effet de la température sur la migration n'est pas observé dans ces essais contrairement aux données de la littérature qui stipule que l'augmentation de la température accélère la migration.

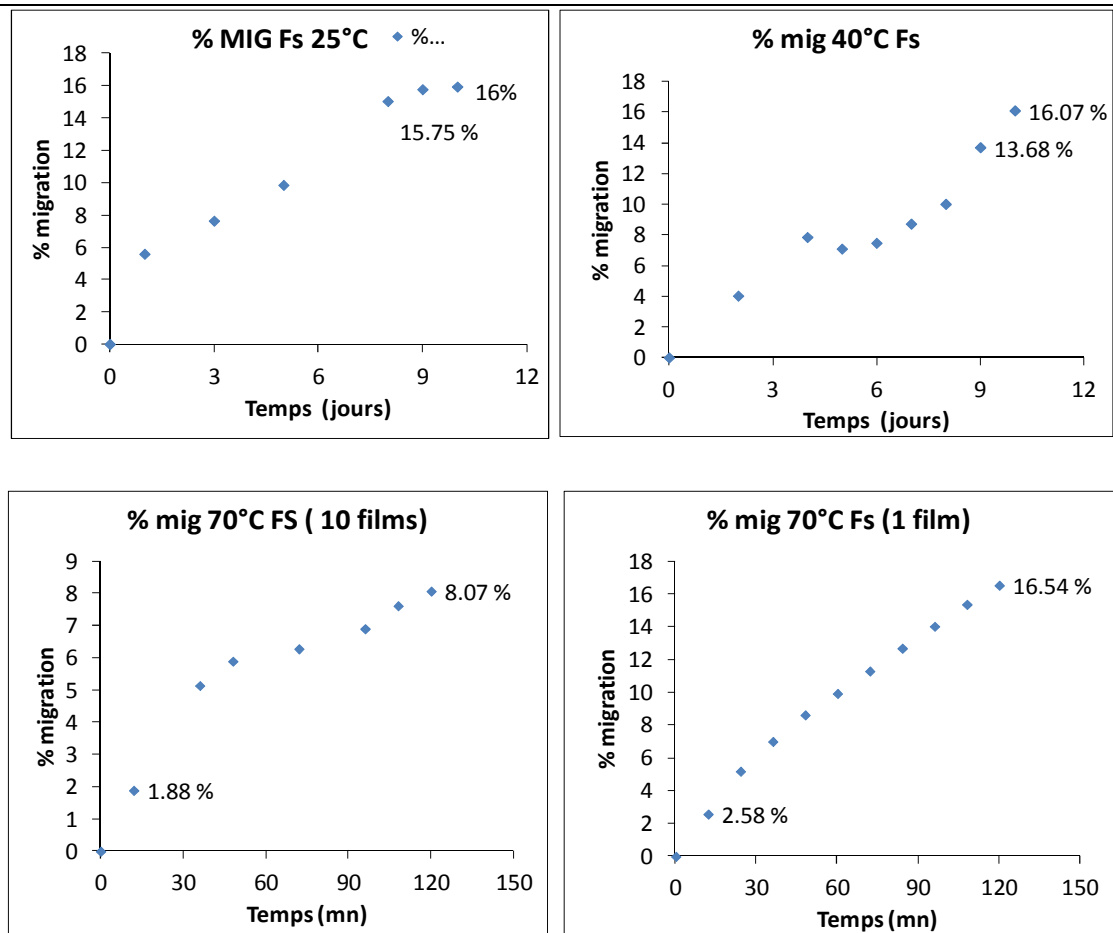


Figure V.14. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fs.

Chapitre V: Résultats et discussion

V.2.3. Caractérisation de l'Irganox 1010 par la spectroscopie Uv-Visible.

L'additif a été dissout dans l'éthanol à différentes concentrations pour la gamme d'étalonnage (annexe A2). Les solutions ont été analysées par un balayage de la zone spectrale entre 200 et 400 nm. Les spectres enregistrés montrent une bande d'absorption 276 nm (figure V.4) attribuée à la liaison C=C du noyau aromatique. Il est important de mentionner qu'une bonne linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration de la gamme d'étalonnage a été obtenue [46].

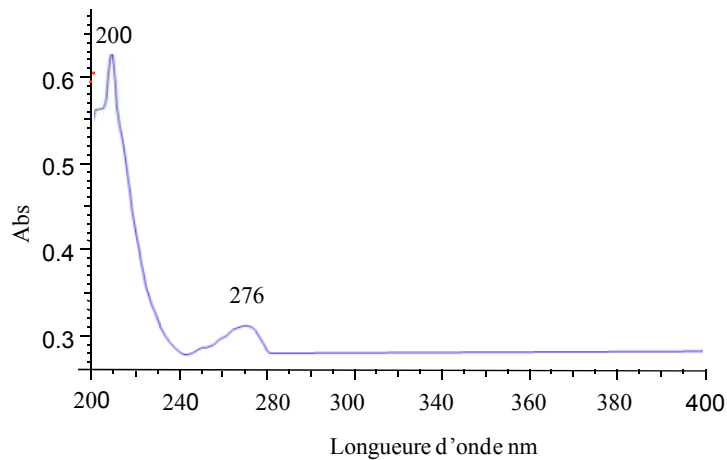


Figure V.3 : Spectre UV de l'Irganox 1010.

V.3. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans 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.

La variation de la masse a été suivie en fonction du temps en adoptant l'expression suivante (equation 1).

$$\sigma = m_o - m_t \quad (\text{equation 1})$$

Où, m_o et m_t représentent les masses du film avant et après l'essai de migration (avec séchage).

Chapitre V: Résultats et discussion

Les pesées des films Fr et Fs avant et après les tests de migration a permis d'obtenir les résultats représentés par la figure V.4 et V5. Ainsi, nous avons remarqué une perte de masse des films dans le cas des essais réalisés aux quatre températures (4; 25; 40 et 70°C). Pour chaque situation étudiée nous avons mentionné sur la figure la masse moyenne de l'Irganox 1010 présente dans les films (désignée par Masse moyenne add).

a) Cas des films rigides Fr

Dans le cas des films rigides Fr, nous avons observé que la plus petite masse perdue ($\Delta m = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ à 4°C) pour l'ensemble des films utilisés aux quatre températures (4; 25; 40 et 70°C) est de 1,43 fois plus élevées que celles de l'additif utilisées (Masse moyenne add = $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$). Ce résultat serait associé à une migration globale (additif et solvant résiduel: chloroforme non éliminé par au cours du premier séchage des films avant leur immersion dans les liquides.)

