

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



MEMOIRE DE MASTER ACADIMIQUE

En Génie Des Procédés

Spécialité : Matériaux et Produits Organiques Industriels

THEME

**Étude de la migration d'un antioxydant le BHT et de ses produits
d'oxydation vers un milieu simulateur d'aliments gras « éthanol 96% » à
partir d'un bioplastique en acide poly lactique PLA.**

Présenté par:

M^{elle} Selma DJEMILI

Encadré par :

M^{me} C.ZEDDAM

Année universitaire: 2014-2015

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes que j'aime, en particulier :

*A mes très chers parents, qu'ils sont sacrifiés pour mon bonheur et ma réussite.
Que dieu les garde et les protège.*

A mon adorable sœur « Fatma-Zohra ».

A mes frères que j'aime énormément : « Mohammed amine » ; « Nassim » ; et « Walid ».

A tous mes amis.

Selma.

Remerciement

Je remercie d'abord dieu le tous puissant qui m'a fait ouvrir les portes du savoir et qui m'a donné la force, la volonté et le courage pour accomplir ce modeste travail.

Mes sincères remerciements sont adressés à ma promotrice madame C. ZEDDAM de m'avoir encadré, aidé et apporté son soutien à accomplir cette étude tout en ayant bénéficié d'une partie de son savoir-faire, de précieux conseils scientifiques, professionnels, ou tout simplement humains.

Je tiens à remercier les différents membres du jury pour m'avoir accordé leur temps, apporté des points des vues intéressants, afin de valoriser ce travail de mémoire.

Je tiens aussi à adresser ma gratitude à tous les membres du département de GENIE DES PROCÉDES et spécialement les enseignants de MPOI pour leur encouragement, leur bonne humeur et leur gentillesse.

Je remercie chaleureusement mes très chers parents, mes frères et ma sœur en témoignage de ma profonde affection et mon éternelle reconnaissance pour leur soutien inconditionnel pendant toutes mes études.

J'aimerais aussi de remercier tous ceux, qui m'ont témoigné leur amitié et m'ont accompagné pendant toute la formation. Je pense plus spécialement à Hadjira, Asma et Amina ... Je vous témoigne ici toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Enfin, je présente mes remerciements à toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة ظاهرة التفاعل (محتويات/حاويات) تحت عوامل فيزيوكيميائية (تركيز المواد المضافة، مدة التلامس، درجة الحرارة) التي تديرها. لذلك قمنا باختبارات هجرة مضاد الأكسدة BHT أضيف إلى مادة بلاستيكية PLA صلبة Fr و مرنة Fs بنسبة 1% في الإيثانول 96% الذي يمثل الأطعمة الدهنية تحت درجات الحرارة 4, 25, 40, 70 درجة مئوية. برهنا انتقل مضاد الأكسدة BHT إلى الإيثانول 96% عبر التحليل الطيفي UV والكروماتوغرافية المائية HPLC. النتائج المحصل عليها تظهر أن الهجرة العليا تتوافق مع أكبر درجات الحرارة.

مفاتيح الكلمات: PLA, ملين, مضاد الأكسدة, الهجرة.

Résumé

Le travail réalisé est une contribution à l'étude du phénomène des interactions contenant-contenu (emballage/aliment) et des paramètres physicochimiques (concentration des additifs, la durée de contact et la température) qui le gouvernent. Pour cela nous avons effectué des tests de migration d'un antioxydant le BHT 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 96% comme simulant d'aliments gras à 4, 25, 40 et 70°C. Le transfert de l'antioxydant BHT a été suivi dans le liquide simulateur par la spectroscopie UV-Visible, et la chromatographie liquide HPLC. Les résultats obtenus montrent que la migration la plus importante correspond aux températures les plus élevées.

Mots clé : PLA, antioxydant BHT, plastifiant, migration.

Abstract

This work concern studying food packaging interactions phenomenon and physicochemical parameters (additives concentration, contact period and temperature) that govern .For this purpose, migration tests of antioxidant BHT present at 1% in rigid and plasticized PLA were conducted in ethanol 96% as fatty foods simulant at four temperatures 4, 25, 40 et 70°C. The mass transfer was followed in liquid simulant we have used UV-visible spectroscopy and liquid chromatography HPLC.

The obtained results show that the most important migration corresponds to the highest temperatures.

Key words: PLA, antioxidant BHT, plasticizer, migration.

Liste des Figures

Figure. I.1.	Les débouchés de l'emballage plastique.....	05
Figure. I.2.	Répartition de la consommation réelle de matières plastiques pour la fabrication d'emballages par application et par résine.....	06
Figure. I.3.	Structure chimique de BHT.....	10
Figure. I.4.	Mécanisme réactionnel du BHT (antioxydant phénolique).....	10
Figure. I.5.	Transformations successives du BHT (antioxydant phénolique) sous l'action des radicaux peroxydes ROO [•]	11
Figure. II.1.	Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles.....	16
Figure. II.2.	Classification des polymères biodégradables.....	17
Figure. II.3.	La structure moléculaire du PLA.....	18
Figure. II.4.	Les deux formes stéréo-isomères de l'acide lactique.....	19
Figure. II.5.	Méthodes de synthèse du PLA.....	20
Figure. II.6.	Les différents isomères du lactide.....	21
Figure. II.7.	Applications des biopolymères : libération contrôlée des principes actifs.....	23
Figure.III.1.	Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur.....	26
Figure. III.2.	Evolution de Mt/Mo rapport des masses d'antioxydant migré Mt et initiale Mo en fonction de la durée de contact.....	32
Figure. V.1.	Spectre UV du BHT en solution dans l'éthanol 96%.....	40
Figure. V.2.	Chromatogramme du BHT dans l'éthanol 96 %.....	41
Figure. V.3.	% de migration du BHT dans l'éthanol 96% au contact des films Fr obtenu par la spectroscopie UV-visible à 276 nm.....	42
Figure. V.4.	% de migration du BHT dans l'éthanol 96 % au contact des films Fs obtenus par UV à 276 nm.....	43
Figure. V.5.	Evolution des % de migration du BHT dans l'éthanol 96 % au contact des films Fs obtenus par UV à 276 nm en fonction de la température...	44
Figure. V.6.	Influence de la présence du plastifiant sur la migration du BHT dans l'éthanol 96% à la fin des essais (deux heures).....	45
Figure. V.7.	% de migration de BHT dans l'éthanol 96% au contact des films Fr	

	trouvés par HPLC.....	46
Figure V.8.	Représentation graphique des taux de migration obtenus par HPLC à partir d'un film souple.....	47
Figure. V.9.	Les taux de migration obtenus par la spectroscopie UV-Visible et la HPLC à partir d'un film rigide dans le cas des temps long.....	49
Figure. V.10.	Les taux de migration obtenus par la spectroscopie UV-Visible et HPLC à partir d'un film souple dans le cas des temps long.....	50
Figure. V.11.	Variation de Ln D en fonction de 1/T dans le cas d'un film rigide au contact d'éthanol 96%.....	52
Figure. V.12.	Chromatogrammes du BHT non dégradé et dégradé : -a-BHT témoin ; -b-BHT dégradé (détection à 276 nm) ; -c- : BHT dégradé (détection à 447 nm).....	54

Liste des tableaux

Tableau. I.1.	Différence entre les polymères thermoplastiques et thermodurcissables.....	04
Tableau. I.2.	Principaux types d'additifs.....	12
Tableau. I.3.	Principaux adjuvants.....	13
Tableau. II.1.	Températures de fusion de différents PLA et de polymères d'origine fossile.....	22
Tableau. II.2.	Les applications des biopolymères en emballage.....	24
Tableau. III.1.	Choix des simulants.....	29
Tableau. III.2.	Conditions des essais de migration.....	30
Tableau. IV.1.	Produits chimiques utilisés.....	35
Tableau. IV.2.	Résine de base et additifs utilisés dans les formulations des films.....	36
Tableau. IV.3.	Concentrations des solutions étalons filles de BHT dans l'éthanol 96%.....	38
Tableau. V.1.	l'influence de la température sur le phénomène de migration.....	43
Tableau. V.2.	Comparaison entre les taux (%) de migration obtenus par la spectroscopie UV-visible et la HPLC à partir des films Fr.....	47
Tableau. V.3.	Comparaison entre les taux (%) de migration des essais avec les films souples et rigides dans l'éthanol à 70°C.....	48
Tableau. V.4.	Comparaison entre les taux (%) de migration des essais avec les films rigides dans l'éthanol à 40°C obtenus par HPLC.....	49
Tableau. V.5.	Comparaison entre les taux (%) de migration des essais avec les films souples dans l'éthanol à 40°C.....	50
Tableau. V.6.	Valeurs de coefficients de diffusion du BHT dans l'éthanol 96% dans le cas de temps courts.....	51
Tableau. V.7.	Valeurs de coefficient de diffusion du BHT dans l'éthanol 96% dans le cas de temps long.....	52

Liste des abréviations

ABS	:	Poly (acrylonitrile /butadiène /styrène)
APS	:	Antioxydants phénoliques synthétiques
BHA	:	Hydroxy Anisole Butyle
BHT	:	ButylHydroxy Toluène
CEE	:	Communauté Économique Européenne
CEN	:	Comité Européen de Normalisation
D	:	Dextrogyre
DOP	:	Di-octyl-phtalate
FDA	:	Food Drug Administration
HOB	:	Huile d'Olive Brute
HPLC	:	Chromatographie en phase liquide à haute performance
IR	:	Polyisoprène de synthèse
IRTF	:	Infrarouge À Transformée De Fourier
ISO	:	International Standard Organisation
L	:	Lyvogyre
NR	:	Caoutchouc naturel
PA	:	Polyamide
PBSA	:	Poly (butylène succinate-co –adipate).
PC	:	Polycarbonate
PCL	:	Polycaprolactone
PDLA	:	Acide poly (D-lactique)
PDLLA	:	Poly (D, L-Acide Lactique)
PE	:	Poly Ethylène
PEA	:	Polyester amide
PEG	:	Poly Ethylène Glycol
PET	:	Polyéthylène Téréphtalate
PG	:	Propyl Gallate
PGA	:	Poly glycolic acid
PHA	:	Poly Hydroxy-Alcanoate
PHB	:	Poly hydroxy-butyrates
PHBV	:	Poly hydroxy-butyrates covalérate

PLA	:	Poly Lactic Acid
PLLA	:	Acide poly (L-lactique)
POC	:	Polymérisation par ouverture de cycle
PP	:	Poly Propylène
PS	:	Poly Styrène
PSE	:	Polystyrène expansé
PU	:	Polyuréthane
PVC	:	Polychlorure de vinyle
TBHQ	:	Tert-Butyl Hydroquinone
UV	:	Ultra Violet

Sommaire

Sommaire

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

Chapitre I

Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire

I.1.Introduction.....	3
I.2. Définition de la matière plastique.....	3
I.3. Classification des matières plastiques.....	3
I.4.Les matières plastiques dans l’emballage alimentaire.....	5
I.5. Propriétés apportées par les matières plastiques dans la fonction emballage.....	6
I.6. Les additifs et les adjuvants des matières plastiques.....	7
I.6.1. Les additifs	7
I.6.1.1. Les Plastifiants	8
I.6.1.2. Les stabilisants	8
I.6.1.3. Les antioxydants	8
I.6.1.4.Les Colorants et Pigments.....	11
I.6.2. Les adjuvants.....	12

Chapitre II

Les polymères biodégradables –Le PLA

II.1.Introduction.....	14
II.2. La Biodégradation.....	14
II.2.1.Définition.....	14
II.2.2.Paramètres intervenant dans la biodégradation.....	14
II.2.3.Mécanisme de la biodégradation.....	16
II.2.4.Classification des polymères biodégradables.....	17
II.3. Le poly (acide lactique).....	18
II.3.1. Le monomère du PLA.....	18
II.3.2. Méthodes de synthèse du PLA.	19
II.4. Avantages et Inconvénients du PLA.....	22

Sommaire

II.5. Applications des polymères biodégradables.....	22
II.5.1.Médical	22
II.5.2.Agriculture	23
II.5.3.Emballage	24

Chapitre III

Phénomène de migration, modélisation et réglementation

III.1. Introduction.....	25
III.2.Les interactions contenant/contenu dans l’emballage.....	25
III.3. Phénomène de migration	26
III.3.1. Migration globale	26
III.3.2.Migration spécifique.....	26
III.4. Réglementation.....	27
III.5. Étude et tests de migration.....	28
III.5.1.Liquides simulateurs.....	28
III.5.2. Conditions d’essai : durées et températures	29
III.5.Etude de phénomène de migration.....	30
III.6.Modélisation mathématique du phénomène de diffusion.....	33
III.6.1.La diffusion.....	33
III.6.2.Le coefficient de diffusion.....	33
III.6.3.Modèle d’Arrhenius.....	34

Chapitre IV

Méthodologie expérimentale

IV.1.Introduction.....	35
IV.2.Produits utilisés.....	35
IV.3. Mise en forme des films de PLA.....	36
IV.4.Protocole des tests de migration	37
IV.4.1. conditions d'essai.....	37
IV. 4. 2. Dispositif de migration.....	37
IV.5.Techniques expérimentales d’analyses utilisées.....	37
IV.5.1. La Spectroscopie UV-Visible.....	37

Sommaire

IV.5.2. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	38
IV.6.Essais de photodégradation	39
IV.6.1. Cinétique de dégradation du BHT en solution dans l'éthanol.....	39
IV.6.2. dégradation du BHT solide.....	39
IV.6.3. Test de migration des produits de photodégradation du BHT présent dans des films en PLA	39

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1.Introduction.....	40
V.2.Caractérisation spectroscopique et chromatographique du BHT	40
V.2.1.Caractérisation du BHT par la spectroscopie UV-Visible.....	40
V.2.2.Caractérisation du BHT Par la HPLC.....	41
V.3. Étude de la migration du BHT dans l'éthanol 96%par la spectroscopie UV-visible dans le cas du temps courts.....	41
V.3.1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr.....	42
V.3.2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs.....	43
V.4. Étude de la migration du BHT dans l'éthanol 96%par la HPLC dans le cas du temps courts.....	45
V.4.1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr.....	46
V.4.2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs.....	47
V.5. Influence de la durée de contact sur la migration du BHT à 40°C dans l'éthanol 96% au contact des films rigides et souples.....	48
V.5.1. Cas des essais avec les films rigides.....	48
V.5.2. Cas des essais avec les films souples.....	50
V.6.Modélisation mathématique du phénomène de migration.....	51
V.6.1.Détermination du coefficient de diffusion.....	51
V.6.2.Détermination de l'énergie d'activation du BHT.....	52
V.7.Etude de la migration des produits de dégradation du BHT dans l'éthanol à 40°C.....	53
V.7.1.Etude de la cinétique de la photodégradation de BHT.....	53
V.7.2.Etude de la photodégradation du BHT.....	53

Sommaire

V.7.3.Etude de la migration des produits de dégradation du BHT à partir d'un film	
PLA	54
Conclusion générale	55
Références bibliographiques	56
Annexes	

Introduction générale

Introduction générale

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. Parmi eux, les emballages en matière plastique sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification. Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables, mais elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur le plan organoleptique que toxicologique. Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants technologiques qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments [1].

L'industrie alimentaire et les pouvoirs publics ont toujours collaboré pour s'assurer de l'inertie globale de l'emballage vis-à-vis du produit emballé. Les réglementations s'affinent peu à peu dans ce domaine, traduisant le besoin d'information et de sécurité du consommateur autant que du conditionneur. Il est en effet de plus en plus impératif, pour celui-ci, d'avoir des guides de conduite lui permettant d'éviter au maximum les risques [2].

Le nouvel intérêt du secteur plastique pour les matières premières renouvelables s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables. Ces matières premières végétales, essentiellement des polymères, possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques modifiables. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine [3].

Afin de réaliser notre étude expérimentale, nous avons choisi un biopolymère « l'acide Poly lactique (PLA) » comme matrice porteuse d'additifs, il s'agit d'un antioxydant de la famille des polyphénols le BHT (Butyl Hydroxy Toluène) et d'un plastifiant le PEG 400.

Notre contribution dans cette thématique a porté sur quatre volets :

- Vérifier à partir des films en acide poly lactique PLA souple et rigide, la migration du BHT vers un milieu liquide simulateur d'aliments riche en matière grasse.

Introduction générale

- Etudier l'influence des certains paramètres physico-chimiques sur la cinétique de phénomène de migration (La température, la durée de contact, concentration de plastifiant).
- Modélisation mathématique du phénomène de diffusion.
- Vérifier la migration des produits de dégradation du BHT vers le simulateur d'aliments sélectionné.

Pour cela, nous avons réalisé des tests de migration pour deux formulations souples et rigides de PLA dans « l'éthanol 96% » comme milieu simulateur d'aliments riche en matière grasse, et en variant la température de (4°C, 25°C, 40°C, 70°C). Le phénomène de migration a été suivi par deux techniques d'analyses (la spectroscopie dans l'UV-Visible et la HPLC).

Le présent mémoire est organisé en trois parties :

- La partie bibliographique présente les éléments qui sont à l'origine des choix retenus dans ce travail à la fois en matériaux d'étude comme la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire, la biodégradabilité des polymères (le PLA) ; phénomène de migration et plus de détails concernant la thématique.
- La deuxième partie intitulée « Méthodologie expérimentale » rassemble tous les éléments expérimentaux intervenants.
- La troisième partie « résultats et discussion » introduit les principales conclusions sous la forme d'une discussion générale. Et enfin, Une conclusion résume les principaux résultats trouvés.

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

Chapitre I Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

I.1.Introduction.

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 [4]. Les plastiques inventés au XX^{ième} siècle ont remplacé les matériaux traditionnels comme le bois ou le métal. Les matières plastiques sont légères, hygiéniques, durables et faites sur mesure .C'est grâce à toutes leurs qualités qu'elles sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne [5].

I.2. Définition de la matière plastique.

Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulé ou qui a été moulé. La matière de base est en général un mélange de macromolécules ou hauts polymères organique ou semi-organique à caractère résineux, résultant le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polycondensation ou de polymérisation [6].

I.3. Classification des matières plastiques.

Les fabricants offrent une très grande diversité de produits, mais il existe trois grandes catégories de matières plastiques synthétiques : [5]

I.3.1. Les thermoplastiques :

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes .Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme [5]. Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants [7] :

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

- le polycarbonate : PC (verre organique)
- les styréniques:PS, PSE
- les vinyliques : PVC
- les polyamides : PA (Nylon)
- les polyoléfines : PE, PP

I.3.2. Les Thermodurcissables :

Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne se ramollissent plus une fois moulés. Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé. La matière thermodurcissable garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaînes [5].

Le tableau. I.1. permet de différencier les polymères thermoplastiques des polymères thermodurcissables.

