

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

En Chimie Industrielle

Spécialité: Génie des procédés

ETUDE DE LA MIGRATION D'UN ANTIOXYDANT DU POLYSTYRENE
DANS QUELQUES MILIEUX LIQUIDES SIMULATEURS D'ALIMENTS

Par

Faïza MAMMERI

Devant le jury composé de:

S. Moulay	Professeur, U.S.D de Blida	Président
T. Ahmed-Zaïd	Professeur, E.N.P d'Alger	Examineur
N. Belhaneche	Professeur, E.N.P d'Alger	Rapporteur
C. Zeddami	Maître assistante, U.S.D de Blida	Invitée

Blida, Mars 2012

ملخص

الهدف العام لهذه الدراسة يتمثل في وضع منهجية صارمة, ذات سمة تجريبية لتوصيف ظواهر التفاعلات محتوي - محتوى. تحقيقا لهذه الغاية , تم إجراء اختبارات النزوح مع أشروطة بلاستيكية من نوع PS التي تحتوي على BHT في تركيزات مختلفة. وضعت هذه الأشروطة على اتصال مع مختلف الأوساط السائلة المعتبرة غذائيا , و ذلك في ثلاث درجات للحرارة. إضافة إلى دراسة ظاهرة النزوح في الغذاء : جبن يحتوي على الدهون بنسبة 45% على اتصال مع أشروطة تحتوي على 5% من ملحفين غذائيين (BHT و Irganox1010) و ذلك لمدة أسبوع, اثنين و ثلاثة أسابيع على درجة حرارة 4 مئوية.

تمت متابعة النزوح النوعي للملحق الغذائي (BHT) في السوائل المعتبرة بوسائل التحليل (UV-Visible و HPLC). بالنسبة للأشروطة البلاستيكية, تم استعمال التقنية (IRTF) لمتابعة فقدان الملحق الغذائي. لقد أظهرت النتائج أن نسبة النزوح الكلي هي أكثر أهمية مع الهكسان و الإيثانول. زيادة درجة الحرارة و التركيز تساعد في تسريع النزوح.

كلمات مفاتيح: نزوح, PS, مضاد التأكسد, BHT, Irganox 1010, هكسان, إيثانول, UV, IRTF, HPLC.

RESUME

L'objectif général de cette étude consiste à développer une méthodologie expérimentale rigoureuse et pertinente pour caractériser les phénomènes des interactions emballage-aliment. A cet effet, des tests de migration ont été réalisés avec des films en Polystyrène contenant du Butylhydroxytoluène à différentes concentrations (0,5%, 1%, 2,5%, 5% et 9%). Ces derniers ont été mis au contact de différents milieux liquides simulateurs d'aliment l'hexane, l'éthanol pur et aqueux à (75%, 45% et 15%) et l'eau distillée pour trois températures 4, 40 et 70°C. Par ailleurs, l'étude du phénomène de migration a été appliquée à un aliment : un fromage contenant 45% de matière grasse mis au contact des films contenant 5% de BHT et d'Irganox 1010, pendant une, deux et trois semaines à 4°C.

La cinétique de migration globale des additifs du PS et spécifique du BHT a été suivie dans les milieux liquides par la spectroscopie UV-Visible à 276 nm et la HPLC, respectivement. Quant aux films, c'est la spectroscopie IRTF qui a permis d'observer la perte du BHT. Les résultats obtenus ont montré que la migration globale est plus importante dans l'éthanol et l'hexane. L'augmentation de la température et la concentration accélèrent la migration.

Mots clés : Migration, Polystyrène, antioxydant, Butylhydroxytoluène, Irganox 1010.

REMERCIEMENTS

J'exprime d'abord mes profonds remerciements et ma vive reconnaissance à Madame le professeur Belhaneche-Bensemra N. au département du génie de l'environnement de l'ENP et à Mademoiselle Zeddami C. maître assistante au département de chimie industrielle, université de Blida pour avoir accepté de m'encadrer. Qu'elles trouvent ici mes sentiments de gratitude et de déférence.

Je tiens à exprimer mes respects les plus distingués ainsi que ma gratitude à :

Monsieur le professeur Moulay S. de l'université de Blida, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et de m'avoir autorisé à effectuer le travail expérimental au sein de son laboratoire.

Monsieur Ahmed Zaïd T. Professeur de l'ENP d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes sentiments de reconnaissance et mes remerciements vont également aux responsables du laboratoire d'analyse du département de chimie industrielle pour les moyens mis à notre disposition.