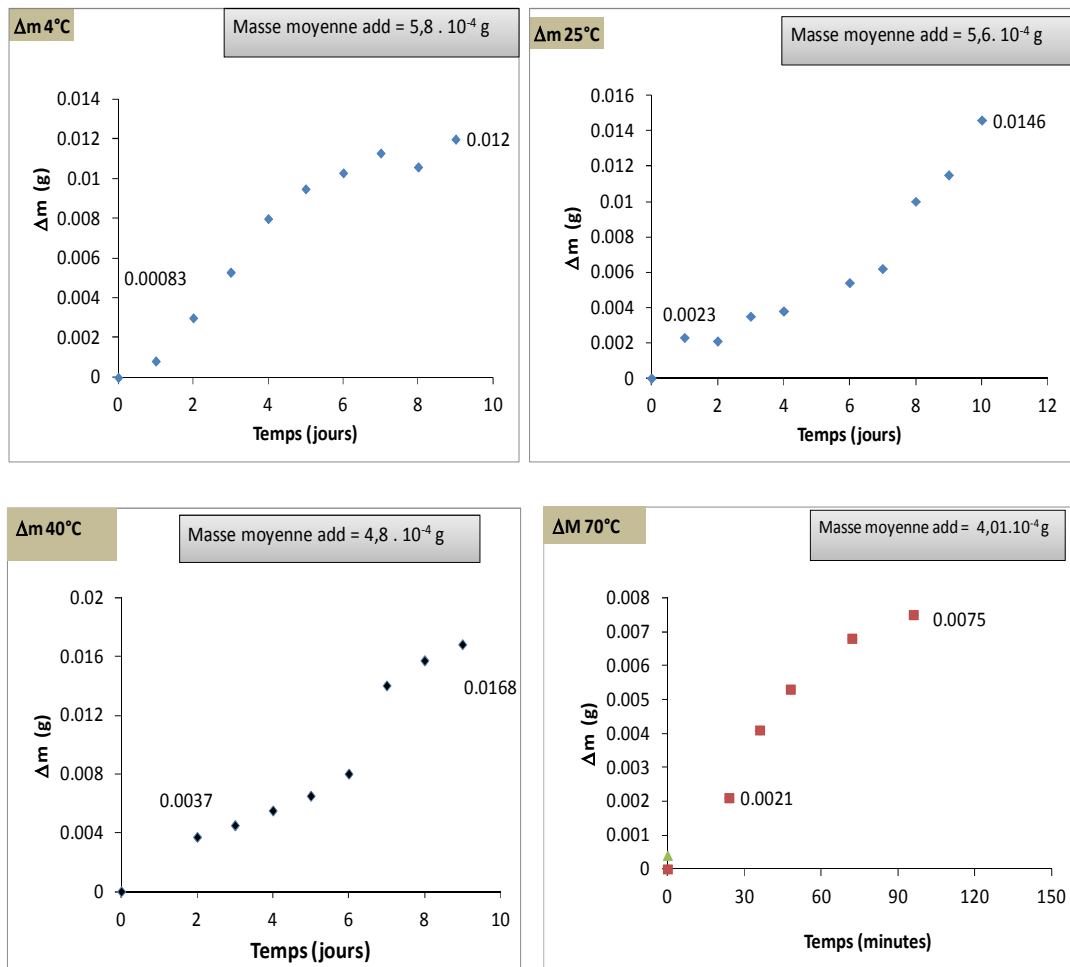


Figure V.4 : Variation de la masse des films rigides Fr au cours des tests de migration dans l'éthanol.

b) Cas des films souples Fs

Avec les films souples, nous avons noté que la plus petite masse perdue correspond à l'essai réalisé à 25°C, elle est de l'ordre de ($\Delta m = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{g}$) et serait 4,58 fois plus élevées que celles de l'additif utilisées (Masse moyenne add = $4,15 \cdot 10^{-4} \text{g}$). Comme précédemment, ce fait serait associé également à une migration globale (antioxydant/plastifiant : Irganox 1010/PEG 400 et solvant résiduel: chloroforme).

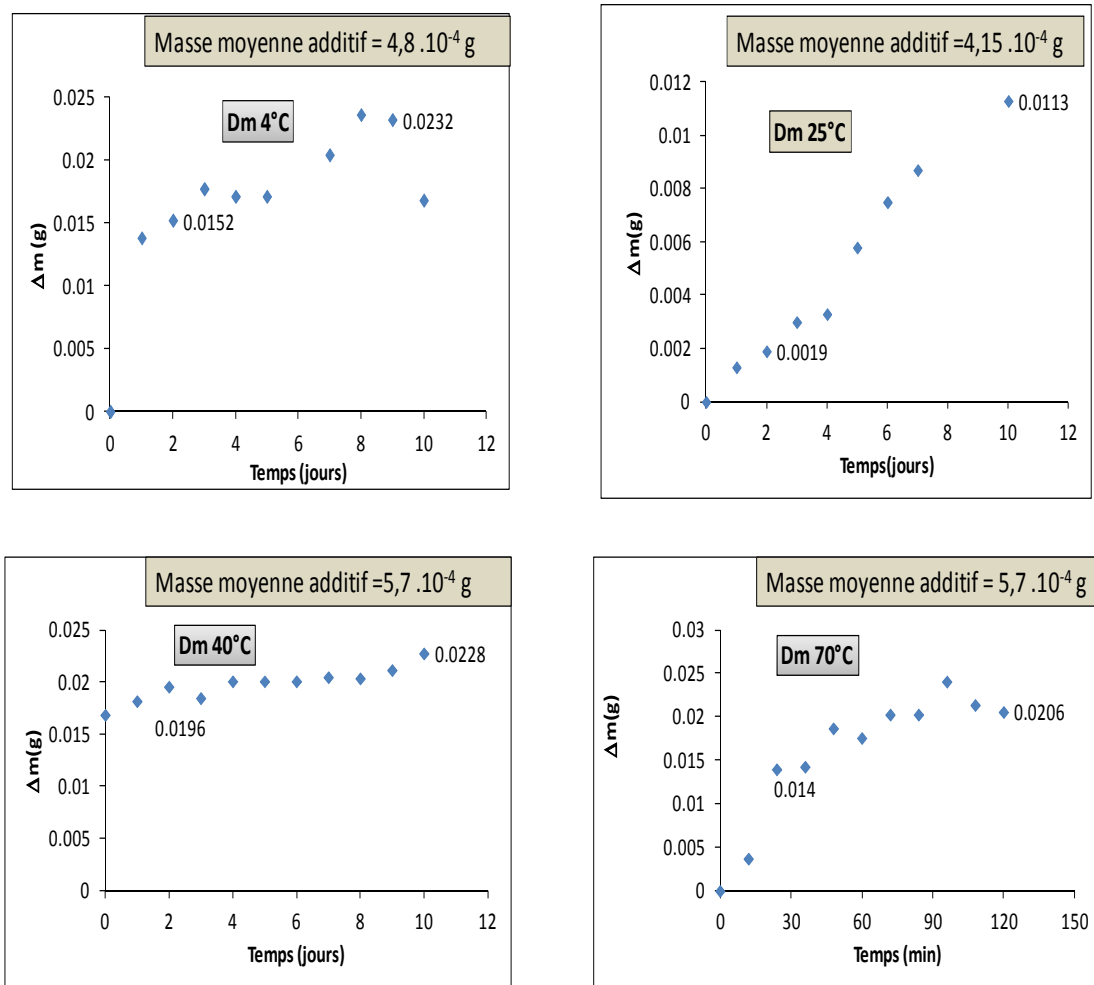


Figure V.5 : Variation de la masse des films souples Fs au cours des tests de migration dans l'éthanol.

A titre comparatif le tableau V.1 donne une idée sur l'effet du plastifiant le PEG 400 sur la perte de masse à la fin des essais. Aussi, à 4; 25 ;40 et 70°C nous observons que les films souples Fs donne les pertes de masse Δm les plus élevées par rapport aux films rigides Fr. En effet, le PEG étant plus léger va migrer plus rapidement en entrainant l'autre additif conformément aux données de la littérature [39,40].

Chapitre V: Résultats et discussion

Tableau V.1 : Valeurs de Δm obtenues à la fin des essais avec les films Fr et Fs à la fin des essais.

Température	4 °C	25°C	40°C	70°C
Fr	0,012	0,0146	0.0168	0,0075
Fs	0,0232	0,0113	0,0228	0,0206

Par ailleurs, nous tenons à signaler que l'augmentation de la température accélère la double migration: la perte des additifs dans le liquide et la diffusion de ce dernier dans les films selon la littérature [40]. C'est la raison pour laquelle les films doivent être bien séchés après les tests afin d'éliminer toute trace d'éthanol qui masquerait la réelle perte de masse. Tel est le cas des résultats reportés dans le tableau V.1 qui ne sont pas en accord avec les données de la littérature, plus particulièrement avec les films Fs.

V.4. Etude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol et le fromage mis au contact des films Fr et Fs par la spectroscopie IRTF.

Des tests de migration ont été effectués à (4; 25; 40 et 70°C) pendant 10 jours et 2 heures dans l'éthanol. Les films Fr et Fs 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 des additifs. Celle-ci se traduirait par une diminution de la bande OH au cours du temps commune à l'Irganox 1010 et le PEG 400 dans les spectres des films Fr et Fs. Par ailleurs, la diffusion du simulant liquide dans les films sera marquée par l'augmentation de l'ensemble des bandes d'absorption.