Le tableau. I.1. Différence entre les polymères thermoplastiques et thermodurcissables [8].

Mise en œuvre	Thermoplastiques (TP)	Thermodurcissables (TD)
Outillage ou moule	Refroidi	Chauffé
Mise en forme ou moulage	-sans réaction chimique (matière déjà polymérisée) - transformation réversible	Fixation irréversible
Chutes ou déchets	réversible	perdus

Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants [7].

- les phénoplastes (Bakélite®)
- les polyuréthanes : PU.
- les poly époxydes (Araldite®)
- les silicones.

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

I.3.3. Les élastomères :

Les élastomères sont caractérisés par leur grande déformabilité (6 à 8 fois leur longueur initiale) [7]. Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer.

Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité il subit une vulcanisation. C'est un procédé de cuisson et de durcissement qui permet de créer un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide sans supprimer la flexibilité des chaînes moléculaires [5]. Dans cette catégorie se trouvent les polymères suivants : [7]

- le polyisoprène : NR (caoutchouc naturel)
- le polyisoprène de synthèse : IR
- le polychloroprène (Néoprène)
- les polysiloxanes (silicones)

I.4. Les matières plastiques dans l'emballage alimentaire.

Dans le monde, il existe une diversité d'emballages utilisés dans le domaine agroalimentaire. Au cours des dix dernières décennies, on a assisté à une prolifération d'emballages plastiques, principalement dans les industries agroalimentaires qui en absorbent environ 65% contre environ 35% pour les autres secteurs. [9]

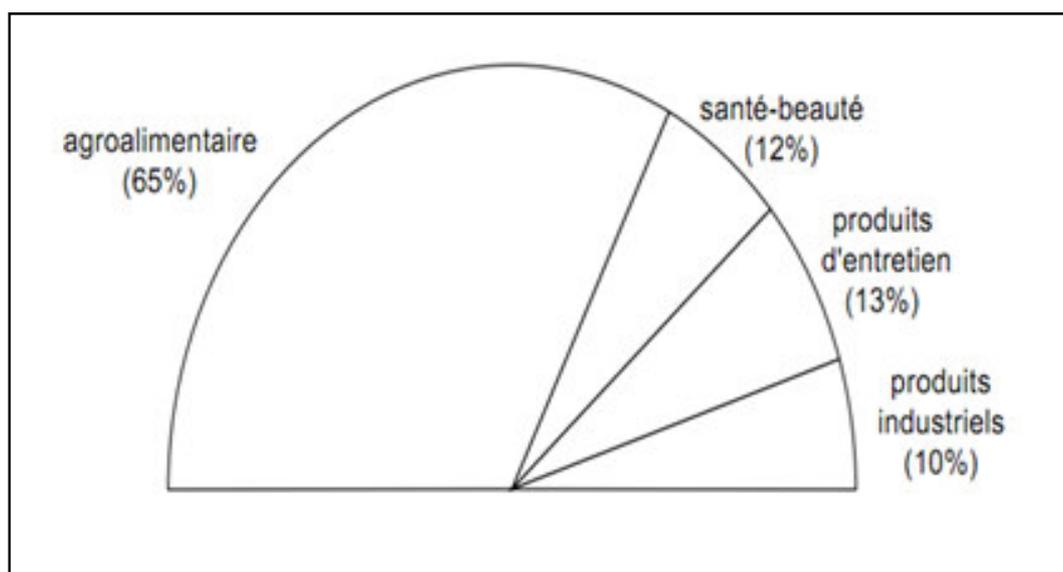


Figure. I.1. Les débouchés de l'emballage plastique [10].

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

La grande majorité des plastiques d'emballage est fabriquée à partir de cinq polymères, qui représentent 90% du marché [11] :

- **le polyéthylène (PE)**, qui compose environ 50% des emballages plastiques alimentaires ; il est employé à basse densité pour la fabrication des films rétractables ou étirables pour la palettisation, à haute densité pour celle des bouteilles, bidons, conteneurs ou caisses ;
- **le polypropylène (PP)**, utilisé pour les films d'emballage des produits alimentaires secs ;
- **le polyéthylène téréphtalate (PET)**, destiné aux bouteilles de boissons gazeuses, en raison de sa très faible perméabilité au CO₂ ;
- **le polychlorure de vinyle (PVC)**, employé pour la fabrication des bouteilles d'eau, d'huile, de vin ou de vinaigre ;
- **le polystyrène (PS)**, surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers (yaourts...).

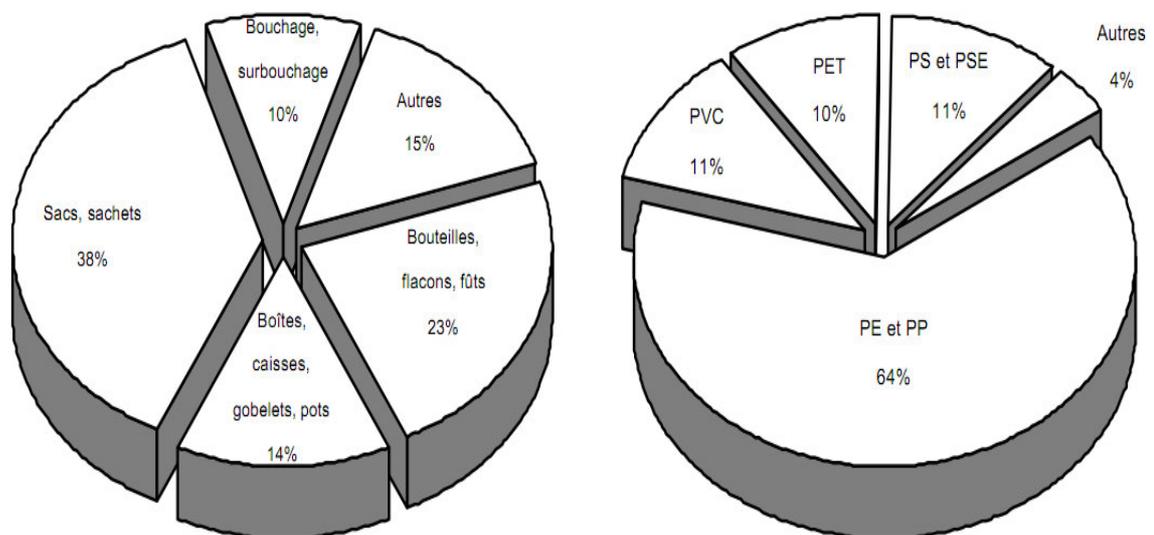


Figure. I.2. Répartition de la consommation réelle de matières plastiques pour la fabrication d'emballages par application et par résine [7].

I.5. Propriétés apportées par les matières plastiques dans la fonction emballage.

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

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

- **Avantages [8]:**

- légèreté, manutention plus facile, et réduction du coût de transport ;
- inaltérabilité, imperméabilité à l'eau (parfois aux gaz) et imputrescibilité, contrairement au bois et au carton, d'où des facilités de stockage ;
- sécurité de manipulations et bonne tenue aux chocs, par comparaison avec le verre ;
- souplesse de formes et d'utilisations (rigide, semi-rigide ou souple, suivant le type de polymère utilisé) ;
- amortissement des chocs et des vibrations : sous forme de mousses (expansé) ;
- isolation thermique : également sous forme de mousses (expansés) ;
- transparence possible, coloration aisée ;
- coût (faible coût).

- **Inconvénients [8] :**

- résistance mécanique inférieure à celle des métaux ;
- mauvaise tenue thermique (à chaud) ;
- inflammabilité (comme pour le carton) ;
- perméabilité aux gaz généralement supérieure à celle des métaux ou du verre (sauf sous forme de complexes) ;
- création possible d'électricité statique par frottement ;
- sensibilité aux ultraviolets (vieillissement à l'extérieur) ;
- difficulté de recyclage pour certains types de polymères (efforts en cours pour pallier ce défaut).

I.6. Les additifs et les adjuvants des matières plastiques.

Pour pallier les défauts inhérents aux polymères, on est conduit à réaliser des formulations adaptées avec des additifs (doses fortes pouvant changer les caractéristiques) ou/et des adjuvants (faibles inclusions n'influençant pas les propriétés de base). [8,12]

-Il est particulièrement important dans le domaine de l'emballage de bien connaître ceux-ci pour ne pas risquer d'altérer le produit conditionné (compatibilité contenant/contenu). [12]

I.6.1. Les additifs :

Les plus importants sont les suivants :

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

I.6.1.1 : Les Plastifiants :

Les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des matières plastiques [7]. Les plastifiants sont des substances de faible volatilité que l'on ajoute à certaines résines en vue de modifier principalement leurs propriétés plastiques et élastiques sans changer leur nature chimique. Les plastifiants sont des composés liquides ou solides, polymérisés ou non, de faible poids moléculaire (200 à 400). [13]

I.6.1.2. Les stabilisants :

Les stabilisants sont plus spécialement destinés à empêcher la dégradation thermique du polymère au cours de la mise en œuvre et à lui conserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation.

Principalement employés dans le PVC, ils évitent la déchloruration des chaînes macromoléculaires. Ils sont également utilisés mais en plus faible quantité avec les polymères styréniques. [13]

I.6.1.3. Les antioxydants :

Ce sont des stabilisants qui agissent directement contre la dégradation thermooxydante. Ils sont utilisés pour retarder l'oxydation des matériaux plastiques possédant des insaturations (C=C) dans leur structure chimique. L'oxydation directe par l'oxygène est un processus radicalaire en chaîne comprenant plusieurs étapes (amorçage, propagation, conversion radicalaire, décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes).

Une description sommaire des différentes phases en question est donnée ci-dessous (équations I-1 à I-9). [14,15]

▪ 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 [15].



Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.



▪ Conversion des radicaux :

C'est une étape où la majeure partie de l'oxygène moléculaire est consommée dans le processus d'oxydation. Elle est appelée étape de stabilisation du fait que le radical R-O-O[•] est très stable en dessous de 300-400 °C. Cependant, la vitesse de la réaction dépend de la concentration en l'oxygène qui aurait diffusé à l'intérieur du polymère. Dans une atmosphère très peu oxygénée, la réaction I-4 est suffisamment lente pour que la dépolymérisation, le transfert et le pontage deviennent plus favorables. [15]



▪ Propagation :

La formation des hydro peroxydes est intramoléculaire [15].



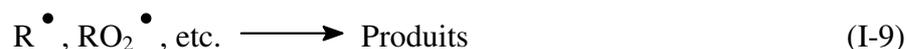
▪ Décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes :

C'est une réaction essentielle dans la dégradation oxydante, elle est considérée comme un amorçage. Elle peut être unimoléculaire ou bimoléculaire. Les radicaux RO[•] et HO[•] peuvent réagir à leur tour avec le polymère (équations I-7 et I-8). [15]



▪ Terminaison :

Si la pression en oxygène est suffisante, les terminaisons ont lieu par rencontre de radicaux RO[•] et RO₂[•] car la réaction de R[•] avec O₂ est très rapide. Si la pression en oxygène est faible, les terminaisons par rencontre de radicaux deviennent importantes [15].



Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

Les antioxydants phénoliques dits encombrés ou à empêchement stérique sont les plus fréquemment utilisés, en particulier le BHT (butylated hydroxytoluene) ou ditertiobutyl-2,6-paracrésol (E 321) [16].

C'est un antioxydant synthétique de formule $C_{15}H_{20}O$. Il a un poids moléculaire de 220.36 g/mol ; le nombre d'enregistrement de CAS est 128-37-0 [17].

Le nom chimique est 4-méthyl-2,6-ditertiarybutylphénol [17]. Sa structure chimique est présentée sur la figure I. 3.

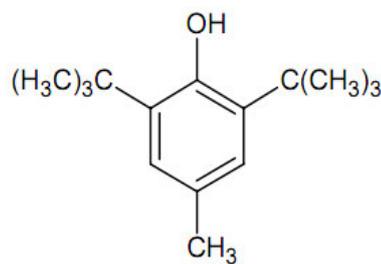


Figure I.3. Structure chimique de BHT [17].

➤ Le mode d'action du BHT sert habituellement de modèle de mécanisme [16].

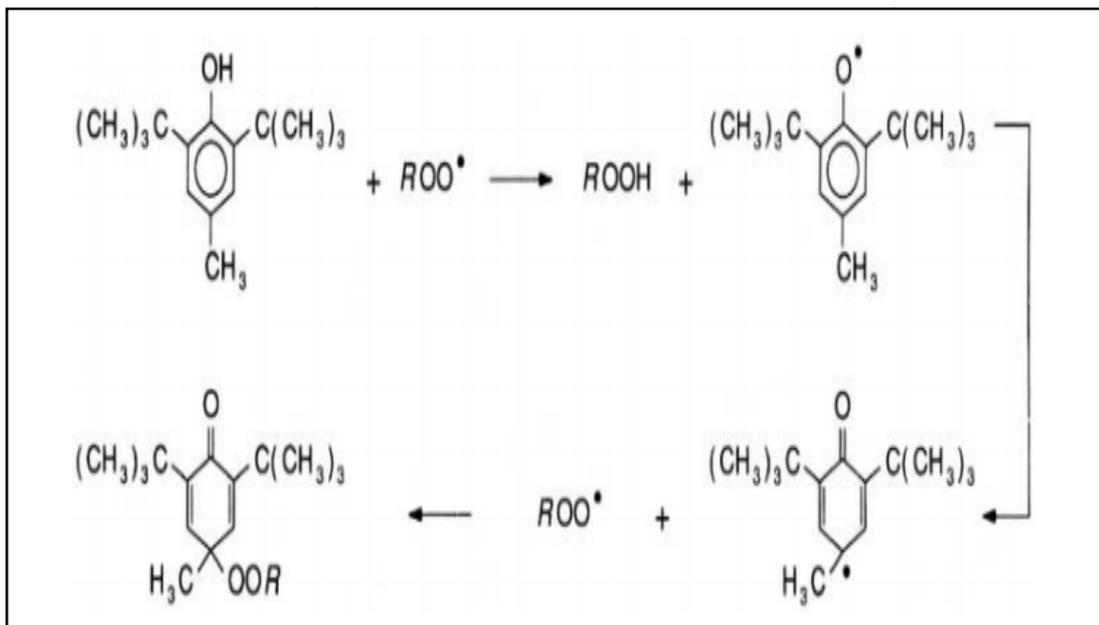


Figure I.4. Mécanisme réactionnel du BHT (antioxydant phénolique) [16].

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

Les antioxydants phénoliques sont des molécules très utilisées pour la stabilisation des matières plastiques. En réagissant elles donnent souvent des espèces chimiques très colorées responsables du jaunissement de beaucoup de matières polymériques. [18]

On attribue trop souvent à tort ce jaunissement à une dégradation des matières plastiques proprement dites alors qu'il est tout simplement un indice que l'antioxydant phénolique qui a réagi en protégeant la structure du polymère.[18]

Selon la littérature [16] ; la tendance de coloration des antioxydants phénoliques est due à la formation de stilbenquinone, comme suit :

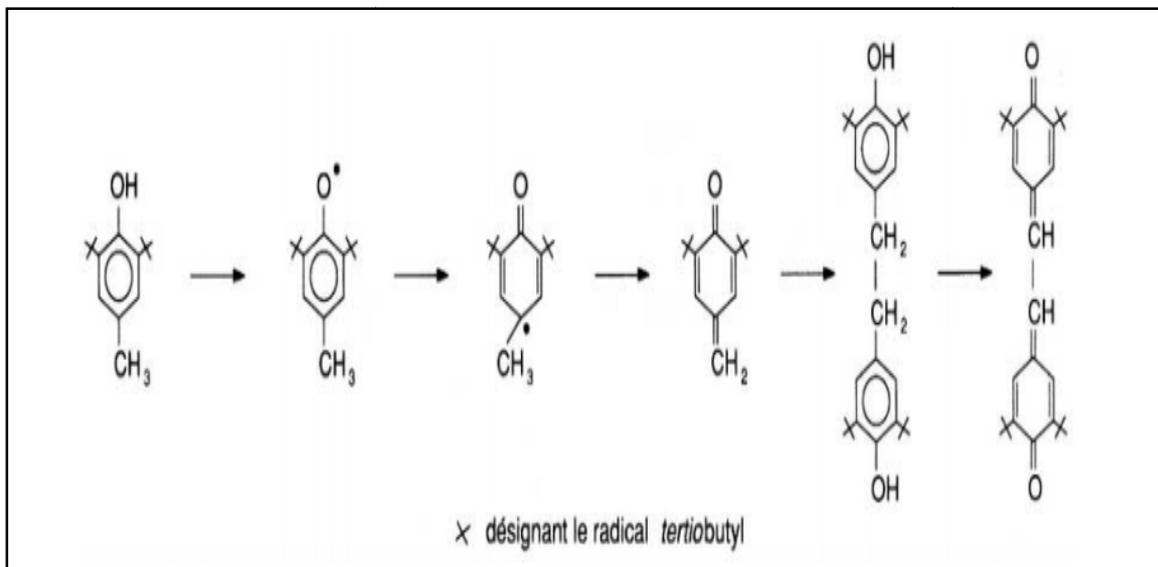


Figure. I.5. Transformations successives du BHT (antioxydant phénolique) sous l'action des radicaux peroxydes ROO^\bullet [16].

I.6.1.4. Les Colorants et Pigments.

Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur. En plus de la coloration, les pigments peuvent également changer certaines propriétés des polymères dans lesquels ils sont introduits. [7].

Le tableau. I.2. indique les additifs le plus fréquemment utilisés et leurs fonctions essentielles.

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

Tableau. I.2. Principaux types d'additifs [8].

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs	Matières plastiques	% d'emploi usuels
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phosphates, phtalates, adipates, Sébaçates, stéarates, glycols	PVC souples, cellulosiques	< 50 10 à 20
Stabilisants	s'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	sels de Pb, Ba, Ca, Sn, stéarates, huiles de soja époxydées	vinyliques	< 5
Anti-oxydants	Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃ , autres oxydants)	Amines aromatiques, dérivés phénoliques	polyoléfines, styréniques et caoutchoucs	< 5
Colorants	conférer un bel aspect	pigments minéraux (oxydes métalliques Cd, Cr, Fe, Mb, Ti,...) pigments organiques (diazoïques, noir de carbone, phtalocyanine)	toutes	< 1

I.6.2. Les adjuvants.

Les plus couramment utilisés sont listés sur le tableau suivant :

Chapitre I : Généralité sur la matière plastique destinée au conditionnement alimentaire.

Tableau .I.3.Principaux adjuvants [8].