Je remercie aussi particulièrement, tout le personnel du corps technique et administratif du département de chimie industrielle, faculté des sciences de l'ingénieur et l'université de Blida pour leur aide.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à mes chers parents pour leur aide, à mon mari pour sa patience, à mes deux adorables petites filles Hadil et Rahil ainsi que tous mes collègues et mes amies.

ABSTRACT

The objective of this study is to develop a rigorous and relevant experimental methodology to characterize the food packaging interaction phenomena. For this purpose, migration tests were realized with several Polystyrene films stabilized with BHT at different concentrations (0,5%, 1%, 2,5%, 5% and 9%). The films were immersed in food simulators liquid (the hexane, pure and aqueous ethanol in 75%, 45% and 15% and distilled water) at 4, 40 and 70°C. On the other hand, the study of the phenomenon of migration has been applied to cheese containing 45% fat in contact with PS films containing 5% BHT and Irganox 1010, for one, two and three weeks in 4°C. In food simulators liquid, the global migration of PS additives and specific migration of BHT kinetic were followed by spectroscopy UV-Visible at 276 nm and HPLC, respectively. In the PS films, the BHT loss was observed by FTIR spectroscopy.

The results showed that migration of additives is more important in ethanol and hexane. Temperature and concentration increasing accelerate the migration.

Key words: Migration, Polystyrene, antioxidant, Butylated hydroxytoluene, Irganox 1010.

TABLE DES MATIERES

RESUME	02
REMERCIEMENTS	05
TABLE DES MATIERES	06
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	08
INTRODUCTION	12
1. GENERALITES SUR LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES	14
1.1. Définition	14
1.2. Les différents types d'emballages	14
1.3. Les fonctions de l'emballage	15
1.4. Emballage et environnement	16
1.5. Les matériaux d'emballage actuels	17
1.6. Les matières plastiques dans l'emballage	19
2. LE POLYSTYRENE COMME MATERIAU D'EMBALLAGE ALIMENTAIRE	32
2.1. Historique	32
2.2. Styrène	32
2.3. Modes de préparation du polystyrène	33
2.4. Types de polystyrènes obtenus	34
2.5. Propriétés du polystyrène	35
2.6. Additifs du polystyrène	38
2.7. Notions générales sur le butylhydroxytoluène	39
3. DEFINITION DES CONDITIONS D'ETUDE DES MIGRATIONS	43
3.1. Introduction	43
3.2. Définition de la migration	44
3.3. Aspect réglementaire de la migration	45
3.4. Paramètres influençant la migration	50
4. PROTOCOLES DE DETERMINATION DES MIGRATIONS	57
4.1. Introduction	57
4.2. Les produits utilisés	57
4.3 Mise en forme des films de PS	58

4.4. Choix des liquides simulateurs d'aliments	58
4.5. Formulations réalisées	59
4.6. Mode opératoire des essais de migration	59
4.7. Techniques d'analyses	61
5. RESULTATS ET DISCUSSIONS	64
5.1. Introduction	64
5.2. Caractérisation spectroscopique et chromatographique	64
5.3. Etude de la migration du BHT vers les liquides simulateurs considérés	70
5.4. Etude de la migration du BHT et de l'Irganox 1010 dans le fromage	106
CONCLUSION	111
APPENDICE	113
A. Liste des symboles et des abréviations	113
B. Courbes d'étalonnage du BHT dans les milieux liquides simulateurs par UV	114
C. Courbes d'étalonnage du BHT dans le méthanol par HPLC	117
D. Variation du % de migration du BHT par la spectroscopie IRTF	118
E. Spectres IRTF des films avant les essais de migration au contact de quelques liquides simulateurs	121
REFERENCES	124

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	les grands secteurs utilisateurs d'emballages en plastique	22
Figure 2.1	Mécanisme de formation du styrène	33
Figure 2.2	Mécanisme de polymérisation du styrène	33
Figure 3.1	Diffusion de DnBP dans l'éthanol à 3 températures	52
Figure 3.2	Diffusion de DnBP dans l'isooctane à 3 températures	52
Figure 3.3	Concentrations (mg/l) de quatre contaminants (a-d) mesurées dans l'éthanol, l'acide acétique à 3% et une boisson de type cola à 40C°	53
Figure 3.4	Influence du coefficient de diffusion D_s du liquide simulateur dans le PET sur la migration d'une substance modèle depuis un matériau tricouche et au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 um	54
Figure 5.1	Spectres UV du BHT et de l'Irganox 1010 en solution dans l'hexane (ou l'éthanol)	65
Figure 5.2	Spectres IRTF du BHT et de l'Irganox 1010	65
Figure 5.3	Spectres IRTF des films F_0 , F_2 et F'_2	66
Figure 5.4	Zoom de la zone spectrale Y des films F_0 , F_2 et F'_2	67
Figure 5.5	Spectres IRTF des films F_i dans la zone $[3320 - 3800] \text{ cm}^{-1}$	68
Figure 5.6	Spectres IRTF des films F_i dans la zone $[825 - 1275] \text{ cm}^{-1}$	68
Figure 5.7	Evolutions de l'aire en fonction du % de BHT dans les films F_i	69
Figure 5.8	Chromatogrammes HPLC du BHT et de l'Irganox 1010	70
Figure 5.9	Variation de la masse des films au contact de quelques liquides simulateurs pendant deux heures à 70°C. -a-, -a'-: F_2 ; -b-: F_4 ; -c-: F_5	73
Figure 5.10	Variation de la perte de masse des films au contact de quelques liquides pendant dix jours à 40°C. -a- : F_1 ; -b- : F_3 ; -c- : F_4 ; -d- : F_5	75
Figure 5.11	Variation de la masse des films au contact de quelques simulant	77