V.4. 1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr dans l'éthanol

L'étude des spectres des films Fr enregistrés après les tests effectués aux quatre températures 4; 25; 40 et 70°C sont illustrés par la figure V.6. Ainsi, à titre d'exemple nous observons une importante régression de la bande 750 cm^{-1} au bout de 24 mn à 4°C qui serait associée à la diffusion du chloroforme résiduel non éliminé au cours du séchage du film avant l'analyse par la spectroscopie IRTF. D'un autre côté, nous avons remarqué l'augmentation de certaines bandes d'absorption notamment à 1350 ; 1450 et 1745 cm^{-1}

Chapitre V: Résultats et discussion

engendrée par le transfert de l'éthanol dans le film et qu'également nous n'avons pas pu l'éliminer par séchage. Ces observations sont notés dans la plupart des spectres des films enregistrés après les essais réalisés à 25; 40 et 70°C.

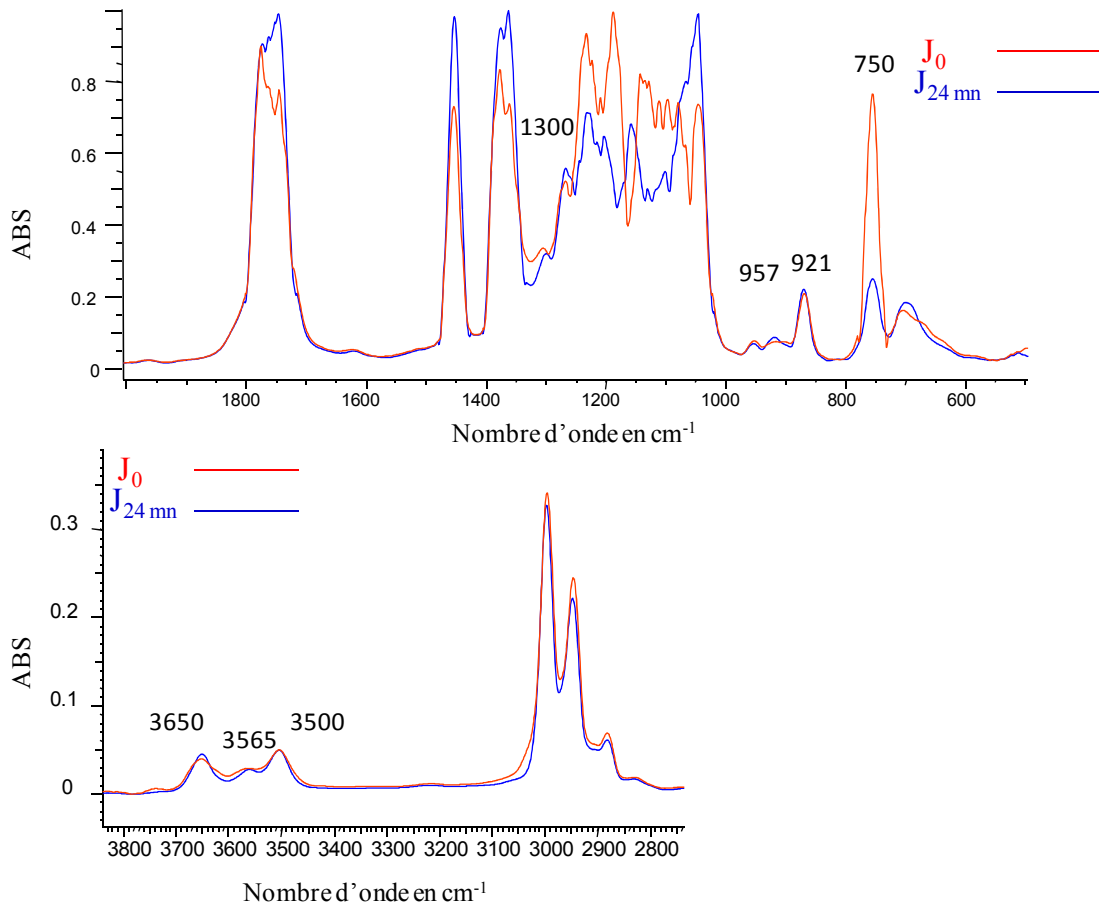


Figure V.6 : Spectres d'un film Fr avant et après immersion dans l'éthanol pendant 24 mn à 4°C.

Nous tenons à signaler que l'étude cinétique de la migration de l'Irganox 1010 par la spectroscopie IRTF ne pourrait être possible que si les films sont bien séchés avant et après les tests. Ce qui supposerait des séchages répétés et plusieurs analyses effectués pour chaque film en alternance. C'est la raison pour laquelle, nous nous sommes limités uniquement à la présentation de quelques résultats qui traduiraient le phénomène de transfert (additif vers le liquide et liquide vers le film en PLA).

V.4. 2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs dans l'éthanol

Le phénomène d'interaction entre les films souples Fs et l'éthanol est illustré par la figure V.7 qui à titre d'exemple montre dans le cas d'un test effectué à 25°C :

- une faible intensité (ou l'aire) de la bande 750 cm^{-1} dans le spectre J_0 , ce qui supposerait que le film serait bien sec (cad une faible présence de chloroformé).
- une régression de plusieurs bandes (921 ; 959 ; 1644 cm^{-1}) et celle de OH entre 3100 et 3700 cm^{-1} dans le spectre J_1 . Ce qui traduirait une migration importante des deux additifs (PEG 400 et l'Irganox 1010). En effet, le PEG 400 étant plus léger que l'Irganox 1010 va diffuser rapidement dans l'éthanol en entraînant l'antioxydant comme il est mentionné dans la littérature [36,39-41].
- une augmentation des bandes (1350 ; 1450 et 1745 cm^{-1}) dans le spectre J_1 due à la diffusion de l'éthanol dans le film.

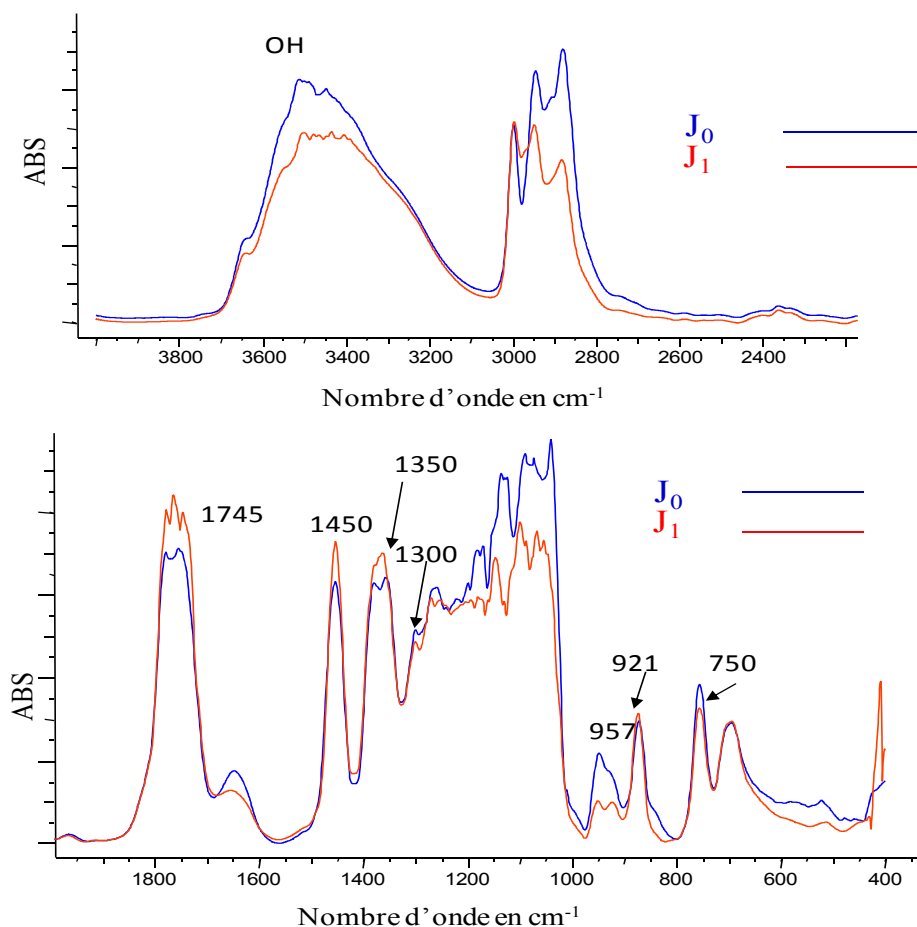


Figure V.7 : Spectres d'un film Fr avant et après immersion dans l'éthanol pendant un jour à 25°C.