Types d'additifs et d'adjuvants	Effets	Nature des additifs ou adjuvants	Matières plastiques les incorporant
Gonflants	apporter une structure cellulaire	azodicarbonamides pentanes bicarbonate de sodium dichlorofluorométhane	thermoplastiques allégés mousses PSE mousses PUR
Solvants	faciliter d'enduction ou l'imprégnation	très nombreux	plastisol PVC cellulosiques phénoplastes et aminoplastes
Anti-UV	empêcher ou retarder la dégradation photochimique	benzophénones benzotriazoles salicylates organiques	
Antistatiques	Dissiper l'énergie électrostatique(en accélérant la décharge)	alkylphénols alkylsulfonates ammoniums quaternaires dérivés aminés et amidés	} styréniques PS, ABS, PVC polyoléfine
Fongicides	accroître la résistance aux micro-organismes	acides organiques dérivés halogénés du phénol dérivés organiques de l'étain	polyesters PVC
Désodorisants	détruire ou changer l'odeur résiduelle	alamasks	
Tensio-actifs	émulsionnant, dispersant, mouillant, antibuée, antistatique	anioniques (alkylsulfates...)	
Lubrifiants	faciliter le moulage, rendre les surfaces lisses et brillantes	stéarates de butyle acides palmitiques et stéariques oléamines	PS PVC PE
Démoulants	faciliter la séparation du moule	cires, paraffines, stéarates, aérosols siliconés et fluorés	presque toutes

Chapitre II

Les polymères biodégradables –Le PLA

II.1.Introduction.

Ces dernières années, la fabrication de plastiques à partir de ressources renouvelables s'est avérée être un nouvel enjeu économique. Celui-ci est lié à la prise de conscience de l'impact des matériaux plastiques qui connaissent un réel essor mais dont le caractère polluant dû à un mauvais recyclage présente un risque pour notre planète [19]. Un des polymères biosourcés les plus prometteurs et avancés technologiquement est le poly (acide lactique) [20]. Le PLA est produit à partir des ressources renouvelables telles que le maïs, les betteraves à sucre. C'est un matériau biodégradable de ce fait le rendant idéal pour l'usage industriel [21].

II.2. La Biodégradation.

II.2.1.Définition.

Selon le dictionnaire Larousse, "biodégradable se dit d'un produit qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou d'autres agents biologiques". D'autres terminologies existent et varient selon les auteurs, les méthodes de mesures ou le site de biodégradation (sol, eau, compost, décharge). D'une manière générale, un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement et la définition suivante semble faire l'unanimité : "un matériau est dit 'biodégradable' s'il est dégradé par des micros organismes. Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO_2 et/ou de CH_4 et, éventuellement, des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement". Cette définition se retrouve dans au moins 5 normes en vigueur (ISO, CEN) [22,23].

II.2.2.Paramètres intervenant dans la biodégradation.

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs [22] :

II.2.2.1.Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation [22].

Ils sont déterminants non seulement pour l'expression des micro-organismes intervenants dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé.

Trois éléments rentrent en ligne de compte :

- la température qui favorise l'activité microbienne ;
- la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des microorganismes de s'exprimer ;
- le pH.

II.2.2.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation.

Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Ainsi certains matériaux sont davantage biodégradables par compostage que dans le sol. D'une manière générale, dans tous les milieux la biodégradation a lieu si des microorganismes capables de dégrader le polymère considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau. Seules les cellules vivantes sont capables d'adhérer à la matrice du polymère. Ce phénomène «d'accrochage » est aussi dépendant des propriétés physiques du matériau (hydrophilie, porosité). [22]

II.2.2.3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau.

- Le degré de polymérisation (agencement des motifs monomères) peut fortement influencer la biodégradation. Il est couramment admis qu'une faible masse molaire du polymère facilite la biodégradation, surtout l'action des enzymes. Parmi les autres facteurs, on peut citer :
- Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau; sa porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère et le niveau de colonisation des microbes, sa cristallinité dont l'importance peut ralentir la biodégradation;
- la présence de liaisons facilement hydrophobes dans le polymère, telles que les liaisons ester et même des doubles liaisons qui facilitent la biodégradation de celui-ci. [22]

II.2.2.4. Le procédé de fabrication du matériau.

Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage ...) ainsi que les conditions de mise en forme du matériau (température, pression, utilisation de plastifiants, d'additifs) vont donner des matériaux aux caractéristiques très différentes tant au niveau de

leur cristallinité que de leur composition ou encore de leur comportement vis à vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes. L'épaisseur du matériau obtenu intervient également dans la vitesse de biodégradation. En général plus le matériau est épais, plus la dégradation est lente [22].

II.2.3.Mécanisme de la biodégradation.

La biodégradation a lieu en deux étapes : La figure II.1, explique les deux étapes essentielles de ce mécanisme. [24]

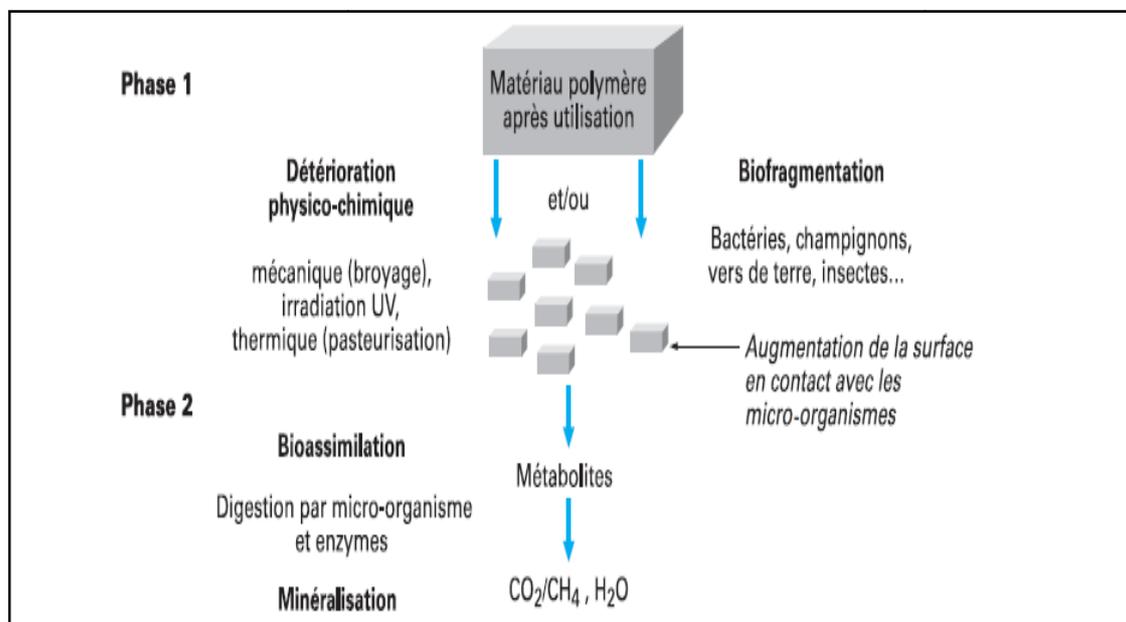


Figure .II.1: Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles [24].

▪ **Première étape : détérioration du polymère, biofragmentation :**

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation).

Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...). [24]

Chapitre II : Les polymères biodégradables –Le PLA

▪ Seconde étape : bioassimilation, minéralisation :

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules, puis minéralisés. il y a alors formation de molécules simples, telles que CO_2 , CH_4 , H_2O , et d'une nouvelle biomasse[24].

II.2.4. Classification des polymères biodégradables.

La figure II.2 reprend la classification des polymères biodégradables proposée par Averous [25].

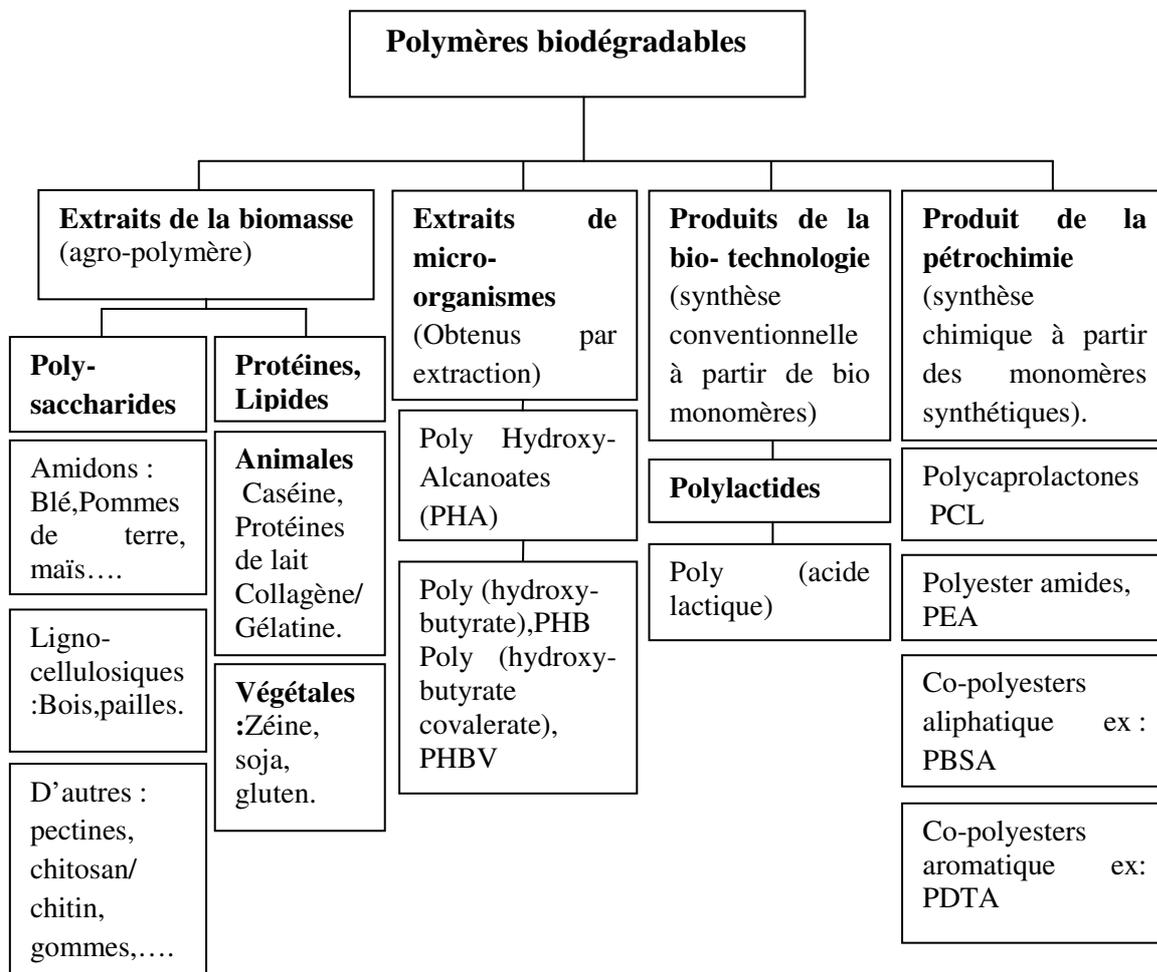


Figure II.2. Classification des polymères biodégradables [25].

Chapitre II : Les polymères biodégradables –Le PLA

Le groupe des agro-polymères comprend les matériaux d'origine naturelle directement extraits de la biomasse. Un deuxième groupe est formé par les polymères d'origine microbienne, extraits après fermentation. Il comprend essentiellement la famille des (poly hydroxycarboxylates). [25].

Des molécules synthétisées par voie chimique à partir des ressources renouvelables sont regroupées dans la troisième famille de polymères. Le membre le plus connu de ce groupe étant le poly (acide lactique).

Le dernier groupe est constitué par les polyesters synthétiques issus de la pétrochimie mais biodégradables, tels le polycaprolactone. Ces trois derniers groupes présentent le caractère chimique commun d'être des polyesters. [25]

II.3. Le poly (acide lactique).

Le poly (acide lactique), aussi dénommé polylactide, est un polyester aliphatique connu pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité, et peut être considéré comme biopolymère car il est obtenu au départ de l'acide lactique, lui-même étant issu de la fermentation de saccharide [24,23]. La structure moléculaire du PLA est présentée à la figure II.3.

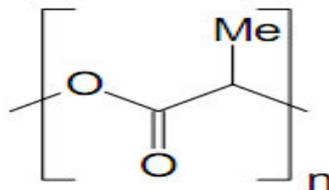


Figure II.3. La structure moléculaire du PLA. [21,26]

II.3.1. Le monomère du PLA.

L'acide lactique, le monomère du PLA, est un acide carboxylique hydroxylé de formule $C_3H_6O_3$. L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale [27].

L'acide lactique est l'une des plus petites molécules chimiques possédant un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme L(+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme D(-) qui est très rare dans la nature. [23]



Figure .II4. Les deux formes stéréo-isomères de l'acide lactique. [3]

Les monomères nécessaires à la synthèse du PLA peuvent être obtenus selon deux voies :

- d'une part, on a l'acide lactique racémique optiquement inactif (un mélange 50/50 des formes optiquement actives, les énantiomères L- et D-) qui est obtenu par voie pétrochimique à partir de ressources non renouvelables.
- D'autre part, on a la voie fermentaire à partir de ressources renouvelables, telles que l'amidon et les sucres simples. [27]

II.3.2 : Méthodes de synthèse du PLA.

Le PLA est obtenu à partir de l'acide lactique, lui-même issu de la fermentation de saccharide.

Il y a deux voies d'obtention [24] :

II.3.2.1.Polycondensation :

Comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est limitée à environ 20 000 g/mol.

L'inconvénient majeur de la polycondensation réside dans la formation d'eau durant cette polymérisation qu'il faut éliminer à température élevée (130°C) par distillation azéotrope avec un solvant (le diphenyléther, par ex) et pendant un temps relativement long (30 h). [24]

II.3.2.2.Polymérisation par ouverture de cycle du lactide (POC ou ROP) :

La polymérisation par ouverture du cycle permet de synthétiser en des temps de réaction nettement plus courts des polymères dont la masse molaire s'élève à plus de 100 000 g/mol.

Chapitre II : Les polymères biodégradables –Le PLA

Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 h pour la polycondensation). Par ailleurs, cette polymérisation (POC) présente l'avantage de travailler en absence de solvant [24].

❖ La figure II.5.indique les différentes méthodes de synthèses de PLA.

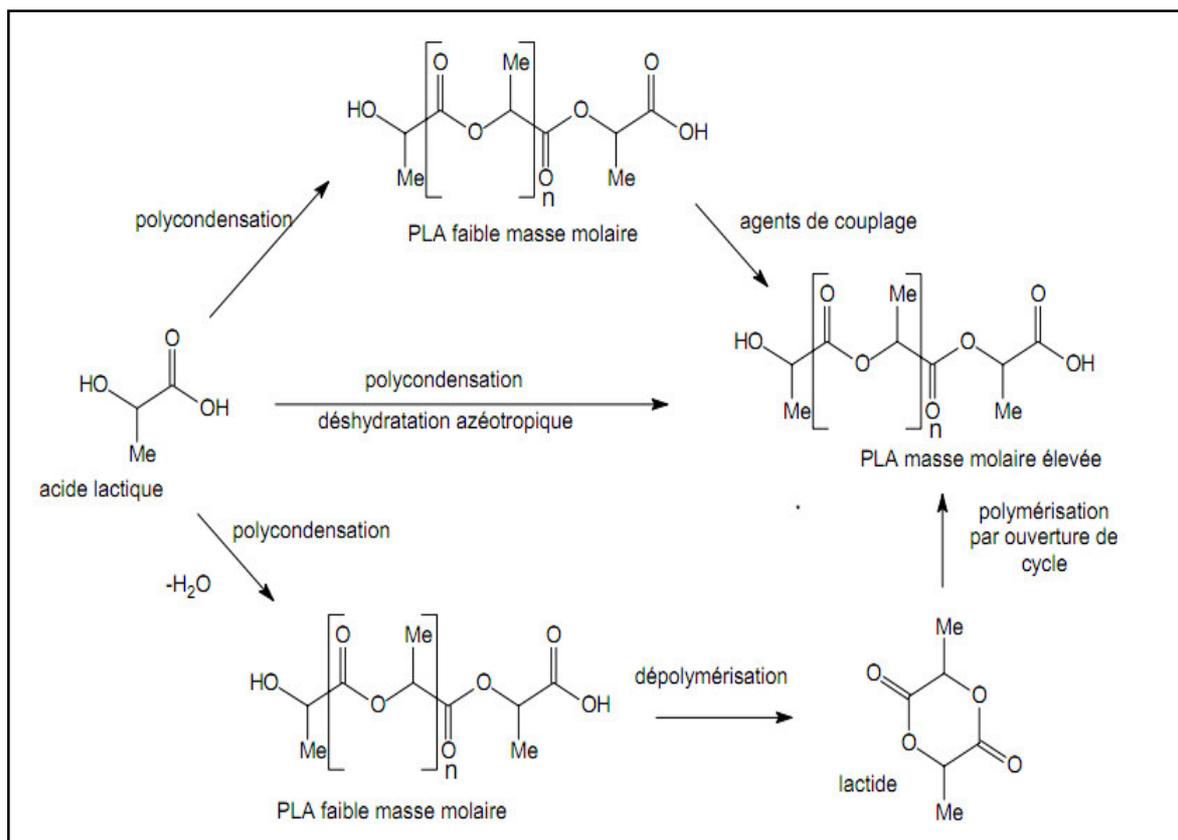


Figure. II.5.Méthodes de synthèse du PLA [26].

La polymérisation par la formation de lactide est industriellement accomplie pour la production de PLA de haut poids moléculaire. Le lactide est un dimère cyclique constitué en enlevant l'eau dans des conditions modérées et sans dissolvant [28].

Le lactide peut exister sous la forme de trois stéréo-isomères : le L-lactide (L-La), le D - lactide (D-La) et le mésolactide [24, 26,28]. La figure II.6.montre la structure chimique de ces trois lactides.

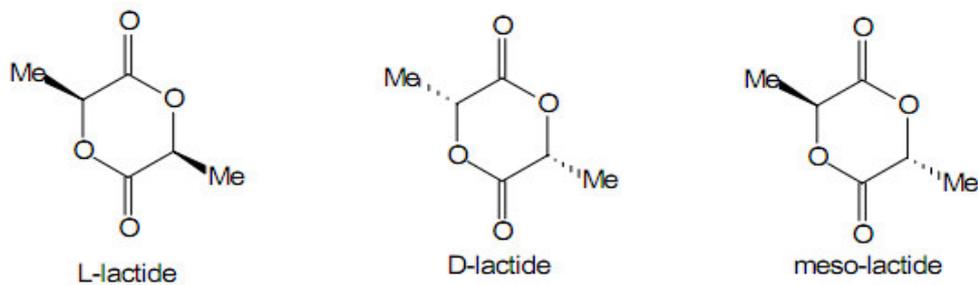


Figure. II.6. Les différents isomères du lactide. [24,26]

Les deux isomères de LA peuvent produire quatre matériaux distincts: acide poly (D-lactique) (PDLA), un matériau cristallin avec une structure à chaînes régulière; acide poly (L-lactique) (PLLA), qui est semi-cristallin, et de même avec une structure à chaînes régulière; poly (D, acide L-lactique) (PDLLA) ce qui est amorphe ; et meso-PLA, obtenu par la polymérisation du meso-lactide [29].