	aqueux pendant 10 jours à 4°C. -a- : F ₁ ; -b- : F ₄	
Figure 5.12	Variation du % de migration du BHT dans l'hexane pendant deux heures à 70°C. -a- : F ₂ ; -b-: F ₄ ; -c-: F ₅	79
Figure 5.13	Variation du % de migration du BHT dans l'éthanol pur et aqueux pendant deux heures à 70°C. -a- : F ₂ ; -b-: F ₄ ; -c-: F ₅	80
Figure 5.14	Spectres IRTF des films F ₂ au contact de l'éthanol pur à 70°C	81
Figure 5.15	Spectres IRTF des films F ₄ au contact de l'éthanol pur à 70°C	82
Figure 5.16	Spectres IRTF des films F ₅ au contact de l'éthanol pur à 70°C	82
Figure 5.17	Variation du % de migration du BHT dans l'eau distillée pendant deux heures à 70°C. -a-: F ₄ ; -b-: F ₅ .	83
Figure 5.18	Spectres IRTF des films F ₄ au contact de l'eau distillée à 70°C	84
Figure 5.19	Spectres IRTF des films F ₅ au contact de l'eau distillée à 70°C	84
Figure 5.20	Variation du % de migration du BHT dans quelques simulants liquides pendant 10 jours à 40 °C. -a-: F ₂ ; -b-: F ₃ ; -c-: F ₄ ; -d-: F ₅	87
Figure 5.21	Spectres IRTF des films F ₃ au contact de l'eau distillée à 40°C	89
Figure 5.22	Variation du % de migration du BHT dans quelques simulants liquides pendant 10 jours à 4 °C. -a- : F ₁ , -b- : F ₄	90
Figure 5.23	Spectres IRTF des films F ₁ au contact de l'eau distillée à 4°C	91
Figure 5.24	Variation de Mt/s du BHT migré dans les simulants liquides pendant deux heures à 70°C. -a- : F ₂ ; -b, b'-: F ₄ ; -c-:F ₅	94
Figure 5.25	Variation de Mt/S du BHT migré dans les simulants liquides pendant 10 jours à 40 °C. -a-: F ₁ ; -b-: F ₂ ; -c-:F ₃ ; -d-:F ₄ ; -e-:F ₅	97
Figure 5.26	Variation de Mt/S du BHT migré dans les simulants liquides pendant 10 jours à 4 °C. -a- : F ₁ ; -b-: F ₄	99
Figure 5.27	Variation du taux de migration du BHT dans quelques simulants liquides au contact des films F ₂ pendant deux heures à 70 °C	102
Figure 5.28	Valeurs théoriques et expérimentales de M _t /M _∞ au contact des films F ₂ pendant deux heures à 70 °C dans : -a-: hexane ; -b- : éthanol aq à 45%	104
Figure 5.29	Variation de la masse du BHT migrée dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% au contact des films F ₂ pendant deux heures à 70 °C : -a- : hexane; -b- : éthanol aqueux à 45%	105
Figure 5.30	Spectres IRTF des films F ₄ au contact du fromage pendant une	108