V.4. 3. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs et Fr au contact du fromage

V.4. 3.1. Essai avec les films souples Fr

les spectres des films rigides avant et après la mise au contact du fromage à 4°C nous ont permis d'observer les modifications suivantes (figure V.8 à titre d'exemple):

- Régression de la bande d'absorption à 750 cm^{-1} que nous avons précédemment attribué au chloroforme résiduel,
- Régression des bandes d'absorption à 921; 957 et 1300 cm^{-1} ainsi que celles de zone comprise entre [3400; 3800] cm^{-1} qui pourrait être due à la perte de l'Irganox 1010,
- Augmentation des bandes 1400; 1450 et C=O à 1745 cm^{-1} engendrée par la diffusion de la matière grasse du fromage dans les films Fr.

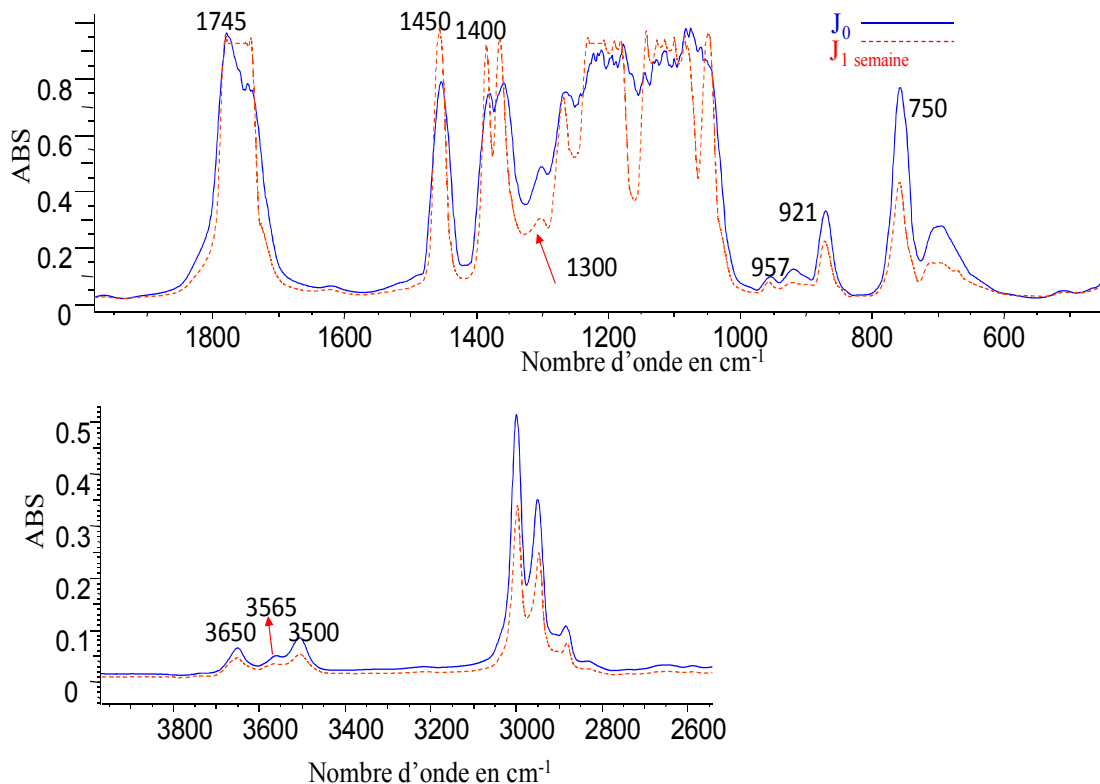


Figure V.8 : Spectres d'un film Fr avant et après contact du fromage pendant une semaine à 4°C.

Nous tenons à signaler que de cette matière grasse possède des bandes communes avec le PLA car elle est constituée d'acides gras saturés et insaturés [47]. Par ailleurs, l'élimination de cette matière grasse serait impossible par le nettoyage des films à l'aide d'un papier

Chapitre V: Résultats et discussion

absorbant. Au bout de la deuxième la diffusion de la matière grasse dans le film s'avère plus importante au point où l'aire de la majorité des bandes d'absorption augmente, (figure V.9)

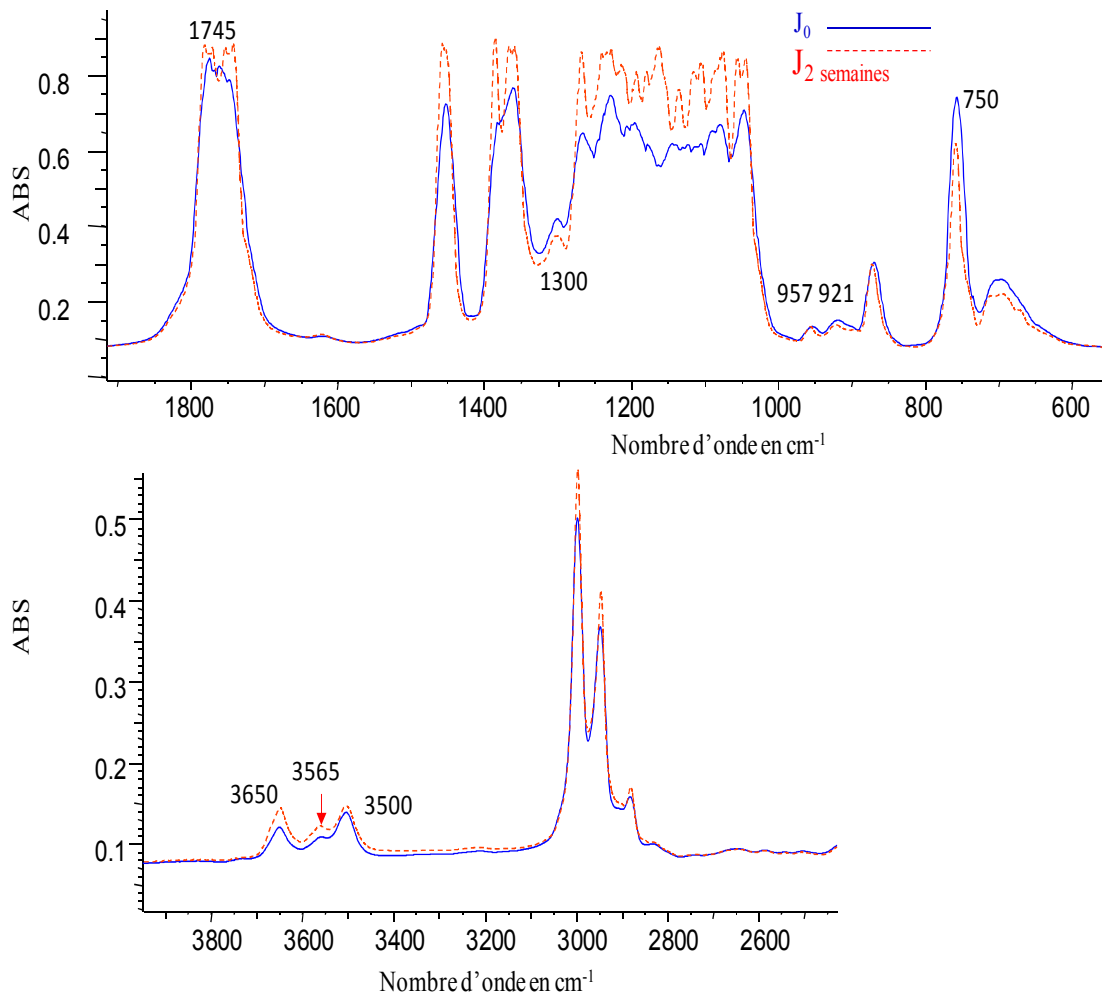


Figure V.9 : Spectres d'un film Fr avant et après contact du fromage pendant deux semaines à 4°C.