II.4. Avantages et inconvénients du PLA.

II.4.1. Avantages.

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes [27]:

- 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.

II.4.2. Les inconvénients.

-Le désavantage du PLA traditionnel est sa faible résistance à la chaleur [27].

Le Tableau II.1 compare les températures de fusion de différents PLA et de quelques polymères d'origine fossile.

Chapitre II : Les polymères biodégradables –Le PLA

Tableau II.1. Températures de fusion de différents PLA et de polymères d'origine fossile [27].

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

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

II.5. Applications des polymères biodégradables.

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages [3].

II.5.1.Médical :

Les premières applications des polymères biodégradables ont été médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [24].

- les polymères biodégradables à base de cellulose (encapsulation de médicaments, membranes d'hémodialyse) ;
- les PHA (fils de suture, implant vasculaire, attaches, vêtements et accessoires médicaux) ;
- les PGA (fils de suture, clips, agrafes et adhésifs) ;
- la chitine et ses dérivés (fils de suture, peau artificielle, lentilles de contact) ;
- les polymères biodégradables obtenus à partir d'une protéine tirée de la soie d'araignée (sutures, colles et prothèses ligamentaires) ;
- la PCL mélangée à des fibres de cellulose (tenues chirurgicales, ...). [24]
- le PLA est également biocompatible ce qui permet son utilisation pour des applications biomédicales et pharmaceutiques. Il est biodégradable ce qui justifie son utilisation potentielle en tant que substituts des plastiques de commodité traditionnels. Le PLA est

Chapitre II : Les polymères biodégradables –Le PLA

ainsi utilisé comme peau artificielle, fils de sutures biorésorbables, implants orthopédiques ou encore systèmes à libération contrôlée de médicaments [23].

La figure. II.7. Explique le système de libération contrôlée des principes actifs par des biopolymères.

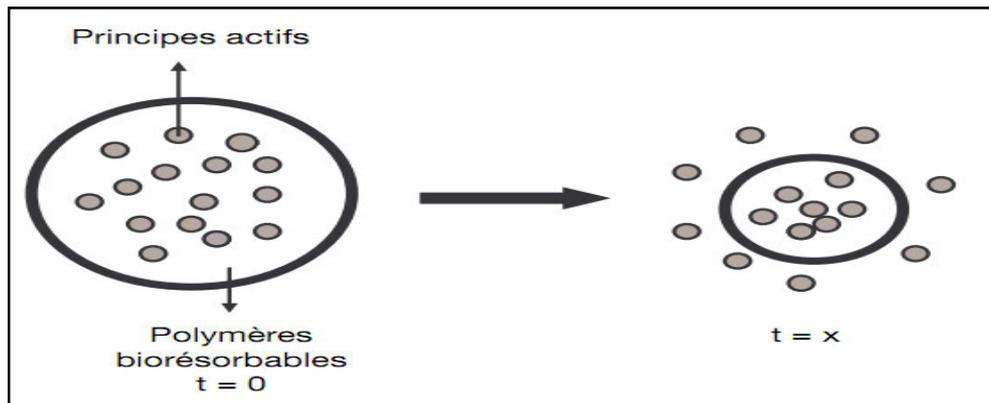


Figure II.7. Applications des biopolymères : libération contrôlée des principes actifs [3].

II.5.2.Agriculture:

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [3], on peut citer quelques applications des polymères biodégradables [24]:

- les pots de transplantation ;
- les ficelles, les clips ; les agrafes ;
- les enrobages par libération contrôlée des semences, d'engrais, de phéromones pour éloigner les insectes, de pesticides ;
- les sacs d'engrais ;
- les plateaux à semences ;
- cordes et supports pour les cultures marines.

II.5.3.Emballage :

Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage [3].

Chapitre II : Les polymères biodégradables –Le PLA

Quelques applications actuelles des biopolymères dans le domaine des emballages sont citées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Les applications des biopolymères en emballage [3].

Polymères	Applications	Producteurs
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables, emballages de calage, plateaux de légumes, filets	Novamont, Rodenburg Biopolymers, Biotec.
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers	Innovia films, Eastman, Chemicals BV, Mazzucchelli.
Poly lactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, fenêtres transparentes d'emballage de pain, emballage film divers, blisters, etc.	Natureworks LLC, Mitsui Chemicals, Shimadzu, Galactic.
Polyhydroxyalcanoates	Emballages cosmétiques, emballages films, raviers couverts et jetables	Metabolix, Procter et Gamble.

Chapitre III

Phénomène de migration, modélisation et réglementation

III.1. Introduction.

Les matériaux d'emballage à contact alimentaire jouent un rôle incontournable en matière de conservation et de protection des denrées, mais aussi d'optimisation du contrôle de leurs conditions de transport et de stockage. Pour autant, un emballage s'avère rarement inerte : il existe toujours des échanges entre l'emballage et l'aliment, en particulier un phénomène de migration, c'est-à-dire un transfert vers l'aliment de constituants des matériaux d'emballage. C'est pourquoi, au niveau européen, les emballages sont réglementés [30].

III.2. Les interactions contenant/contenu dans l'emballage

Il existe différents types de transferts de matière susceptibles d'intervenir dans le système aliment / emballage, dus à des mécanismes physico-chimiques tels que [31] :

- Des phénomènes de sorption pour lesquels des constituants de l'aliment peuvent être absorbés par l'emballage. Ceci, d'une part, nuit à la qualité de l'aliment et, d'autre part, peut conduire à la détérioration de l'emballage [31]. La sorption, s'effectue en deux étapes [32] :
 - Un contact entre la molécule et la surface du matériau, c'est l'adsorption.
 - La pénétration de la molécule dans le matériau, c'est l'absorption
- La sorption est souvent la première étape des processus de perméation qui eux caractérisent le transfert de substances volatiles au travers du matériau. Il peut avoir soit perte d'arôme de la part de l'aliment soit contamination de l'aliment par des substances provenant de l'environnement (gaz, odeurs) ou de la paroi externe de l'emballage (comme les encres situées à la surface de l'emballage) ce qui peut avoir des effets négatifs tant sur le plan toxicologique qu'organoleptique [31].
- Ces échanges de matière, s'accompagnent aussi de migration, c'est à dire de transfert vers l'aliment de constituants des matériaux d'emballage (additifs, monomères, composés néoformés...) [31].

Ces différentes interactions sont schématisées dans la figure III.1.

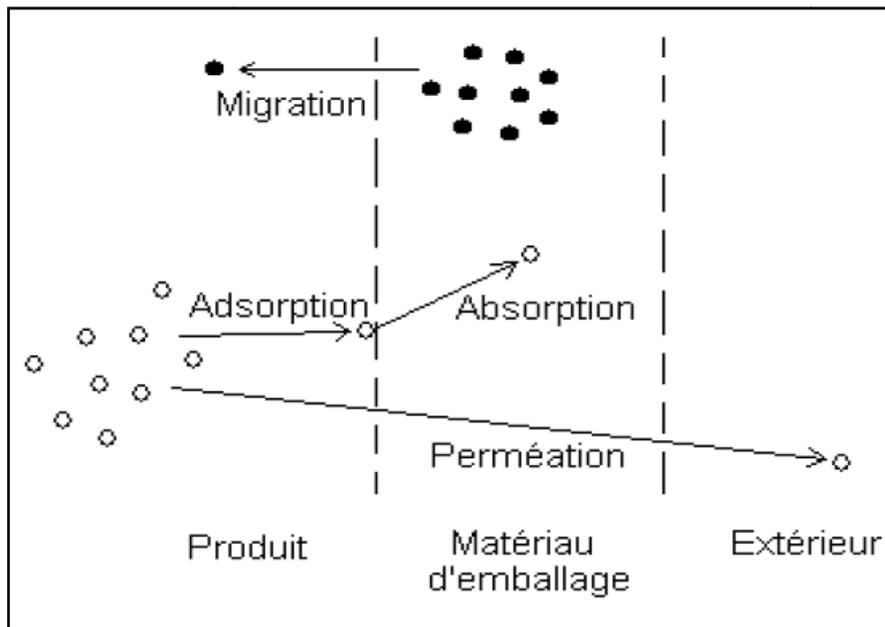


Figure III.1. Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur [32].

Dans le cadre de cette étude bibliographique et d'un point de vue toxicologique, nous allons-nous intéresser plus précisément à la migration (interaction contenu-contenant).

III.3. Phénomène de migration

L'inertie, ou encore la neutralité, est exprimée par les phénomènes de migration signifiant conventionnellement : un passage de composants migrant depuis le matériau vers le produit alimentaire [33].

III.3.1. Migration globale

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants. Elle peut être aussi définie comme la masse des migrations spécifiques [33].

III.3.2. 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 [33].

III.4. Réglementation

La migration de composés de l'emballage vers l'aliment constitue un risque potentiel non négligeable en termes de sécurité alimentaire. Consciente de ce risque toxicologique, l'Europe communautaire a établi des directives générales transposées ensuite en droit français.

Un arrêté du 2 janvier 2003, faisant référence aux directives européennes 82/711/CEE, 85/572/CEE, 89/109/CEE, 2002/72/CE et relatif aux matériaux et objets en matière plastique, mis ou destinés à être mis en contact des denrées, produits et boissons alimentaires, est paru au Journal Officiel du 29 janvier 2003. Il s'applique aux matériaux et objets en matière plastique, y compris les composés multicouches [34].

La directive 82/711/CEE du 18 octobre 1982 prévoit l'utilisation de limites de migration pour les constituants des matières plastiques au contact des aliments. Elle définit de manière conventionnelle quatre types de simulateurs des aliments et des conditions d'essais de durée et de température pour ces essais. Le principe de la méthode utilisée consiste à extraire les constituants d'un matériau à l'aide des simulateurs suivants [4] :

- l'eau distillée pour le contact avec les denrées aqueuses ;
- l'acide acétique à 3 % (en masse/volume) pour le contact avec les denrées acides ;
- l'alcool éthylique à 15 % (en volume/volume) pour le contact avec les denrées alcoolisées, ramené à 10 % minimum en 1997 ;
- l'huile d'olive, l'huile de tournesol et le triglycéride synthétique pour le contact avec les denrées grasses.

La directive 85/572/CEE du 31 décembre 1985 fixe la liste des simulateurs à utiliser en fonction de la nature de l'aliment [4].

Les nombreux efforts déjà entrepris ont abouti à la publication d'une directive-cadre, 89/109/CEE du 21 décembre 1988, transcrite en droit français par le décret 92-631 du 8 juillet 1992, et « relative au rapprochement des législations des États membres concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires ».

Elle établit les principes généraux, critères et procédures à suivre pour l'établissement et l'application des directives particulières par types de matériaux (dont les plastiques). On y

retrouve le principe de l'inertie valable pour tous les matériaux et les mesures permettant d'atteindre ces objectifs [4]:

- listes positives ;
- conditions particulières d'emploi ;
- critères de pureté ;
- migrations globale et/ou spécifique ;
- fixation d'une limite de migration globale : 10 mg/dm^2 de matériau ou objet, en admettant qu'un kg d'aliment est emballé dans un objet de surface égale à 6 dm^2 ; 60 mg/kg d'aliment.

La directive 90/128/CEE du 23 octobre 1990 est la directive spécifique pour les matériaux et objets en matière plastique ; elle établit la liste positive des substances autorisées dans les seules matières plastiques [4].

Les directives 93/8/CEE du 15 mars 1993 et 97/48/CE du 27 juillet 1997 modifient la directive 82/711/CEE, en précisant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration dans les aliments, et ramènent le simulateur alcoolique à 10 % volume/volume minimum, valeur identique à celle adoptée par la FDA (Food and Drug Administration) aux États-Unis ; des simulateurs alternatifs ou de substitution de l'huile d'olive sont également possibles [4].

III.5. Étude et tests de migration.

III.5.1.Liquides simulateurs.

La migration de contaminants depuis les emballages et autre matériel vers l'alimentation est évaluée à l'aide de tests de migration [35]. Comme il n'est pas toujours possible d'utiliser des aliments pour essayer des matériaux en contact avec les denrées alimentaires, on a recours à des simulateurs d'aliments. Par convention, ceux-ci sont classés selon qu'ils possèdent les caractéristiques d'un ou de plusieurs types d'aliments [36].

Le choix des simulants à utiliser sont indiqués au tableau III. 1. Selon la directive 82/711/CEE qui établit les règles de base nécessaires à la vérification de la migration et ses amendements :

Chapitre III : Phénomène de migration, modélisation et réglementation.

- La directive n°93/8/CEE qui fixe les règles de contrôle de limites de migration.
- La directive N° 97/48/CE qui indique les règles de base pour les essais de migration [37].

Tableau III.1. Choix des simulants [37].

Types d'aliments	Simulant d'aliment	Abréviations
Aliments aqueux (pH > 4,5)	Eau distillée ou eau de qualité équivalente	Simulateur A
Aliments acides (pH ≤ 4,5)	Acide acétique à 3% (p/v)	Simulateur B
Aliments alcoolisés	Ethanol à 10 % (v/v). Cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10% (v/v)	Simulateur C
Aliments gras (sauf certains produits laitiers) Produits laitiers (Laits, Yaourts, crèmes)	Huile d'olive raffinée ou autres simulateurs d'aliments gras Ethanol 50%	Simulateur D
Aliments secs	Néant	Néant

Remarque :

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 ou d'huile de tournesol. D'autres mélanges de solvants organiques peuvent être utilisés tels que : l'isooctane, l'hexane, l'éthanol 96%, l'éthanol/eau (v/v : 15/85 ; 25/75 ; 50/50) [38].

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

Les expérimentations doivent être faites sur l'emballage ou à défaut l'objet et dans les conditions d'emploi réel de cet emballage. Les conditions sont regroupées dans le tableau III.2. Si le matériau ou l'objet peut être utilisé dans n'importe quelles conditions de durée et de température en contact de l'aliment, seuls les essais de 10 jours à 40°C et de 2 heures à 70°C seront effectués car ils sont considérés comme étant les plus sévères [38].

Tableau III.2. Conditions des essais de migration [38].

Conditions de contact dans l'emploi réel	Conditions d'essais
Durée de contact	Durée des essais
$t < 5$ minutes	5 minutes
$5 \text{ min} < t \leq 0.5$ heures	0.5 heures
$0.5 \text{ heures} < t \leq 1$ heures	1 heures
$1.0 \text{ heures} < t \leq 2$ heures	2 heures
$2 \text{ heures} < t \leq 4$ heures	4 heures
$2 \text{ heures} < t \leq 24$ heures	24 heures
$t > 24$ heures	10 heures
Température de contact	Température des essais
$T < 5$ °C	5 °C
5 °C $< T \leq 20$ °C	20 °C
20 °C $< T < 40$ °C	40 °C
40 °C $< T \leq 70$ °C	70 °C
70 °C $< T \leq 100$ °C	100 °C ou température à reflux
100 °C $< T \leq 121$ °C	121 °C*
121 °C $< T \leq 130$ °C	130 °C*
130 °C $< T \leq 150$ °C	150 °C**
$T > 150$ °C	175 °C**

* Utiliser le simulateur C à la température de reflux.

** En plus des simulateurs A, B et C utilisés de manière appropriée à 100 °C ou à température de reflux, utiliser le simulateur D à 150 °C ou à 175 °C

III.5. Etude de phénomène de migration.

Beaucoup de travaux ont traité la migration (des additifs, les monomères, produits de dégradation,) et les facteurs influençant d'une manière ou d'une autre à ce phénomène tel que : la température, la durée de contact, le milieu simulateur, la concentration et la nature d'additifs...etc. Il s'agit du système polymère / additif / aliment-simulant et des conditions opératoires.

Chapitre III : Phénomène de migration, modélisation et réglementation.

C.Zeddami [39] a montré que la migration du BHT à partir de polystyrène PS est accélérée par l'augmentation de la température et les taux de migration sont faibles dans les simulants alimentaires fortement aqueux contrairement dans les milieux organiques simulateurs d'aliments gras.

M.O. Boussoum et al [1] ont réalisé des essais de migration d'additifs à partir de PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée en absence et en présence de 40% de plastifiant DOP dans des milieux simulateurs d'aliments (l'huile d'olive brute HOB et l'éthanol aqueux à 15%) avec agitation à 40°C et pendant 12 jours.

L'étude de migration est étudiée en se basant sur une analyse basée sur la variation de masse des éprouvettes de PVC ainsi qu'à l'aide de deux techniques d'analyse : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

A travers les résultats obtenus, il peut être conclu que les migrations les plus élevées des additifs présents ont été déterminées dans le simulateur gras (HOB). Par ailleurs, c'est la formulation plastifiée qui a donné les teneurs de migration d'additifs les plus élevées, ce qui montre l'influence de la teneur en plastifiant sur la migration spécifique dans les milieux simulateurs considérés.

M. Jamshidiani et al [40] ont effectué des essais de migration par l'immersion des films d'acide poly lactique (PLA) contenant 2% d'antioxydants phénoliques synthétiques (APS), comme le BHA, BHT, PG et TBHQ dans 10%, 50% et 95% d'éthanol à 20°C et 40°C.

La migration a été étudiée par la mesure régulière des antioxydants libérés dans les simulants alimentaires par la chromatographie liquide HPLC. Une libération plus rapide et plus élevée des APS a eu lieu à 40°C qu'à 20°C. Le PG et le BHT avaient respectivement le taux de libération plus élevé et le plus bas dans tous les simulants en raison de leurs différentes propriétés moléculaires (ex : volume moléculaire). Enfin, la libération totale et rapide des APS dans 95% d'éthanol à 40°C.

Les résultats obtenus sont exprimés par le rapport des masses d'antioxydant migré à l'instant t et la masse initiale à t_0 sont illustrés par la figure III.2.

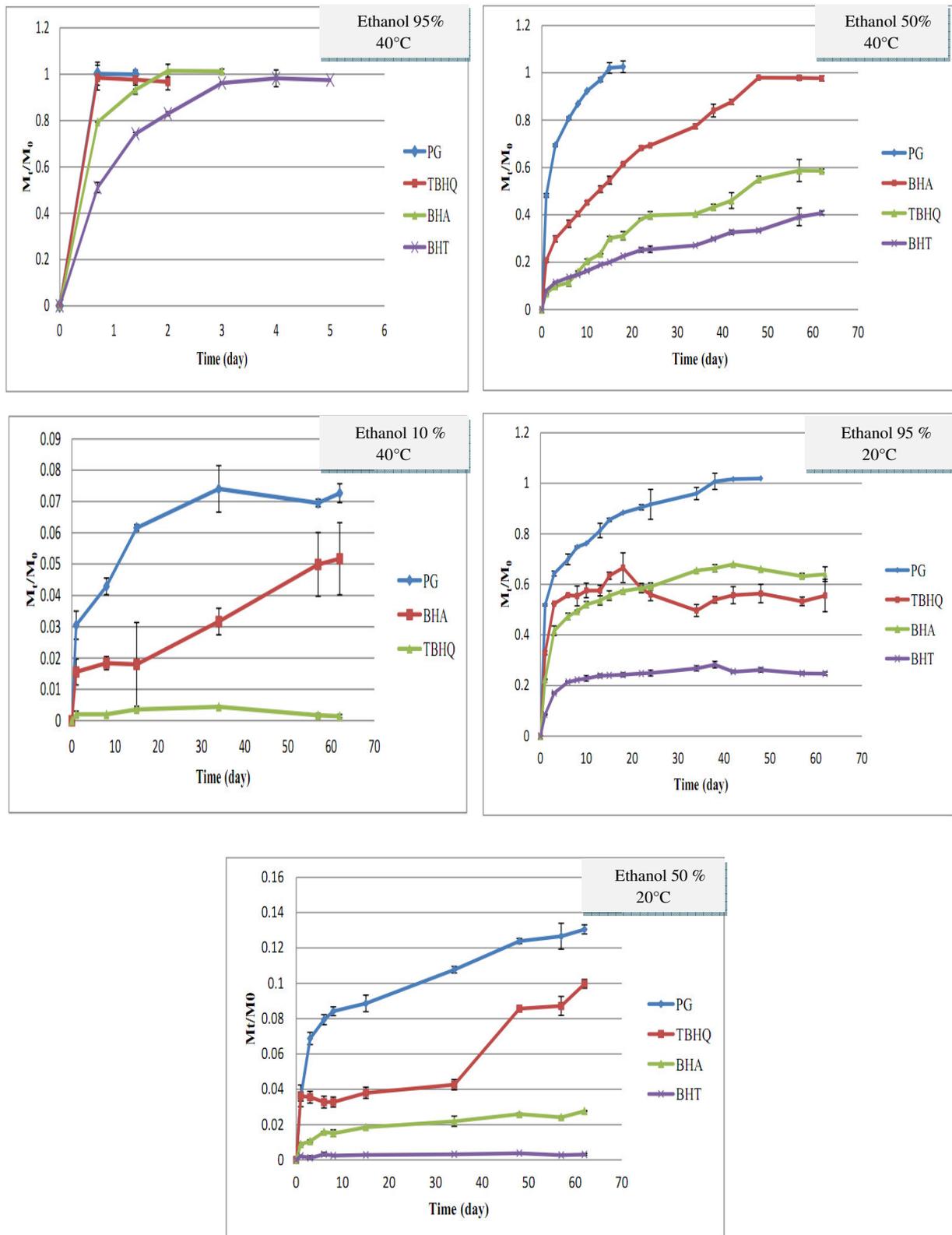


Figure III.2. Evolution de M_t/M_0 rapport des masses d'antioxydant migré M_t et initiale M_0 en fonction de la durée de contact [40].

III.6. Modélisation mathématique du phénomène de diffusion.

III.6.1. La diffusion.

La diffusion est un phénomène thermodynamique résultant d'un gradient de potentiel chimique. Un constituant d'un système migre depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une région où sa concentration est moindre. Les transferts n'ont lieu que s'il y a un gradient de concentration [39].

III.6.2. Le coefficient de diffusion

Selon la littérature, l'orsque l'on étudie les contraintes induites en régime transitoire de diffusion, il faut choisir un modèle cinétique de diffusion et en déterminer certains paramètres, le modèle de Fick c'est le modèle le plus fréquemment utilisé. Il résulte de la résolution, avec des conditions aux limites appropriées, de l'équation (III.1) [41]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{loi de Fick}) \quad (\text{III.1})$$

Où :

D : est la diffusivité (ou coefficient de diffusion),

C : la concentration,

X : la distance par rapport à la surface,

t : le temps.

Les quantités d'additif m_t et m_∞ qui migrent vers le liquide à partir du film après un temps t et à l'équilibre (temps infini) sont liées par l'équation bien connue [41] :

$$\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \cdot D \cdot t\right) \quad (\text{III.2})$$

Cette équation peut être réduite dans le cas de temps longs et serait exprimée par l'équation (III.3).

Cas des temps longs [39] :

$$\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot D \cdot t\right) \quad (\text{III.3})$$

Le coefficient de diffusion D sera évalué à partir de l'équation (III.4) [41] :

$$\text{Log} \left[\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} \right] = \text{Log} \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2}{L^2} D t \quad (\text{III.4})$$

$$\implies P = \frac{\pi^2 \cdot D}{L^2} \quad (\text{III.5})$$

P est la pente de la courbe représentative de : $\text{Log} \left[\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} \right] = f(t)$

Cas des temps courts [39] :

Dans le cas des temps courts l'équation (III.2) est exprimée par :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{L} \left[\frac{D \cdot t}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

$$\implies P = \frac{4}{L} \left[\frac{D}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{III.7})$$

P est la pente de la courbe représentative de : $\frac{m_t}{m_\infty} = f(t)$

III.6.3. Modèle d'Arrhenius [39].

L'influence de la température sur le phénomène de diffusion est traduit par l'équation (III.8) qui montre l'étroite relation entre la température (k), l'énergie d'activation E_a (J/mol) et le coefficient de diffusion (cm^2/s) d'une espèce migrante [41] :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{III.8})$$

Où, R (8.32 J/mol.K) est la constante des gaz parfaits, D_0 le coefficient de diffusion correspondant à une température élevée. Il est déterminé à partir des données expérimentales.

Chapitre IV Méthodologie expérimentale

IV.1.Introduction.

Le travail expérimental effectué dans l'étude du phénomène des interactions (contenant/contenu) est basé sur des essais de migration (films plastiques/milieu liquide). A cet effet, des films en PLA souple (avec 40 % de plastifiant) et rigide ont été préparés, contenant 1% d'antioxydant phénolique le BHT ont été mis au contact d'un milieu liquide simulateur. Les différentes démarches suivies (caractérisation, étude cinétique etc...) sont décrites comme suit :

IV.2.Produits utilisés.

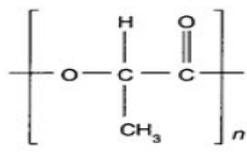
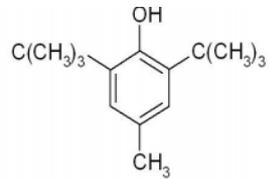
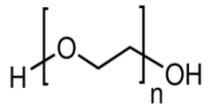
Une série de produits chimiques a été utilisée dans l'étude expérimentale, ils sont regroupés dans le tableau IV.1. La résine (polymère) et les additifs impliqués dans la préparation des films plastiques sont donnés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.1. Produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Pureté	Densité (Kg/L)	Fournisseur	Application
Chloroforme	CHCl ₃	99 - 99.6%	1.47-1.49	PROLABO	Dissoudre le PLA
Acétone	C ₃ H ₆ O	99.5%	0.789	PANREAC	Rinçage
Méthanol HPLC	CH ₃ OH	100%	0.790	PROLABO	Phase mobile pour HPLC
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	96%	0.81	PROLABO	Milieu simulateur

Chapitre IV : Méthodologie expérimentale

Tableau IV.2. Résine de base et additifs utilisés dans les formulations des films.

Produit	Aspect/Formule développée	Nom commercial	Fournisseur
Bioplastique Poly (acide lactique) (PLA)	Granulés transparent incolore 	Nature Works	Cargill Dow (USA)
Antioxydant 2,6-di-tert-butyl-p-crésol	Cristaux blancs 	BHT	LLUCH Essence (Espagne)
Plastifiant Polyéthylène glycol 400	Liquide incolore 	PEG 400	PANREAC QUIMICA

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

Les films sont préparés par un mélange (résine+ additifs) selon le type de formulation :

- Formulation rigide Fr :(5 g de PLA+ 1% d'antioxydant BHT).
- Formulation souple Fs :(5g de PLA +1% d'antioxydant BHT+40% de plastifiant PEG 400).

Chaque mélange est dissout dans 35 ml de chloroforme avec une agitation magnétique pendant 24 heures. Deux solutions homogènes incolores sont ainsi obtenues.

Des quantités liquides de mêmes masses sont prélevées de chaque solution et sont versées séparément sur des supports en verre (boite de pétri). Celles-ci sont placées sous hotte mise en marche pour évaporer le solvant pendant 24 heures à la température ambiante. Les films secs sont par la suite placés dans une étuve à 60°C afin d'éliminer toute trace de CHCl₃.

Dans les films transparents et lisses obtenus, nous avons découpé des carrés de dimensions (2 x 2 cm²) de masses très voisines.

IV.4. Protocole des tests de migration

IV.4.1. conditions d'essai.

- Le milieu liquide ou simulant alimentaire :

Dans ce travail, nous avons utilisé (l'éthanol 96%) comme simulateur d'aliments gras pour étudier la migration du BHT à partir du PLA.

- Températures, durées des essais :

-Temps courts : 2 heures à 4 ; 24 ; 40 ; 70°C. Les prélèvements sont effectués toutes les 12 minutes.

-Temps longs : 10 heures à 40°C. Les prélèvements sont effectués toutes les 2 heures.

IV. 4. 2. Dispositif de migration.

On appellera dispositif de migration l'ensemble flacons, films plastiques, aliment et / ou liquide simulant alimentaire. Dans ce travail, nous avons réalisé les essais de migration selon le dispositif suivant :

Un seul flacon à fermeture hermétique contenant 10 ml de simulant liquide dans lequel est immergé un film plastique ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) de formulation Fr ou Fs. L'essai se déroule en renouvelant le milieu liquide toutes les 12 minutes et les 2 heures pour les essais correspondant aux temps courts et longs, respectivement. Ainsi, on a eu 10 échantillons liquides à analyser pour chaque essai effectué à une température donnée.

IV.5. Techniques expérimentales d'analyses utilisées :

Deux techniques instrumentales d'analyse ont été utilisées pour l'étude de la migration de l'additif vers les liquides simulateurs d'aliments. Il s'agit de la spectroscopie dans l'UV-visible, et la chromatographie en phase liquide (HPLC).

IV.5.1. La Spectroscopie UV-Visible.

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

- La caractérisation du BHT afin de connaître son maximum d'absorption.
- L'étude cinétique de la migration de BHT.

Le maximum d'absorption a été fixé par un balayage de la zone spectrale comprise entre [200, 400] nm suite à l'analyse d'une gamme de solutions étalons dont les concentrations sont données dans le tableau IV.3.

Chapitre IV : Méthodologie expérimentale

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

La courbe d'étalonnage est tracée en représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de BHT. Pour cela des solutions étalons ont été préparées par des dilutions à partir de la solution mère contenant 0,04 g/l BHT dans l'éthanol 96%. Un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU model « UV-1700 Pharma Spec » a été utilisé.

Tableau IV.3. Concentrations des solutions étalons filles de BHT dans l'éthanol 96%.

Dénomination des solutions	C_M	C_{F1}	C_{F2}	C_{F3}	C_{F4}	C_{F5}	C_{F6}
Concentrations (g/l)	0.04	0.03	0.02	0.01	0.004	0.002	0.0004

Avec : C_M : Solution mère.

C_F : Solution fille.

IV.5.2. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) :

La chromatographie liquide (HPLC) a été appliquée pour caractériser l'antioxydant BHT et suivre sa cinétique de migration.

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU avec détecteur UV-Visible de type SPD-10AV VP, une pompe de type LC-10AT VP et un dégazeur de type DGU-14A. Les conditions opératoires sont telles que:

- colonne C18
- Phase mobile : Méthanol
- Débit: 0.5 ml/mn.
- Longueur d'onde 276 nm.
- Volume d'injection 20 μ l.

Remarque :

Pour la quantification de la migration du BHT dans le simulant liquide, nous avons utilisé les courbes d'étalonnage données en (Annexe A1).

IV.6. Essais de photodégradation

Afin de caractériser les produits de dégradation du BHT et suivre leur éventuelle migration dans les liquides, nous avons effectué les tests suivants:

IV.6.1. Cinétique de dégradation du BHT en solution dans l'éthanol.

L'étude cinétique de photodégradation de BHT a été effectuée à partir d'une solution S_M (BHT /Ethanol 96%) de concentration $C_M=0,04\text{g/L}$. En mettant dans 10 tubes à essais en verre 5 ml de solution S_M . Les tubes ont été exposés à la lumière solaire pendant 10 jours. La dégradation du BHT est suivie par la spectroscopie UV-visible à 276 nm et 447 nm et par la chromatographie HPLC avec une détection aux deux longueurs d'ondes (276 nm et 447nm). Ainsi nous avons pu suivre la concentration du BHT dégradé et non dégradé au cours du temps (pour chaque jour d'exposition).

IV.6.2. dégradation du BHT solide

Une quantité de BHT solide de l'ordre de 4,8 mg a été exposé aux rayonnements solaires à l'air libre pendant 10 jours. Par la suite le solide a été mis en solution dans 2mL de méthanol puis analysé par la chromatographie HPLC à 276 nm et 447nm.

IV.6.3. Test de migration des produits de photodégradation du BHT présent dans des films en PLA.

Un test de migration a été effectué à 40°C avec un film en PLA contenant 1% de BHT photodégradé et mis au contact de l'éthanol 96% qui a été renouvelé toutes les 12 minutes sur une durée de 2 heures. La diffusion des produits de dégradation dans les échantillons liquides a été mise en évidence par les techniques citées précédemment et cela dans les mêmes conditions.

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1.Introduction.

Le poly acide lactique (PLA) est un matériau utilisé dans le conditionnement alimentaire. L'addition d'antioxydants synthétiques dans les formulations des polymères est une pratique de plus en plus courante en tant que moyen de protection de la dégradation des polymères pendant leur traitement et leur durée de vie. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé cette étude pour vérifier l'inertie du PLA souple et rigide contenant un antioxydant phénolique (BHT) en contact d'un liquide simulateur d'aliment gras. Le travail effectué a été basé sur :

- La caractérisation du BHT par la spectroscopie dans l'ultraviolet, et de la chromatographie en phase liquide (HPLC).
- L'application de la spectroscopie UV et de la chromatographie (HPLC) pour suivre la cinétique de migration dans le milieu simulateur.

V.2.Caractérisation spectroscopique et chromatographique du BHT :

V.2.1.Caractérisation du BHT par la spectroscopie UV-Visible.

Le spectre UV illustré par la figure V.1 correspond à une solution de BHT dans l'éthanol 96% à raison de 0,04 g/l. Le mélange a été analysé par un balayage de la zone spectrale comprise entre [200; 400] nm. Le spectre montre un maximum d'absorption à 276 nm.

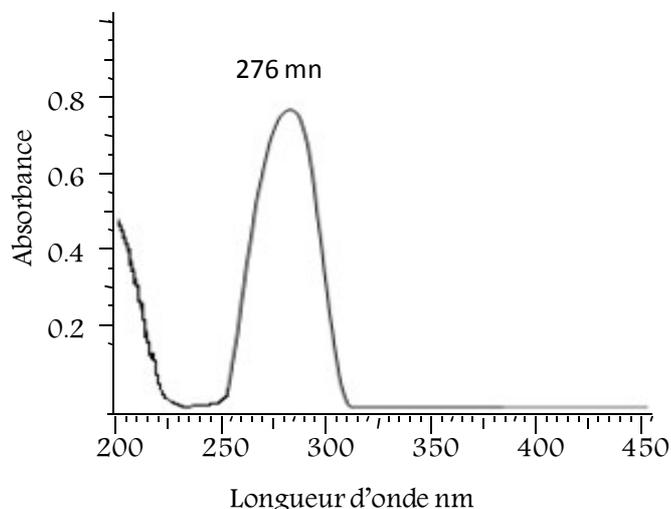


Figure V.1.Spectre UV du BHT en solution dans l'éthanol 96%.

V.2.2. Caractérisation du BHT Par la HPLC

Un mélange éthanol/BHT ont été analysés par la HPLC à différents concentrations (courbe d'étalonnage Annexe A1). Les chromatogrammes enregistrés mettent en évidence un pic dont l'aire est proportionnelle à la concentration de BHT, ce qui signifie que le composé est pur. Toutefois, La figure V.2 illustre à titre d'exemple le chromatogramme d'une solution de concentration 0,03 g/L.

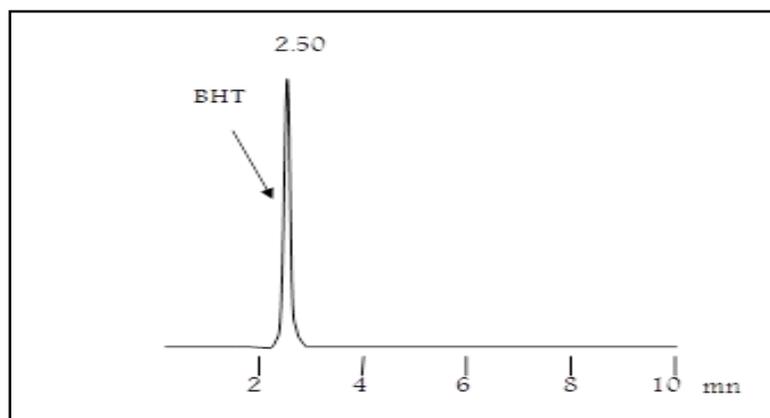


Figure .V.2. Chromatogramme du BHT dans l'éthanol 96 %.

V.3. Étude de la migration du BHT dans l'éthanol 96% par la spectroscopie UV-visible dans le cas du temps courts.

L'ensemble des échantillons liquides mis au contact des films en PLA (souple ou rigide) aux quatre températures (4°; 25; 40 et 70°C) ont été analysés à 276 nm afin d'étudier le phénomène de migration de BHT dans le liquide simulateur « Ethanol 96% ». Les taux de migration exprimée par un (%) ont été calculés suivant l'équation :

$$\tau (\%) = \frac{m_t}{m_0} \times 100 \quad (V.1)$$

Où ; m_t et m_0 représentent respectivement les masses du BHT ayant migré dans le liquide et initiale dans le film PLA (souple et rigide).