V.4. 3.2. Essai avec les films souples Fs

Les spectres des films souples correspondant aux tests de migration réalisés au contact fromage sont illustrés par les figures V.10 - V.11. L'évolution de l'aire de quelques bandes au cours du temps est donnée dans le tableau V.2. Les valeurs montrent des % régression de l'aire des bandes d'absorption qui exprimeraient la perte des additifs (957 et 1644 cm^{-1}) et la diffusion du chloroforme à 750 cm^{-1} .

Chapitre V: Résultats et discussion

Tableau V.2. % régression de l'aire des bandes d'absorption.

	1 semaine	4 ^{eme} semaine	9 ^{eme} semaine
% à 75 à cm^{-1}	30.12	10.39	33.61
% à 957 cm^{-1}	7.02	5.85	8.26
% à 1644 cm^{-1}	5.36	-15.31	20.19

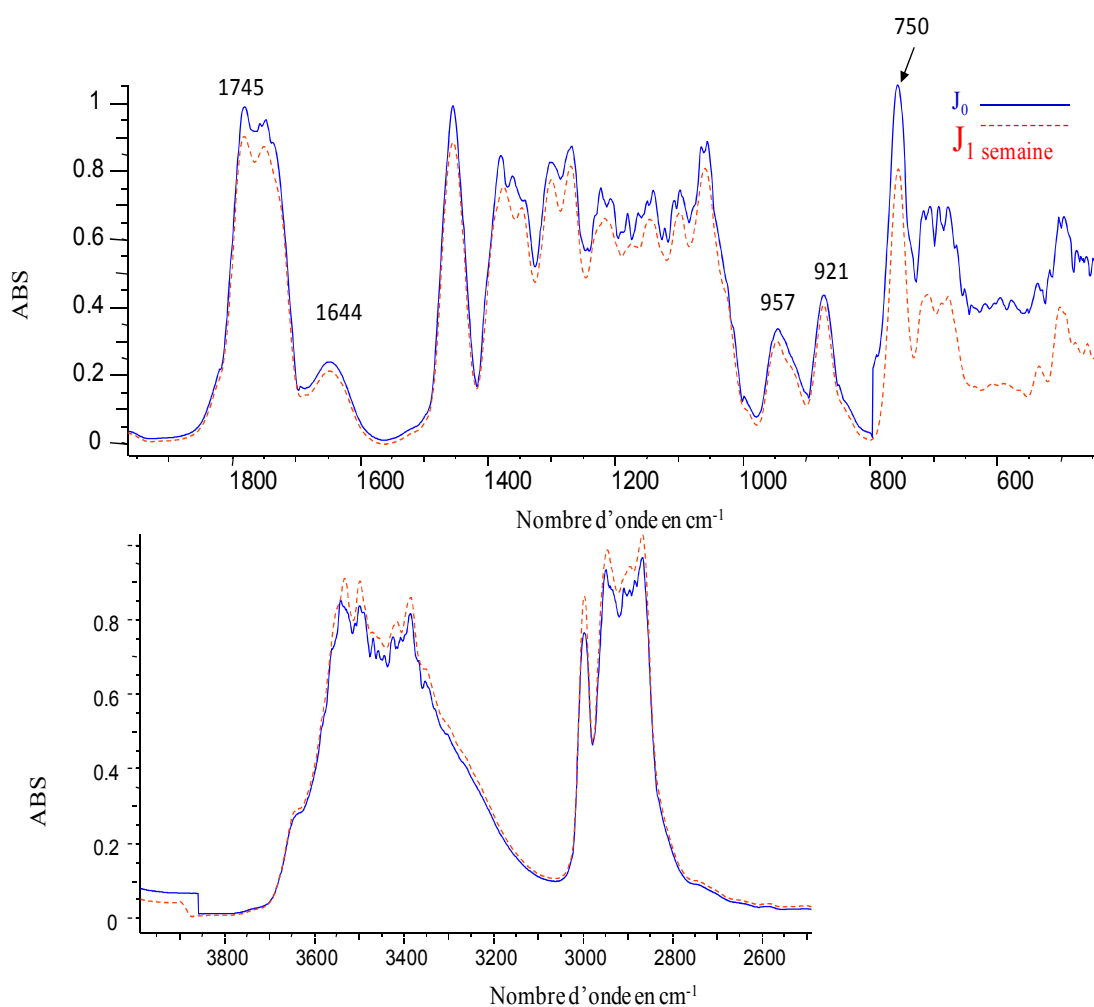


Figure V.10 : Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant une semaine à 4°C.

Chapitre V: Résultats et discussion

Ainsi, nous remarquons que la migration est plus marquée au bout de la neuvième semaine. Par ailleurs, nous remarquons que le % de régression de la bande 1644 cm^{-1} correspondant à quatrième semaine est négatif, ceci serait dû à une quantité de matière grasse importante dans le film, ce qui pourrait masquer la réelle migration des additifs.