Nous tenons à rappeler que les masses M_i du BHT migré ont été déterminées dans 10 ml d'éthanol 96% renouvelé toutes les 12 mn. Par voie de conséquence, les masses migrées m_t à chaque instant t sont calculées comme suit :

$$M_t = \sum_0 M_i \quad (V.2)$$

Où, le temps t varie de 0 à 120 mn avec un pas de 12 mn.

V.3.1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr.

Les taux (%) de migration obtenus à partir des films rigides sont représentés graphiquement en fonction de la durée de contact par la figure V.3. Les résultats trouvés à 4°C ne font état d'aucune trace de BHT. Ce qui n'exclut en aucun cas l'absence d'une éventuelle migration. Par ailleurs, à la fin des tests nous avons noté des taux de migration de 36,30 %, 73,54 % et 92,94 % à 25, 40 et 70°C, respectivement.

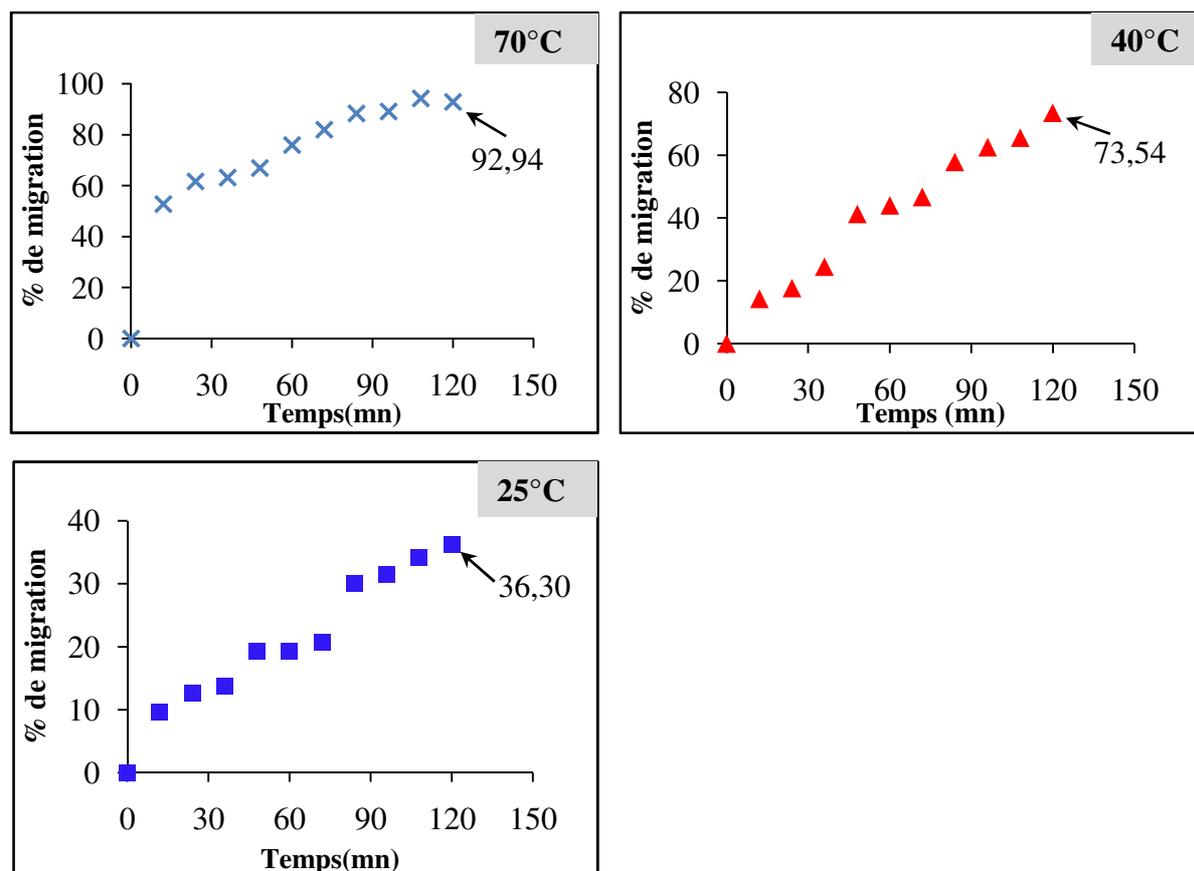


Figure V.3. % de migration du BHT dans l'éthanol 96% au contact des films Fr obtenu par la spectroscopie UV-visible à 276 nm.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau V.1 pour bien observer l'effet de la température sur la migration. Nous avons noté un taux de migration à 70°C de 1,26 et 2,56 fois plus élevés qu'à celle obtenus à 40°C et 25°C respectivement. Ces résultats montrent que le phénomène de transfert de matière au sein du polymère est plus important, lorsque la température est élevée, conformément à la littérature [1,32, 34, 39,40].

Tableau V.1. l'influence de la température sur le phénomène de migration.

T (°C)	4	25	40	70
τ_i (%)	0	36,30	73,54	92,94
$\tau_{70^\circ\text{C}}/\tau_i$	0	2,56	1,26	1

V.3.2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs.

La figure V.4 représente la cinétique et les taux de migration trouvés au cours des essais réalisés avec les films souples aux quatre températures.

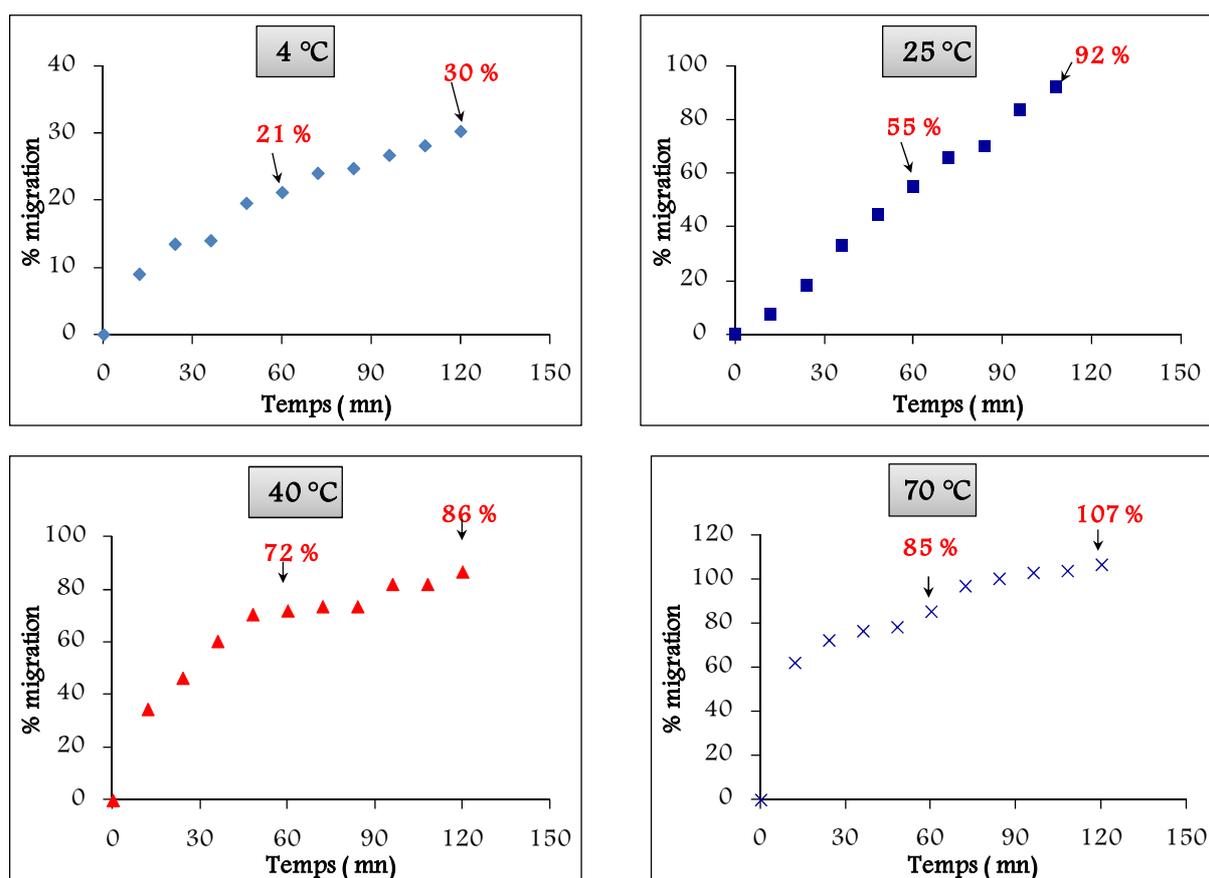


Figure V.4. % de migration du BHT dans l'éthanol 96 % au contact des films Fs obtenus par UV à 276 nm.

Ainsi, nous avons remarqué que les taux de migration les plus faibles correspondent aux essais réalisés à 4°C. Par ailleurs, nous avons illustré l'évolution des % de migration en fonction de la température enregistrés au bout d'une et deux heures par la figure V.5 ; la variation des % semble être logarithmique.

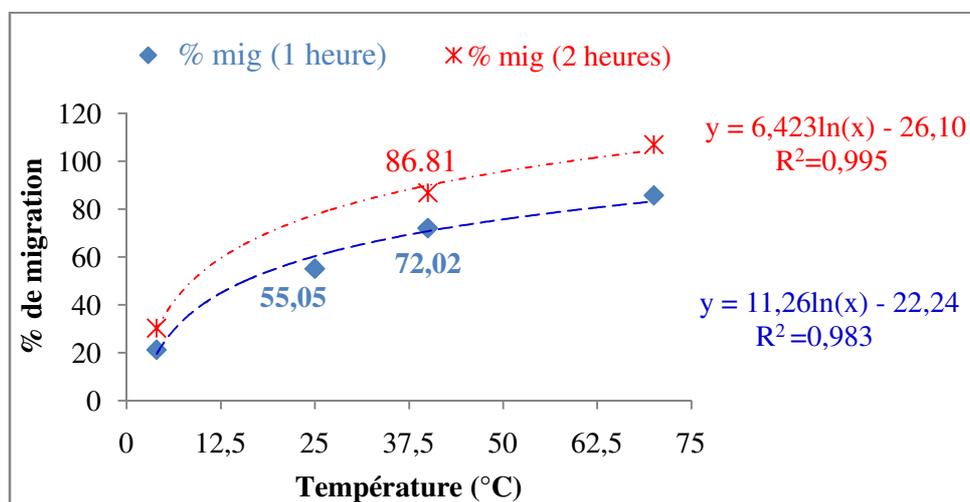


Figure V.5. Evolution des % de migration du BHT dans l'éthanol 96 % au contact des films Fs obtenus par UV à 276 nm en fonction de la température .

Cette progression demeure vérifiée jusqu'à une durée de contact (film/liquide) de 84 minutes. Cependant, nous avons noté un saut des % à 25°C pour atteindre les 92% au bout de deux heures dépassant ainsi les valeurs de celles enregistrés à 40°C. Cet état de fait serait associé à une éventuelle évaporation de l'éthanol qui a fait concentrer les derniers échantillons de l'essai effectué à 25°C.

Nous avons observé une seconde anomalie au niveau du % de migration enregistrés à la fin de l'essai réalisé à 70°C et dont la valeur est 107 %. Deux hypothèses pourraient expliquer ce résultat :

- concentration des échantillons suite à l'évaporation de l'éthanol,
- présence de composés autre que le BHT absorbant à 276 nm et qui aurait existé initialement dans la résine de base.

De ce fait, à la fin des essais nous avons estimé la migration globale au lieu de la migration spécifique du BHT.

Afin de mieux visualiser l'influence de la présence de plastifiant PEG 400 (40%) sur le phénomène migratoire, nous avons présenté dans la figure V.6 les taux trouvés à partir des essais réalisés avec les films rigides et souples au bout de deux heures.

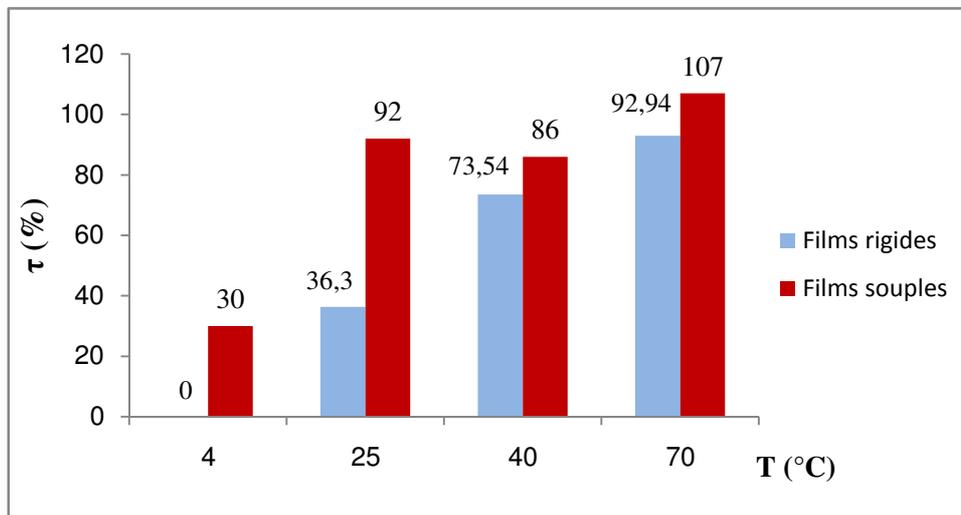


Figure. V.6.Influence de la présence du plastifiant sur la migration du BHT dans l'éthanol 96% à la fin des essais (deux heures).

La figure. V.6 montre clairement que les films souples libèrent des quantités de BHT légèrement élevées par rapport aux films rigides. En effet, le plastifiant utilisé le PEG 400 aurait modérément accéléré la mobilité du BHT ce qui favorise sa migration. Nos résultats concordent avec les données de la littérature qui mentionne que plus la teneur en plastifiant est importante dans les polymères, plus grande sera la migration des additifs [1, 34,39].

V.4. Étude de la migration du BHT dans l'éthanol 96% par la HPLC dans le cas du temps courts.

Dans le but de faire de confirmer les résultats trouvés par la spectroscopie UV-visible nous avons repris les mêmes échantillons liquides et nous les avons soumis à des analyses par la chromatographie en phase liquide HPLC; celle-ci est une technique séparative qui mettra en évidence hormis le BHT, la présence d'autres espèces chimiques absorbant à 276 nm et qui aurait migré du PLA vers l'éthanol 96%.

Ces espèces chimiques pourraient être des additifs ajoutés par le fabricant du PLA dont la nature reste pour le moment inconnue, seule la spectrométrie de masse pourrait les identifier.

V.4.1. Cas des essais de migration réalisés avec les films rigides Fr.

Les résultats des analyses par la HPLC des tests réalisés avec les films rigides pendant 120 mn sont illustrés par la figure V.7. Où nous avons remarqué l'augmentation des taux de migration (%) en parallèle avec la température. Un taux de migration à 70°C de 1,27 et 2,3 fois plus élevés que ceux obtenus à 40°C et 25°C, respectivement. Ce qui confirme l'effet de la température sur le phénomène de migration par les deux techniques d'analyses (UV et HPLC).

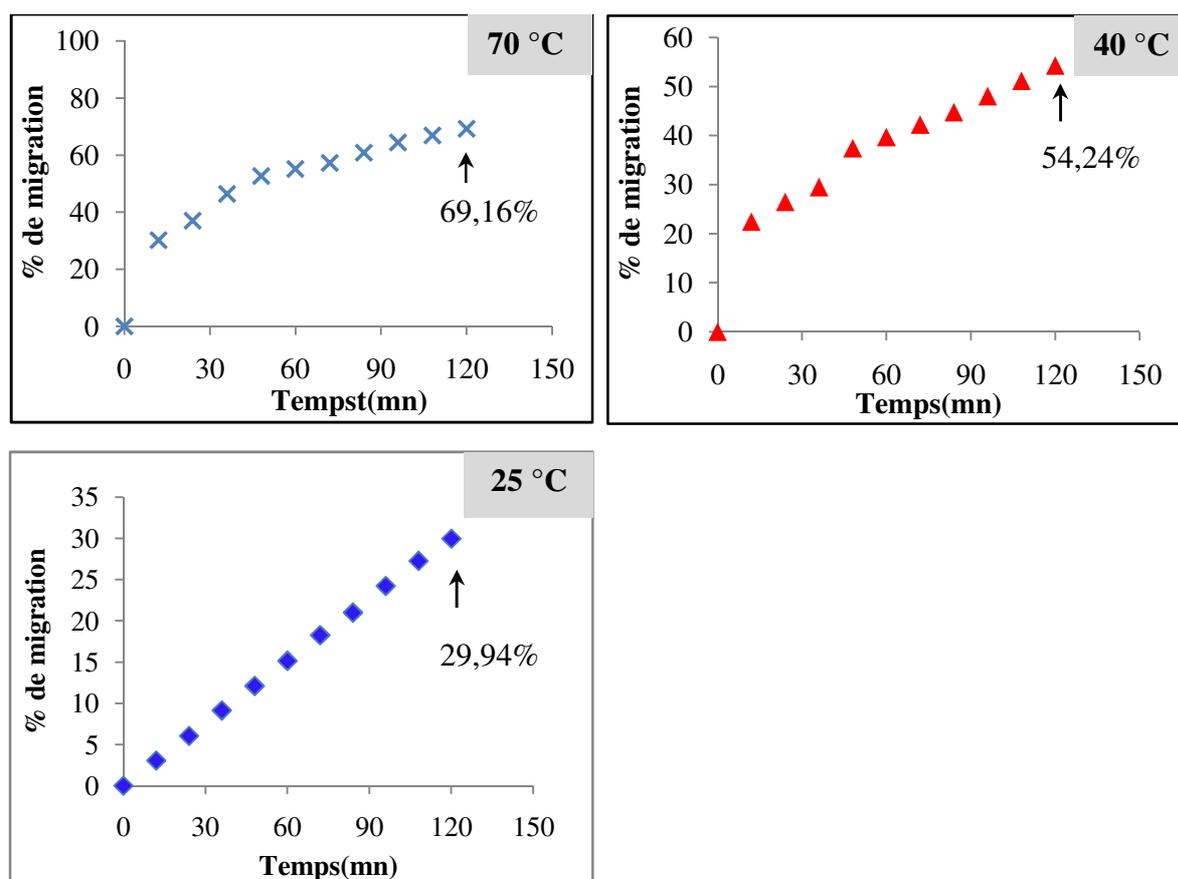


Figure. V.7. % de migration de BHT dans l'éthanol 96% au contact des films Fr trouvés par HPLC.

En tenant compte les résultats obtenus précédemment (§.V.3.1.), nous avons comparé les taux de migration du BHT trouvés par les deux techniques (UV et HPLC) à la fin des essais à partir de tableau V.2. La spectroscopie UV-visible à 276 nm donne des % plus élevés que la HPLC. Cette différence montre que la technique spectroscopique aurait détecté un certain nombre de composés chimiques qui existaient initialement dans la résine de base et absorbant à 276 nm sans pour autant les identifier (ce que nous avons signalé plus haut). Par conséquent

c'est une migration globale que nous avons estimée dans les échantillons liquides par la spectroscopie UV. En effet, les chromatogrammes de l'ensemble des échantillons d'éthanol 96% analysés ont montré hormis le pic caractéristique du BHT la présence d'autres pics à différents temps de rétentions, ce qui confirme notre hypothèse.

Tableau .V.2. Comparaison entre les taux (%) de migration obtenus par la spectroscopie UV-visible et la HPLC à partir des films Fr.

Température (°C)	% UV à 276 nm	% HPLC à 276 nm
4	0	0
25	36,30	29,94
40	73,54	54,24
70	92,94	69,16

V.4.2. Cas des essais de migration réalisés avec les films souples Fs.

La cinétique et les taux de migration (en %) obtenus à partir de test de migration effectué à 70°C pour un film souple sont représentés en fonction de la durée de contact dans la figure V.8. Nous avons noté à la fin d'essai une migration du BHT qui atteint les 73,35% au bout de 120 mn. Ce résultat n'est pas assez éloigné de celui trouvé dans le cas du film rigide à la même température et dont le taux de migration est de 69,16 %.

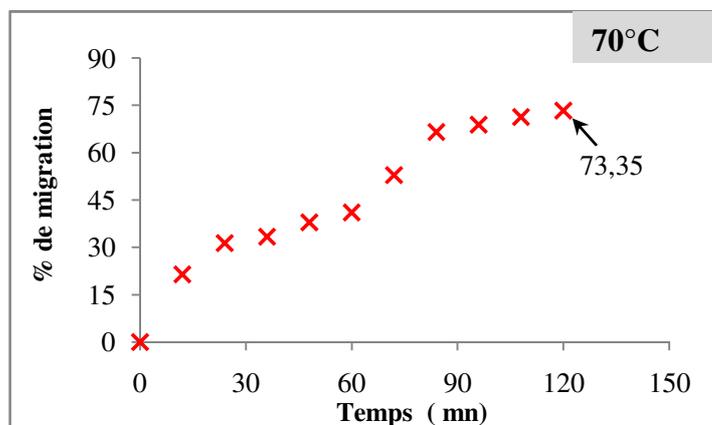


Figure V.8. Représentation graphique des taux de migration obtenus par HPLC à partir d'un film souple.

Par ailleurs, nous avons comparé à partir du tableau V.3 les taux de migration obtenus par la HPLC et la spectroscopie UV-visible et correspondant aux tests réalisés avec les films souples et rigides dans l'éthanol 96% à 70°C. Les valeurs mentionnées confirment que la spectroscopie UV-visible a estimé la migration globale puisque la HPLC a donné des taux plus faibles.

Tableau .V.3. Comparaison entre les taux (%) de migration des essais avec les films souples et rigides dans l'éthanol à 70°C.

Films	% UV à 276 nm		% HPLC à 276 nm	
Rigide Fr τ_r (%)	92,94	Ecart $\tau_s - \tau_r = 14,06$	69,16	Ecart $= \tau_s - \tau_r = 4,19$
souple Fs τ_s (%)	107		73,35	

Nous tenons à signaler que l'effet du plastifiant le PEG 400 sur les % de migration n'est pas assez marqué puisque l'écart entre les valeurs correspondant aux films rigides et souples ne dépasse pas les 4,19 et 15% valeurs obtenus par la spectroscopie la HPLC et UV-visible, respectivement.

V.5. Influence de la durée de contact sur la migration du BHT à 40°C dans l'éthanol 96% au contact des films rigides et souples.

Afin d'étudier l'influence de la durée de contact sur le phénomène de migration, nous avons réalisé des essais aux temps long (10 heures) à 40°C. Pour cela les prélèvements sont effectués toutes les deux heures. De ce fait, le liquide est donc renouvelé toutes les deux heures ainsi la durée de contact entre le liquide et le film devient plus longue. Pour se prononcer sur l'effet de la durée de contact sur la migration du BHT nous avons considéré uniquement les résultats chromatographiques (figures V.9.et V.10)

V.5.1. Cas des essais avec les films rigides

Les % de migrations obtenus sont illustrés par la figure V.9 et sont comparés à ceux correspondant aux tests des temps courts (tableau V.4).

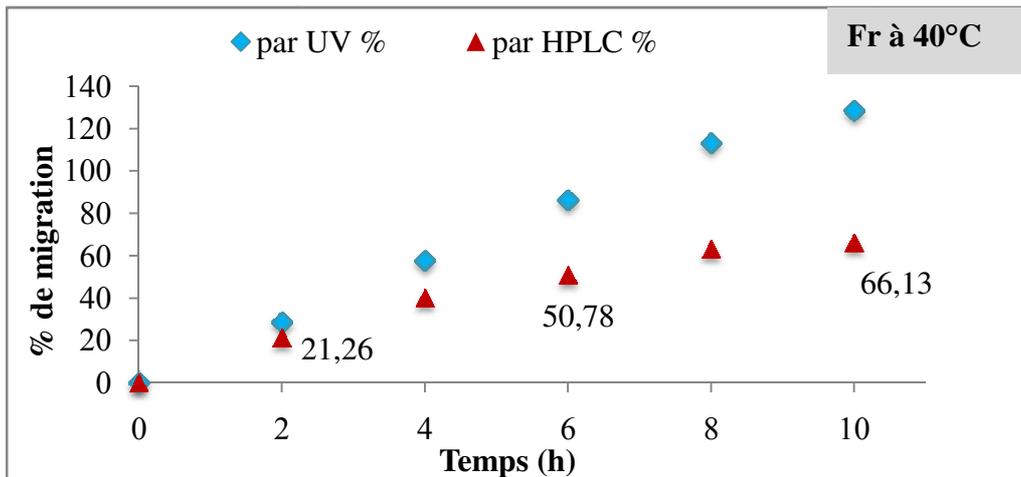


Figure. V.9. Les taux de migration obtenus par la spectroscopie UV-Visible et la HPLC à partir d'un film rigide dans le cas des temps long.

Tableau .V.4. Comparaison entre les taux (%) de migration des essais avec les films rigides dans l'éthanol à 40°C obtenus par HPLC

durée	% de migration	
	Test temps courts	Test temps longs
2 heures	54,24	21,26
6 heures	-	50,78
10 heures	-	66,13

Les résultats obtenus montrent que 21,26 % du BHT migre au cours du premier prélèvement (au bout de 2 heures sans que le liquide soit renouvelé). Cependant, pour la même durée de contact avec les temps courts où le liquide a été renouvelé 10 fois ; nous avons enregistré une migration du BHT 2 fois plus grandes (54,24%). Ceci pourrait être attribué au gradient de concentration qui a été créé à chaque renouvellement du liquide mis au contact du film. En d'autres termes, au cours des tests correspondant au temps longs nous avons eu un seule gradient de concentration au bout de deux heures, alors que nous avons 10 gradients de concentration au cours des tests correspondant au temps courts et cela pour la même durée d'essai. Suite à cette constatation, nous pouvons dire que le gradient de concentration gouverne

le phénomène de diffusion plus que la durée de contact conformément à la littérature [42]. Par ailleurs, nous remarquons qu'il faut renouveler 2 fois le liquide (càd au bout de 6 heures puisque les prélèvements sont effectués toutes les 2 heures) afin d'atteindre une perte de BHT de 50,78 %. Au bout de 10 heures le BHT est perdue à 66,13%.

V.5.2. Cas des essais avec les films souples

De la même façon que le cas précédent, il faut une durée de contact de 10 heures entre le film et le liquide pour avoir une migration du BHT de 72,51 % (le liquide a été renouvelé 4 fois). Ce % est identique à celui enregistré au bout de 2 heures dans le cas des temps courts (le liquide est renouvelé 10 fois).

Tableau .V.5. Comparaison entre les taux (%) de migration des essais avec les films souples dans l'éthanol à 40°C.

durée	% de migration	
	Test (temps courts)	Test (temps long)
2 heures	73,35	27,08
6 heures	-	41,42
10 heures	-	72,51

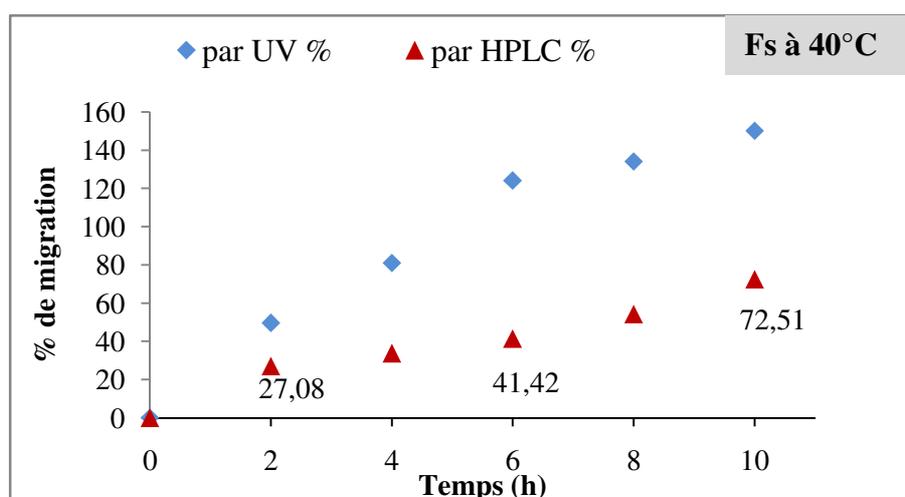


Figure. V.10. Les taux de migration obtenus par la spectroscopie UV-Visible et HPLC à partir d'un film souple dans le cas des temps long.

V.6. Modélisation mathématique du phénomène de migration.

V.6.1. Détermination du coefficient de diffusion.

L'approche mathématique consiste à calculer et à comparer les coefficients de diffusion calculés à partir du modèle de Fick (équation III-5 et III-7) pour les tests réalisés aux différentes températures avec des films d'épaisseur L de 120 µm.

Pour cela, nous avons regroupés les valeurs des coefficients de diffusion du BHT déterminés à partir des résultats chromatographiques pour les deux formulations (souple et rigide). Les tableaux V.6 et V.7 regroupent les valeurs calculées pour l'ensemble des essais effectués aux temps courts et temps long respectivement.

Tableau V.6. Valeurs de coefficients de diffusion du BHT dans l'éthanol 96% dans le cas de temps courts.

T (°C)	D (cm ² /s) par HPLC	
	Formulation rigides	Formulation souple
4	0	—
25	1,8.10 ⁻¹¹	—
40	4,77.10 ⁻¹¹	—
70	6,35.10 ⁻¹¹	3,41.10 ⁻¹¹

Dans le cas des temps courts, les résultats obtenus mettent en évidence l'influence la température et de la présence du plastifiant dans les films en PLA. En ce qui concerne la température, les valeurs du D (cm²/s) obtenues à 25 ; 40 ; 70°C seraient de l'ordre 1,8.10⁻¹¹ ; 4,77.10⁻¹¹ ; 6,35.10⁻¹¹ cm²/s. Ce qui montre clairement que le coefficient du diffusion du BHT augmente avec la température.

Par ailleurs, l'effet de la présence de plastifiant sur la migration n'est pas observé dans l'essai à 70°C où nous avons trouvé avec la formulation rigide, une valeur de coefficient de diffusion 2 fois plus élevé par rapport à la valeur obtenue avec une formulation souple contrairement aux données de la littérature qui stipule que le plastifiant accélère la migration.

Dans le cas de temps long, les coefficients de diffusion permet de vérifier l'effet de plastifiant (dans le tableau ci-dessous). En plus nous avons noté avec la formulation rigide, une

valeur de D (cm²/s) de 1,22.10³ fois plus élevé à celle trouvé avec le temps court pour une même température (40°C). Ce qui montre que la durée de contact accéléré le phénomène de migration comme les données de la littérature [32,39].

Tableau V.7. Valeurs de coefficient de diffusion du BHT dans l'éthanol 96% dans le cas de temps long.

	D (cm ² /s) par HPLC
La Formulation rigide	5,84.10 ⁻⁸
La Formulation souple	7.3.10 ⁻⁸

V.6.2.Détermination de l'énergie d'activation du BHT.

L'équation (III-8) exprime la relation entre l'énergie d'activation (J/mol), la température en (K) et le coefficient de diffusion D. Nous avons arrivé à trouvé l'énergie d'activation juste pour la formulation rigide. Elle est déduite à partir de la pente P (équation V-3,4) correspondant à la courbe représentative de Ln D en fonction de 1/T (Figure V.11).

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_A}{RT} \tag{V-3}$$

$$P = \frac{E_A}{R} \tag{V-4}$$

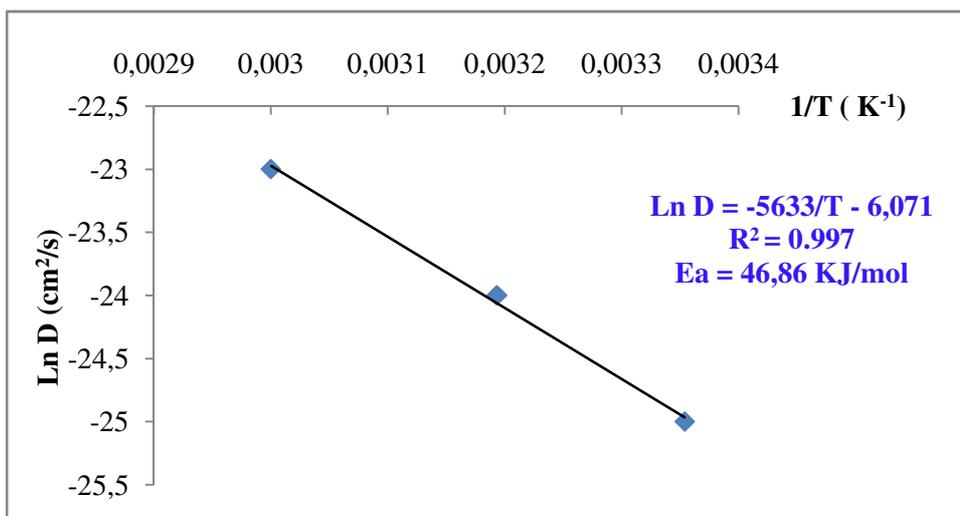


Figure. V.11. Variation de Ln D en fonction de 1/T dans le cas d'un film rigide au contact d'éthanol 96%.

V.7. Etude de la migration des produits de dégradation du BHT dans l'éthanol à 40°C.

Dans cette partie nous avons essayé de suivre la migration des produits de dégradation du BHT présent à 1% dans un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 40°C.

Pour cela nous avons étudié les modifications physicochimiques (couleurs, concentration, nouveaux composés formés) d'une quantité de BHT solide d'une part et d'une série de solutions de BHT dissout dans l'éthanol, l'ensemble a été exposé au rayonnement solaire pour une durée de dix jours.

V.7.1. Etude de la cinétique de la photodégradation de BHT.

L'analyse des dix échantillons liquides (BHT/ éthanol) de concentration de 0,04 g/l chacun ont été analysés par la spectroscopie UV-Visible et par la chromatographie liquide pour HPLC aux deux longueurs d'onde 276 nm et 447 nm. Les résultats obtenus n'ont pas permis de noter la présence de produits de dégradation. Nous avons refait le même test avec une nouvelle série de solution (BHT/ éthanol) plus concentré à raison de 0,1 g/l qui a conduit au même résultat, lequel a été associé éventuellement à la faible intensité lumineuse, une minime quantité d'oxygène source d'oxydation et la courte durée d'exposition.

V.7.2. Etude de la photodégradation du BHT.

Des prises d'essai de 4,8 mg de BHT non dégradé (témoin) et dégradé ont été dissoutes séparément dans 2 ml de méthanol de grade HPLC, les deux solutions ainsi formés ont été désignées par $S_{\text{témoin}}$ et $S_{\text{dég}}$.

La solution $S_{\text{dég}}$ obtenue avec le BHT dégradé est colorée en jaune indiquant l'état d'oxydation du BHT.

Les deux mélanges $S_{\text{témoin}}$ et $S_{\text{dég}}$ sont analysées par HPLC à 276 nm et 447nm et les résultats sont illustrés par les figures V.12. Les chromatogrammes du BHT non dégradé (témoin) et photodégradé constitués respectivement, de trois ($tr_1=1,033\text{mn}$, $tr_2=1,856\text{mn}$, $tr_3=2,95\text{mn}$) et quatre pics ($tr_1=1,034\text{mn}$, $tr_2=1,86\text{mn}$, $tr_3=2,23\text{mn}$, $tr_4=2,97\text{mn}$) avec une détection à 276 nm (figure V.a,b). Quant aux sous produits de dégradation responsables du jaunissement des films, le chromatogramme obtenu à 447nm comporte un seul pic dont le temps de rétention est de 4,80mn.