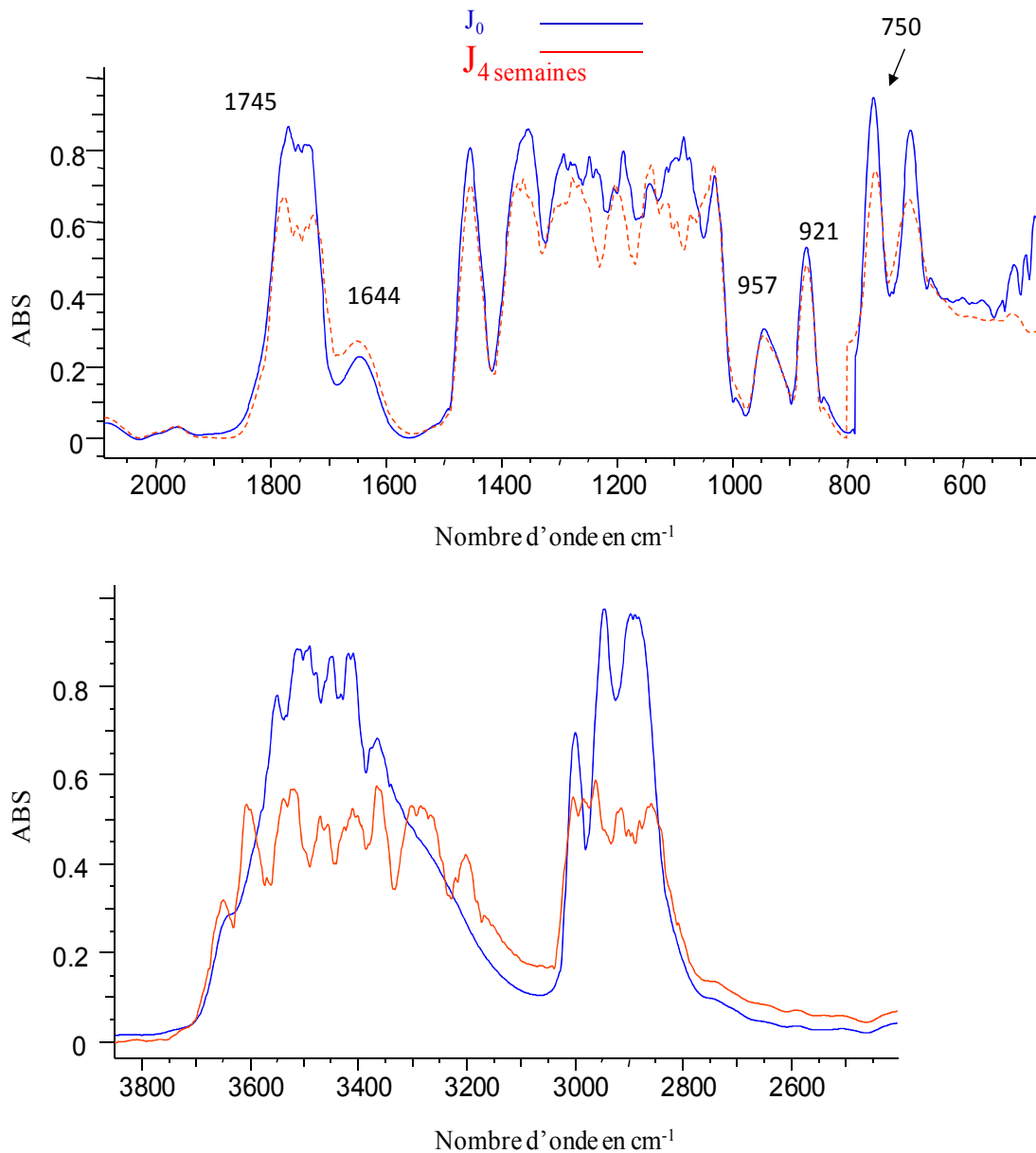


Figure V.11 : Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant quatre semaines à 4°C.

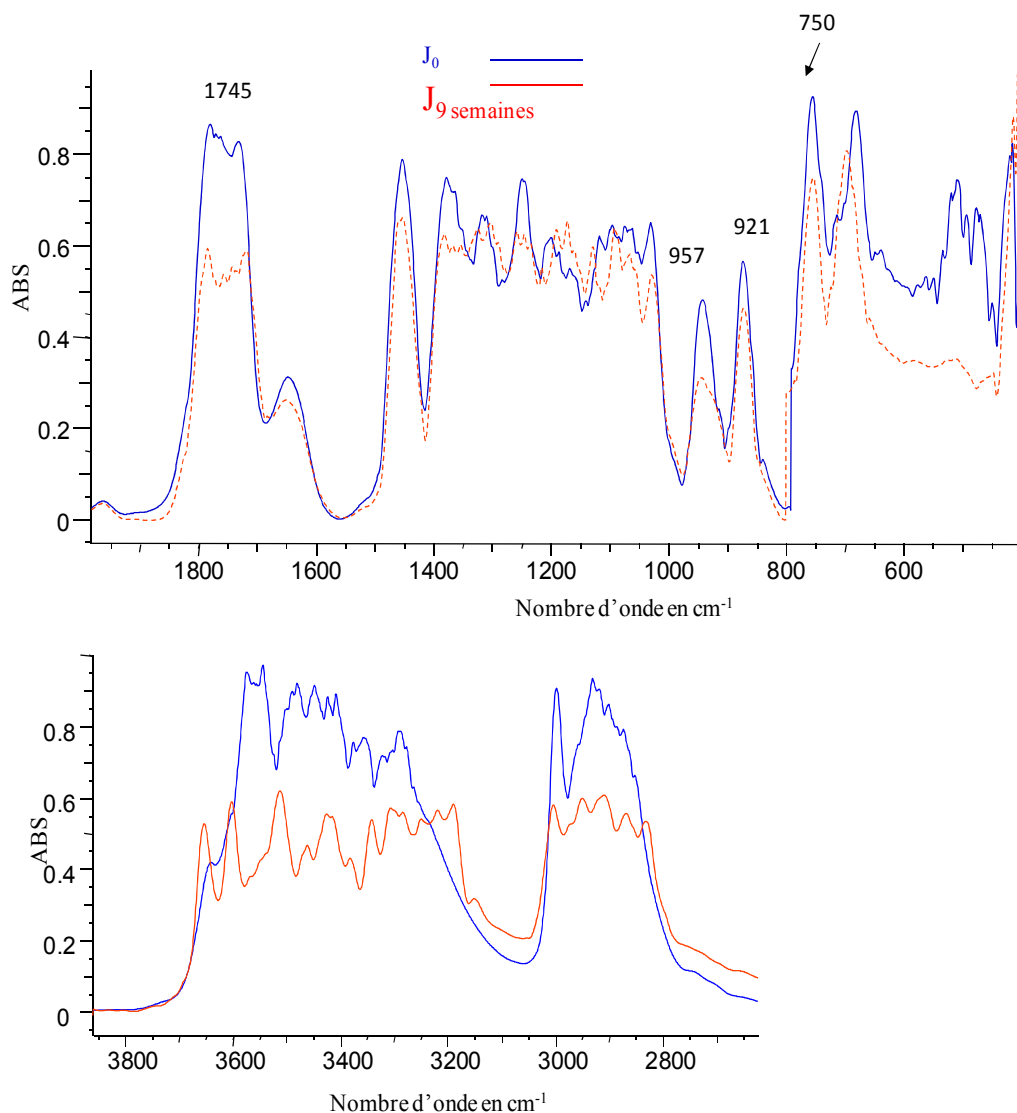


Figure V.12 : Spectres d'un film Fs avant et après contact du fromage pendant neuf semaines à 4°C.

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

V.5.1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr

La migration de l'antioxydant dans l'éthanol a été mise en évidence à 276 nm aux quatre températures (4°; 25; 40 et 70°C). Elle est exprimée par un % dont la représentation graphique est illustrée par la figure V.13.

Aussi, les résultats trouvés à 4°C ne font état d'aucune trace de l'Irganox 1010. Ce qui n'exclut en aucun cas l'absence d'une éventuelle migration. C'est plutôt la limite de détection de l'appareil qui en est à la cause.

Chapitre V: Résultats et discussion

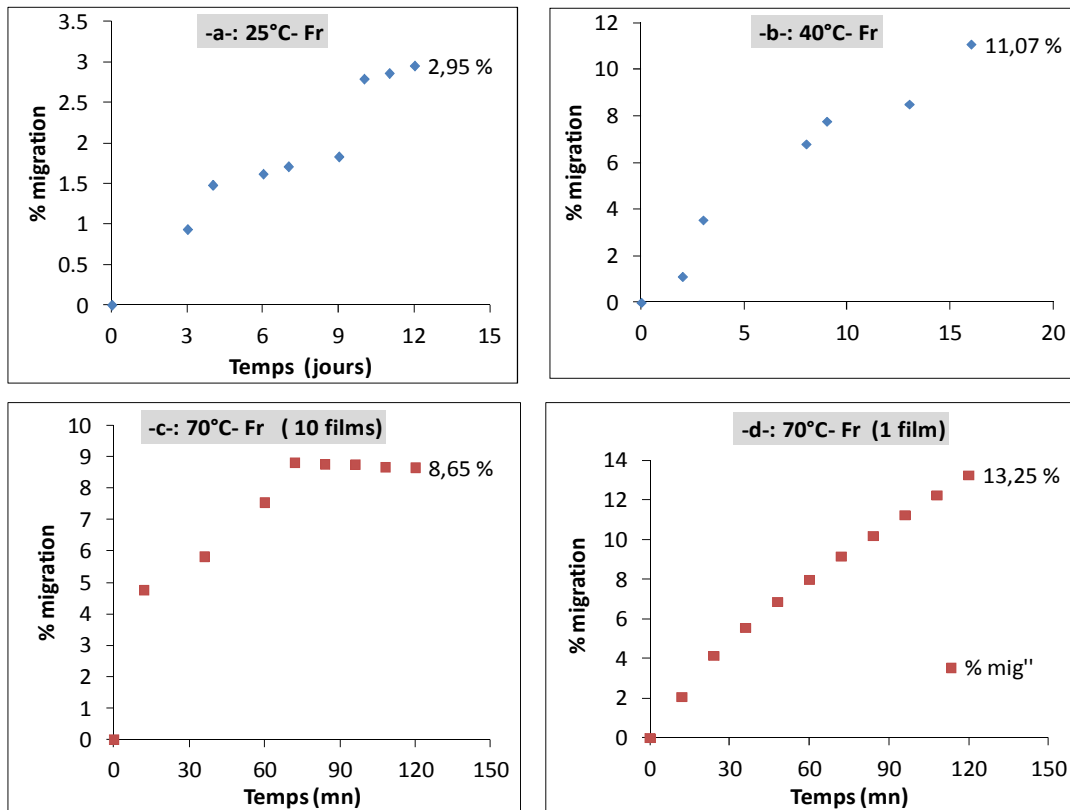


Figure V.13 : % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fr.