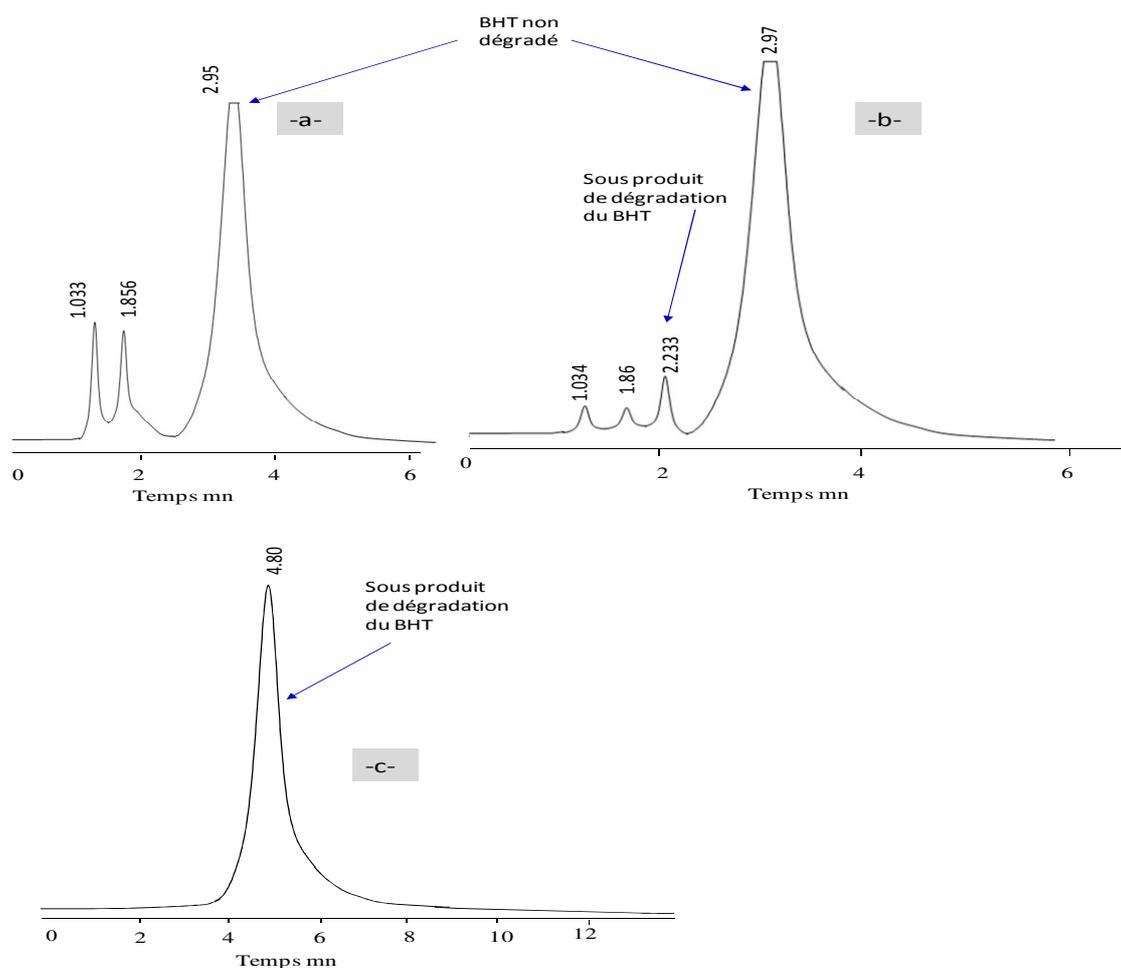


Figure. V.12.Chromatogrammes du BHT non dégradé et dégradé : -a-BHT témoin ; -b-BHT dégradé (détection à 276 nm) ; -c- : BHT dégradé (détection à 447 nm).

V.7.3. Etude de la migration des produits de dégradation du BHT à partir d'un film PLA :

Nous avons préparé un film rigide de PLA contenant 1% des cristaux de BHT dégradé et en faisant un test de migration au bout de 2 heures à 40°C. Aucune détection n'a été trouvée par UV et par HPLC. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le milieu serait assez dilué (10 ml d'éthanol 96%). Par conséquent les espèces recherchées non pas pu être détectées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail consiste à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le phénomène de migration d'un antioxydant le BHT présent à 1% dans des films en PLA rigide et souple (40% de plastifiant PEG 400) mis au contact de l'éthanol 96% comme un milieu simulateur d'aliments gras. Il s'agit de la température, la concentration de plastifiant et la durée de contact.

Dans le premier volet, nous avons traité Le phénomène de diffusion de BHT qui a été suivi dans le liquide par la spectroscopie UV- Visible à 276 nm et par la chromatographie liquide HPLC.

Les résultats spectroscopiques: l'étude cinétique de migration de BHT à partir des essais réalisés au temps courts (2 heures) avec les films rigides aux quatre températures 4 ; 25 ; 40 ; 70°C, nous a permis de remarquer que l'augmentation de la température accélère la migration. Nous avons noté un taux de migration le plus élevé correspond à 70°C. Par ailleurs, les tests de migrations avec les films souples donnent des taux de migration légèrement élevés par rapport à celle obtenues avec la formulation rigide.

Par la chromatographie liquide HPLC : nous avons noté un écart très important entre les (%) de migration par rapport à ceux trouvés par la technique précédente. A titre d'exemple, le taux en (%) enregistré à 70°C par la HPLC et à partir d'une formulation rigide est de 69,16% par contre la spectroscopie UV a détecté 92,94%. Ces résultats s'expliqueraient par le fait de la présence des espèces migrantes dans les liquides absorbant à 276 nm. Par voie de conséquence, nous avons estimé une migration globale par la spectroscopie UV- Visible au lieu d'une migration spécifique. En effet, les chromatogrammes des mêmes échantillons d'éthanol 96% mis en contact des films rigides présentaient plusieurs pics à des temps de rétention différents de celui du BHT. Cette comparaison montre que la chromatographie liquide HPLC a permis dévaluer les (%) de migration réels du BHT.

L'effet de la durée de contact a été également montré à partir des essais de migration réalisé à 40°C avec un temps de contact de 10 heures. Nos résultats sont accordent les données de la littérature qui signale que plus la durée de contact étant longue, plus la migration est importante. Par ailleurs, nous avons remarqué que le renouvellement du liquide mis au contact

Conclusion générale

du film crée un nouveau gradient de concentration qui accélère d'avantage le phénomène de migration.

Dans un seconde volet, nous avons appliqué le modèle mathématique du phénomène de migration à partir de la résolution de la seconde loi de Fick afin de déterminer l'énergie d'activation du BHT. Pour cela des coefficients de diffusion ont été calculés. Les résultats trouvés nous ont permis de déduire encore une fois l'influence de la température, la présence du plastifiant et le temps de contact.

Dans le dernier volet, nous avons abordé la migration des produits de dégradation de BHT dans l'éthanol 96% à 40°C au temps court (2 heures) à partir d'un film PLA rigide contenant 1% de BHT photodégradé. Aucune détection des produits de dégradation n'a été trouvée par les deux techniques d'analyses à 276nm et 447nm. L'absence des espèces en questions recherchées a été attribuée à leurs faibles concentrations dans les échantillons liquides.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. Boussoum, M.O., Belhaneche-Bensemra, N., 2009, effet d'un procédé de prétrempage dans l'heptane sur la migration d'additifs à partir de PVC, Journal de la Société Algérienne de Chimie. Vol.19, N°1, pp-110.
- [2]. Delaunay, Y., 1998, Sécurité des aliments et emballages, Techniques de l'Ingénieur, F1 320.
- [3]. Rabetafika, H.N., Paquot, M., Dubois, P., 2006, Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnol. Argon. Soc. Environ. Vol 10, N°3, pp185-193.
- [4]. F. de Champ., 1999, Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé, Technique de l'ingénieur, AM 3 840, pp-4.
- [5]. Dossier Enseignant « VOYAGE EN INDUSTRIE », 2006, Différents types de matières plastiques ; CAP SCIENCES.
- [6]. Aubrey, J., Les matières plastiques, documentation & technologie des matériaux, pp-6.
- [7]. Cercle National du Recyclage., (Avril 1999). Les emballages plastiques de la fabrication à la valorisation, pp 6-14.
- [8]. Reyne, M., 1993, Emballages plastiques, Techniques de l'ingénieur, A 9780, pp2-4.
- [9]. Onzo, C.F., Azokpota, P., Agbani, P., Gbaguidi, F., Hounhouigan, J.D., Kossou, D. (August 2014) Caractéristiques physico-chimiques, photochimiques et toxicité des espèces végétales utilisées comme emballages alimentaires en Afrique de l'Ouest, International Journal of Biological and Chemical Science. Vol 8, N°4, pp-1505.
- [10]. Duthoit, M., Gratiot, R.J., (mai 1996), L'industrie de l'emballage plastique, Croissance et grandes manœuvres ; Sessi N°64, pp-1.
- [11]. Institut national de la recherche agronomique INRA, (Octobre 1998), Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur.
- [12]. Paul Pothet, J., 2008, les matériaux d'emballage, édition Dunod, Paris, pp-360.

Références bibliographiques

- [13].Farhi,R.,Morel,C.,Chéron,J.,(Octobre2006).Composants auxiliaires, Matières plastiques & adjuvants ,hygiène et sécurité, INRS.
- [14].Fontanille,M.,Gnanou,Y.,2002,chimie et physicochimie des polymères ,édition Dunod,Paris.
- [15].Mercier, J.P., Marechal, E., 1998, chimie des polymères, synthèse, réaction, dégradation, édition Lausanne.
- [16].Carette,L.,1992,Stabilisants, Techniques de l'ingénieur, A 3232, pp 4-8.
- [17]. EFSA (European Food Safety Authority) Journal.,2012,Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS); Scientific Opinion on the re-evaluation of Butylated hydroxytoluene BHT (E 321) as a food additive,Vol.10,N°3:2588,pp-6.
- [18].Totelin,C.,2012,Principes généraux de la stabilisation et composition des thermoplastiques, pp-27.
- [19].Jarroux,N.,2008,Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, Techniques de l'Ingénieur, AM 3 580, pp-2.
- [20].Courgneau,C., Domenek,S., Guinault,A., Avérous, L., Ducruet, V,(18-22 octobre2010), Influence de la plastification et du recuit sur les propriétés mécaniques et barrière de l'acide polylactique, MATERIAUX 2010 - Nantes, France.
- [21].Porter, K.A., (2 March 2006), Ring Opening Polymerization of Lactide for The synthesis of Poly (Lactic Acid), pp -25
- [22]. Bewa, H., (10/03/05), Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables, Note de synthèse I, ADEME, direction des énergies renouvelables des réseaux et des marchés énergétiques, pp 1- 4.
- [23]. Rutot, D., Dubois, P., (juin 2004), Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, Chimie nouvelle - N° 86, pp -73.
- [24]. Castelan, G., 2013, Polymères biodégradables, Techniques de l'Ingénieur, BIO 4 150, pp3-8.

Références bibliographiques

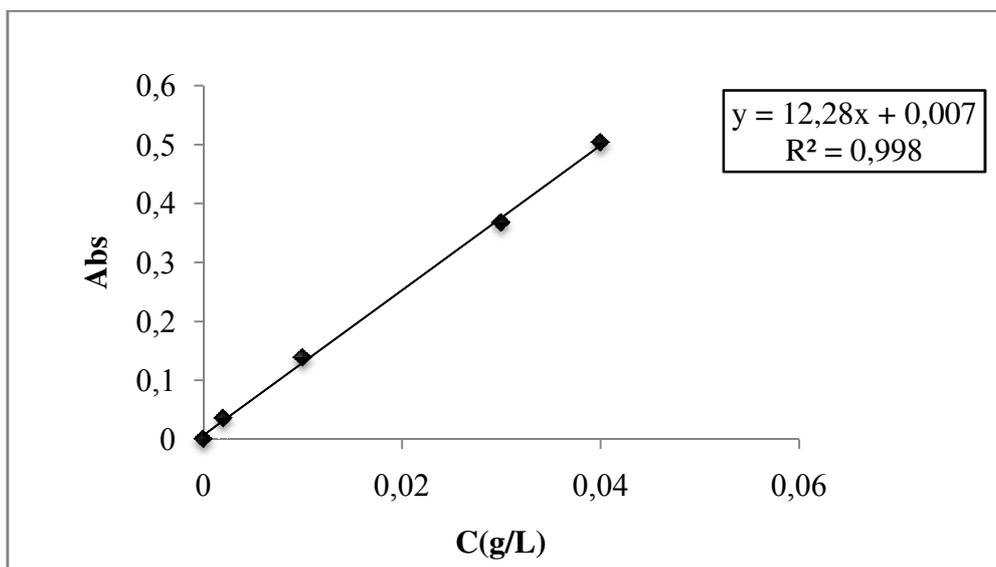
- [25].Domenek,S.,Les matériaux biodégradables, Polymères biodégradables Normes de biodégradation et propriétés principales, édition Science et Technique, Viandes Prod. Carnés Vol 27- N°5, pp-156.
- [26]. Caillol,S.,2002, Synthèse et caractérisation de nouveaux copolymères potentiellement auto associatifs, thèse de doctorat, Université Bordeaux, pp17-18.
- [27]. WERTZ, J.L., (28 janvier 2011), L'amidon et le PLA : deux bio polymères sur le marché, Note de synthèse, Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech.
- [28]. Jamshidian,M., ArabTehrany,E., Imran,M., Jacquot, M., Desobry,S.,2010,Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety ,Vol-9,pp-553.
- [29].Xiao1, L., Wang, B., Yang,G.,Gauthier,M.,2012,Poly (Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications, Biomedical Science, Engineering and Technology, Prof. Dhanjoo N. Ghista (Ed.),pp 250-251, ISBN: 978-953-307-471-9, InTech, Available from <http://www.intechopen.com>.
- [30]. Appert,D., CFP-R&D, packaging : interactions contenu/contenant, L'innov'Day du 6 juin 2013 .
- [31].Severin, I., Riquet, A.M., Chagnon, M.C., (29juin2010), Evaluation et gestion des risques Exemple des matériaux d'emballage à contact alimentaire, Lettre scientifique IFN n°145- ISSN : 1629-0119,pp-2.
- [32]. Gillet Steve, D.Sc, (2007-2008), Les phénomènes de migration, haute école charlemagne communauté française-département technique, Formation d'ingénieur en emballage et conditionnement 1^{er} Master-Sciences appliquées.
- [33]. Bureau, G., (Avril1996), La neutralité des emballages alimentaires, les évolutions réglementaires », Ind.Alim.Agr, N°4.
- [34]. Pradeau, D., (mars 2004), migration dans les aliments de composants de matériaux plastiques, dossier scientifique de l'ifn : les risques alimentaires d'origine chimique, N° 14.

Références bibliographiques

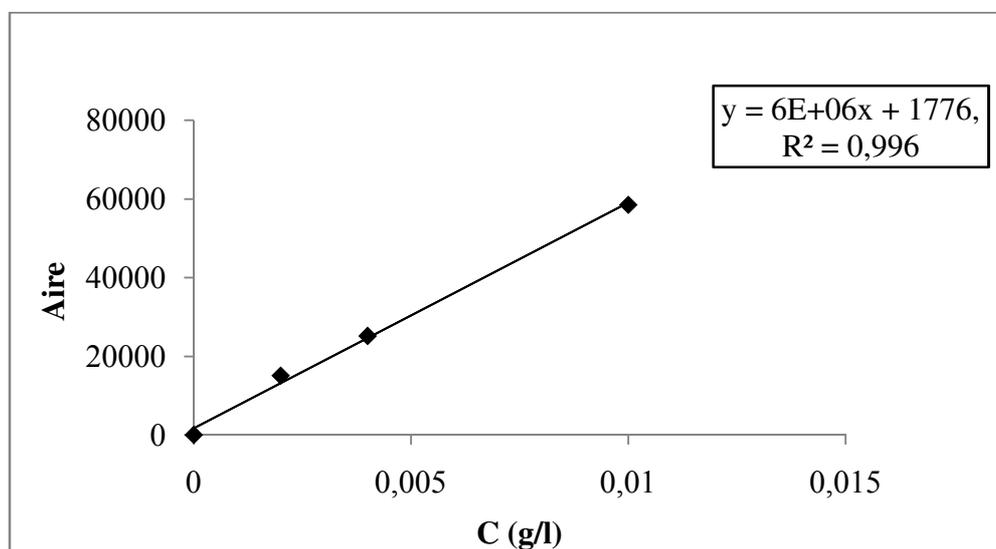
- [35]. Hoeck, E.V., N’Goy,T., Evrard, C., Bolle,F.,2013, Matériaux synthétiques pour contact direct avec l’alimentation : Quel est l’impact du récent Règlement (UE) 10/2011 pour les laboratoires ?, pp-22.
- [36].Office des publications officielles des Communautés européennes,(01-09-1997),directive 82/711/CEE du conseil, du 18 octobre 1982 établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires Modifiée par : le directive 93/8/CEE de la Commission du 15 mars 1993 et le directive 97/48/CE de la Commission du 29 juillet 1997. CONSLEG: 1982L0711, Pp-5.
- [37].Sauvegrain, P., (30/04/09), Exigences réglementaires des matériaux et objets au contact des aliments, (laboratoire national de métrologie et d’essais), présentation CERVIA--paris.
- [38].Feigenbaum,A.,1998, Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, L’emballage des denrées alimentaires de grandes consommations, , Edition Technique & Documentation -Lavoisier, Paris.
- [39].Zeddami,C.,2012,étude de la migration d’un stabilisant thermique du PVC Souple et rigide et de deux antioxydants phénoliques du polystyrène dans des simulants liquides alimentaires, thèse de Doctorat. Ecole Nationale Polytechnique.
- [40].Jamshidian,M.,ArabTehrany,E.,Desobry,S.,2011, Release of Synthetic Phenolic Antioxidants from Extruded PLA, Food Control ,pp-142-153.
- [41]. Verdu. J., Vieillissement physique des plastiques. Techniques de l’Ingénieur. A 3 150, pp-11.
- [42].Vergnaud.J.M., 1992,Liquid transport processes in polymeric materials, Modeling and industrial application, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Annexes

Annexe A1



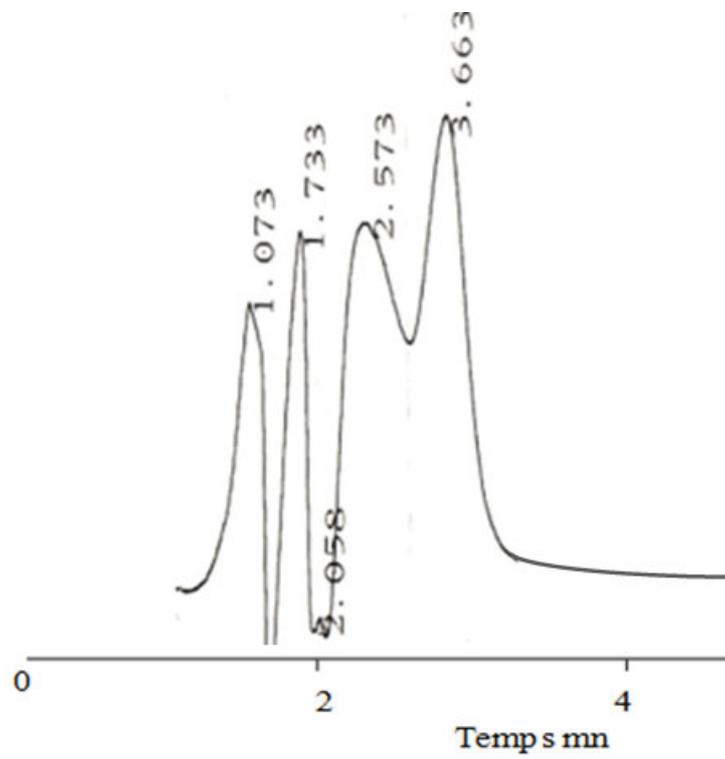
Courbe d'étalonnage de BHT dans l'éthanol 96% établie par la spectroscopie dans l'UV-Visible à 276 nm.



Courbe d'étalonnage de BHT dans l'éthanol 96% établie par la chromatographie liquide HPLC à 276nm.

Annexes

Annexes A2



Chromatogramme d'une solution d'éthanol 96% mis en contact du film en PLA