Pour les autres températures (25; 40 et 70°C), les % obtenus montrent que la migration augmente avec la température comme il est signalé dans la littérature [40]. En effet, les % de migration les plus élevés correspondent aux essais réalisés à 70°C avec dix films (procédé 1) et un seul film (procédé 2). Le tableau V.2 regroupe les % de migration observés à la fin des essais.

Tableau V.3. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fr obtenus à la fin des essais.

	Températures °C			
	4	25	40	70
% de migration	0	2,95	11,07	8,65 (procédé1) 13,25 (procédé2)

Par ailleurs, nous remarquons que l'essai réalisé à 70°C selon le procédé 2 (ou nous avons utilisé un seul film immergé dans 10 mL d'éthanol qui sont renouvelés toutes les 12 mn) conduit à une migration plus importante. Ce résultat était prévisible car le phénomène de

Chapitre V: Résultats et discussion

diffusion est due à un gradient de concentration dans le simulant liquide [40], le fait de le renouveler ce dernier, on crée de nouveau un gradient de concentration qui déclenche la migration de l'additif.

V.5.2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs

Les tests réalisés avec les films souples Fs ont donné les résultats représentés par la figure V.14. Nous avons noté des taux de migration plus élevés par rapport à ceux obtenus avec les films rigides (tableau V.4). C'est le plastifiant PEG 400 qui aurait accéléré la diffusion de l'Irganox 1010. Selon les données de la littérature les additifs de bas moléculaire sont très mobiles, ils diffusent rapidement et entraînent la migration des autres additifs [40].

Tableau V.4. % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fs obtenus à la fin des essais.

	Températures °C		
	25	40	70
% de migration	16	16,07	8,07 (procédé1) 16,54 (procédé2)

Par ailleurs, l'effet de la température sur la migration n'est pas observé dans ces essais contrairement aux données de la littérature qui stipule que l'augmentation de la température accélère la migration.

Chapitre V: Résultats et discussion

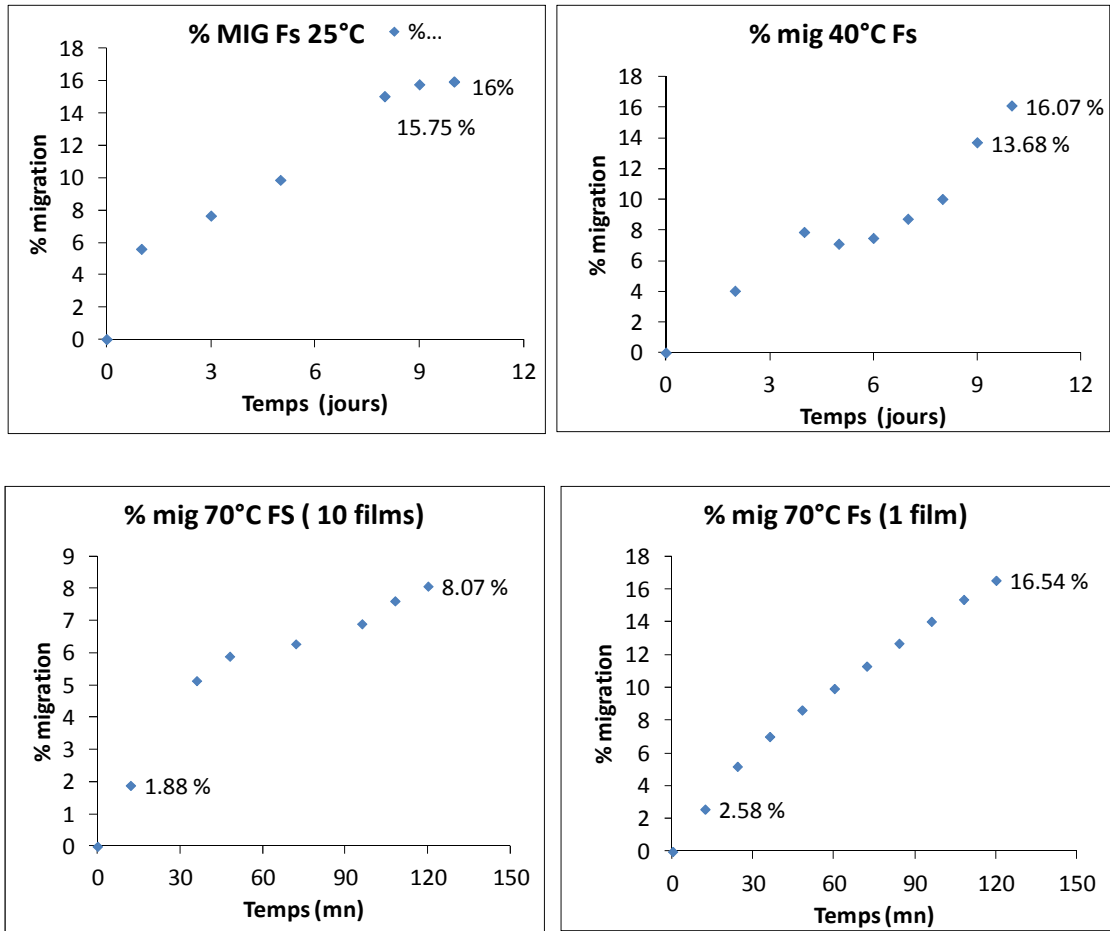


Figure V.14 : % de migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol au contact des films Fs.

Introduction générale

Introduction générale

Les possibilités variées d'utilisation des plastiques, leurs qualités d'adaptation, leur facilité de transformation et leurs avantages technologiques les ont fait rechercher, en particulier dans les secteurs d'activité touchant à l'emballage des denrées alimentaires [1].

Les polymères sont principalement des matériaux synthétiques de commodité utilisés dans les applications les plus diverses de la vie quotidienne. Pour améliorer les propriétés des matériaux plastiques comme la souplesse par exemple on leur incorpore des plastifiants [2,5]. Par ailleurs, une dégradation se manifeste au cours de leur mise en forme et/ou pendant leur durée de vie [2,-8]. Cette instabilité se traduit en général par une perte de leurs propriétés optiques et/ou mécaniques. Aussi des stabilisants comme les antioxydants sont alors ajoutés. Cependant, le rôle de l'emballage plastique est d'assurer la protection du produit, sans le polluer ni l'altérer. Ceci impliquerait une interaction contenu/contenant la plus minime possible, voire nulle dans le cas idéal [9].

Sur le plan écologique, les emballages plastiques ne devraient pas être encombrants pour l'environnement, ce qui nécessiterait une chaîne de traitement spécifique pour ce genre de déchets solides [10]. L'idéal serait de développer un matériau plastique biodégradable pour vivre dans un environnement propre.

Depuis 2008, BASF travaille sur un plastique biodégradable, baptisé Ecovio. Il se compose de 45 % d'acide polylactique (PLA) obtenu à partir du maïs et de 55 % d'Ecoflex, une matière plastique biodégradable issue de ressources fossiles produite par BASF.

Parmi les matières premières végétales utilisées se trouvent notamment : les céréales (maïs, blé, pois), les tubercules (patate douce, betterave sucrière), les plantes sucrières (canne à sucre), les oléagineux (huile de ricin), les co-produits (épluchures de pommes de terre, par exemple) [10].

Le PLA pourrait être un polymère complémentaire aux polymères d'origine fossile tels que le PS, le PP et le PE. C'est la raison pour laquelle nous l'avons choisi comme matrice dans notre étude du phénomène d'interactions contenant- contenu. Des films en PLA rigides F_r et F_s plastifiés par le PEG 600 et contenant 1% d'un antioxydant l'Irganox 1010 ont été préparés dans le laboratoire. Des tests de migration de l'Irganox 1010 ont été réalisés par immersion des films dans éthanol simulateur d'aliments gras à quatre températures (4°C, 25°C, 40°C et 70°C).

Les spectroscopies UV-Visible et IRTF ont été utilisées pour mettre en évidence la migration de l'antioxydant.

Introduction générale

Référence bibliographique

Références bibliographiques

- [1].F. de CHAMPS, Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments, Techniques de l'ingénieur, F 1300, 2004, Pp 2-].
- [2].SGS Multilab (Société Générale de Surveillance) *Alimentarité* : Intégrez l'expertise SGS Multilab, N°2 – Avril 2004.
- [3].J.BOST, Matières plastiques", tome1, "Chimie- Applications", édition Technique & Documentation- Lavoisier (1985).
- [4].T.Kazazian, Le cycle de l'emballage, le conditionnement de qualité environnement, Masson, Collection Ingénierie de l'environnement, Paris (1995), Pp 172.
- [5].M.Reyne, Emballage plastique, Techniques de l'ingénieur, A 9780, (1993) Pp 2-21.
- [6].C.Duval, Matières plastiques et environnement, édition Dunod, Collection Technique et Ingénierie, (2004), 310 p.
- [7].M.Reyene, Les plastiques dans l'emballage, édition Hermès, Paris (1991). Pp 189.
- [8].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).
- [9].R.Lefaux, Les matières plastique dans l'industrie alimentaire, édition de la Compagnie Française. Paris (1972).
- [10].G.Castelan, Polymères biodégradables, BIO 4 150, Techniques de l'Ingénieur, (2013). Pp. 7-10.
- [11].L.Carette, Les adjuvants en matières plastiques, stabilisants, Techniques de l'ingénieur, A3232, (1996). Pp 1-22.
- [12].S.Girois, Stabilisation des plastiques-Principes Généraux, Techniques de l'ingénieur, AM 3232, (2004). Pp 1-5.
- [13].L.Carette, Antistatiques- Lubrifiant- antichocs, Techniques de l'Ingénieur, A3236, (1993) Pp 2-7.
- [14].JP.Wolff, Manuel des corps gras, Tome 2, Techniques & Documentation-Lavoisier, Paris (1992), 787 p.

Référence bibliographique

- [15]. Fontanille, M, Gnanou, Y, Chimie et physico-chimie des polymères, Editions Dunod, Paris (2002), 586 p.
- [16]. Blanqua, De, Pascal, G , Les additifs alimentaires, Toxicologie et sécurité des aliments, Edition Techniques et Documentation-Lavoisier, Paris (1986), Pp265-269.
- [17]. Klein,D, Composes nitrosés, Techniques d'analyse et de contrôledans les industries agro-alimentaires, Tome 4, Edition Technique et Documentation-Lavoisier,Paris, (1981Pp 275-289).
- [18].Sen., P, 1988, Migration and formation of N.Nitrosamine from food contact materiel, Food Packaging Interaction, ACS symposium series, ACS Books Advisory Board, Pp146-158.
- [19].OMS/FAO, 1995, Evaluation de certains additifs alimentaires et contaminants, quarante quatrième rapports du comite mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires, Genève.
- [20]. National Organic Standarts Board Technical Advisory Panel Review, Compiled by OMRI for the USDA National Organic Program Butylated Hydroxytoluene (BHT) Crops, 2002,30, September.
- [21]. Yamaki, K ,Taneda, S, Yanagisawa, R, Inoue, Takanom H, Yoshino, S, 2007, Enhancement of allergic responses in vivo and in vitro by bytylatedhydroxytoluene. Toxicology and Applied Pharmacology. Vol. 223, N° 2 Pp 164-172.
- [22]. Kang H.G, JeongS.H, Cho J.H, Kim D.G, Park J.M, Cho M.H, 2005, Evaluation of estrogenic and androgenic activity of butylated hydroxyanisole in amature female and castrated rats, Toxicology. Vol 213, N°1-2, Pp147-156.
- [23]. Jeong S.H, Kim B.Y,Kang H.G, Ku H.O,Cho J.H, 2005, Effects of butylated hydroxyanisole on the development and functions of reproductive system in rats, Toxicology. Vol. 208, N°Pp149-62.
- [24].Ciba Specialty Chemicals Corporation, MSDS 21-Jan-2004, Material Safety Data Sheet Irganox 1010.
- [25]. Ciba Specialty Chemicals Corporation, MSDS May 2000, Material Safety Data Sheet Irganox 1076.
- [26]. Saint-Laurent, L., Rhains, M., 2004, les phtalates : état des connaissances sur la toxicité et l'exposition de la population générale, communiqué de veille toxicologique, institut national de santé publique, Québec 7 janvier.
- [27].Index of Robust Summaries of Reliable Studies and QSAR Model Data Acetyl Tributyl Citrate, December 16, 2003, Pp 1-112

Référence bibliographique

- [28]. Nathalie JARROUX, Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, Techniques de l'Ingénieur, AM 3 580, (2008), Pp 2-16.
- [29]. GUY CASTELAN, Polymères biodégradables, BIO 4 150, Techniques de l'Ingénieur, (2013), Pp 2-20
- [30]. WERTZ.J., L'amidon et le PLA : deux bio polymères sur le marché, Note de synthèse 28 janvier 2011, Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech .
- [31]. CARRE. E, CahierI des dispositifs médicaux Les implants d'ostéosynthèse du rachis Le moniteur HOSPITALIER n°226 , mai 2010.
- [32]. Majid Jamshidian*, Elmira Arab Tehrany, Stéphane Desobry, 2012, Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly lactic acid (PLA) Film, Food Control 28 445- 455.
- [33]. M. Mutsuga , Y. Kawamura & K. Tanamoto , , 2008, Migration of lactic acid, lactide and oligomers from polylactide food-contact materials, Food Additives and Contaminants Vol. 25, No. 10, 1283–1290.
- [34]. G. Bureau, La neutralité des emballages alimentaires, les évolutions réglementaires, Ind. Alim. Agr, N° 4 Avril, (1996).
- [35]. F. Lox, B. Pascat ; Qualité des emballages: migration, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2ème édition, Techniques et Documentation Lavoisier, Paris (1998).
- [36]. C. Zeddou, (2012), Etude de la migration d'un stabilisant thermique du PVC souple et rigide et de deux antioxydant phénolique du polystyrène dans des stimulants liquides alimentaires, Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique d'Alger
- [37]. François de Champs, Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments, F1 300, Techniques de l'Ingénieur 8-+ (2004), Pp 2-7.
- [38]. Rossi et Motisi ; Législation communautaire et spécifique Française, Emballages des denrées alimentaires de grande consommation, 2ème édition, Technique et Documentation Lavoisier, Paris (1998).
- [39]. P. Pennarun, (2001), Migration à partir des bouteilles en PET recyclé, Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne et Ardenne, .

Référence bibliographie

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

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

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

[43]. Directive 93/8/CEE de la commission du 15 mars 1993 modifiant la directive 82/711/CEE du conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à être en contact avec les denrées alimentaires.

[44]. Directive 97/48/CE de la commission du 29 juillet 1997 portant deuxième modification de la directive 82/711/CEE du conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à être en contact avec les denrées alimentaires.

[45]. G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies, Wiley publication, New York, 1980.

[46]. T.C. Zerarka, Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques, OPU, Alger, 1994.

[47]. J.P. Wolff, Manuel des corps gras, Volume 1, édition Technique et Documentation - Lavoisier, 1992