	semaine dans la zone [2200 – 3800] cm ⁻¹	
Figure 5.31	Spectres IRTF des films F ₄ au contact du fromage pendant une semaine dans la zone [600 – 1800] cm ⁻¹	108
Figure 5.32	Spectres IRTF des films F' ₄ au contact du fromage pendant une semaine dans la zone [2200 – 3800] cm ⁻¹	109
Figure 5.33	Spectres IRTF des films F' ₄ au contact du fromage pendant une semaine dans la zone [600 – 1800] cm ⁻¹	109
Tableau 1.1	Etat de la concurrence entre les plastiques et les autres matériaux dans l'emballage	20
Tableau 1.2	Matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage alimentaire	24
Tableau 1.3	Principaux additifs	27
Tableau 1.4	Principaux adjuvants	28
Tableau 1.5	Propriétés des principaux antioxygènes	29
Tableau 2.1	Caractéristiques de polymères styréniques	36
Tableau 2.2	Avantages et inconvénients du polystyrène	37
Tableau 2.3	Distribution des usages du BHT	40
Tableau 2.4	Propriétés du BHT	41
Tableau 3.1	Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration	47
Tableau 3.2	Exemples des simulants des produits laitiers utilisés dans les essais de migration	48
Tableau 3.3	Equivalences entre les conditions d'essais de migration et les conditions réelles	49
Tableau 3.4	Quantités migrées Q _m (mg/Kg) des additifs	51
Tableau 3.5	Quantités migrées (µg / dm ²) d'Irganox 1076	55
Tableau 3.6	Quantités migrées (µg / dm ²) d'Irgafos 168	55
Tableau 4.1	Produits utilisés dans les films préparés	57
Tableau 4.2	Liste des solvants utilisés	58
Tableau 4.3	Liste les différentes formulations F _i et F' _i préparées (pour 100g de PS)	59
Tableau 4.4	Les différents essais de migration réalisés (R) et non réalisés (NR)	60

Tableau 5.1	Variation de la masse en (%) des films F ₂ , F ₄ et F ₅ dans différents milieux simulateurs à 70°C	73
Tableau 5.2	Variation de la masse en (%) des films F ₁ , F ₃ , F ₄ et F ₅ dans différents milieux simulateurs à 40°C	76
Tableau 5.3	Variation de la masse en (%) des films F ₁ et F ₄ dans différents milieux simulateurs à 4°C	77
Tableau 5.4	% de migration du BHT dans différents milieux simulateurs au contact de F ₂ , F ₄ et F ₅ à 70°C	85
Tableau 5.5	% de migration du BHT dans différents milieux simulateurs au contact de F ₂ , F ₃ , F ₄ et F ₅ à 40°C	88
Tableau 5.6	% de migration du BHT dans différents milieux simulateurs au contact de F ₁ et F ₄ à 4°C	91
Tableau 5.7	valeurs de Mt/S du BHT migré dans différent milieu simulateurs au contact des films F ₂ , F ₄ et F ₅ pendant 2h à 70°C	94
Tableau 5.8	Quantités de BHT migrées (mg/dm ²) dans les différents milieu liquides simulateurs étudiés pendant 10j à 40°C	98
Tableau 5.9	Quantités de BHT migrées (mg/dm ²) dans les différents milieu liquides simulateurs étudiés pendant 10j à 4°C	99
Tableau 5.10	Quantités de BHT migrées (mg/dm ²) dans les différents milieu liquides simulateurs étudiés à 4, 40 et 70°C	101
Tableau 5.11	Valeurs des coefficients de diffusion obtenues dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% au contact des films F ₂ à 70°C	103
Tableau 5.12	% de perte de masse des films F ₄ et F' ₄ au contact des portions de fromage	107
Tableau 5.13	Evolution de la quantité de BHT dans les films au contact du fromage à 4°C	110

INTRODUCTION

Les matériaux d'emballage à contact alimentaire jouent un rôle incontournable en matière de conservation et de protection des denrées [1].

Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les aliments, il faut également que le matériau utilisé soit lui-même inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit alimentaire venant au contact en termes de sécurité et de qualité [2].

Pour garantir la neutralité alimentaire d'un matériau susceptible de venir au contact d'un produit donné, il convient donc de connaître ces risques de migrations en quantité et en qualité. En fait, la législation sur les matériaux plastiques prévoit deux types de restrictions pour les substances autorisées [1, 3] :

La migration globale qui comprend la totalité des éléments constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment en contact [4, 5].

La migration spécifique s'appuie sur la nature et la quantité de chacun des éléments migrants. Sa détermination est basée sur des essais de migration contrôlés par des méthodes spécialement établies à cet effet [3, 6, 7].

C'est dans ce contexte (élaboration des méthodes de détermination) que nous avons effectué ce travail. L'étude a porté sur la migration des antioxydants phénoliques, le BHT et l'Irganox 1010, à partir des films en polystyrène préparés au laboratoire, vers quelques milieux liquides simulateurs d'aliments et un cas réel qui est le fromage.

Les essais de migration ont été réalisés à trois températures dans différents milieux liquides simulateurs d'aliments. Il s'agit de : l'éthanol pur, l'éthanol aqueux à 75%, 45%, 15% et l'eau distillée mis au contact des films en Polystyrène désignés

par : F₀, F₁, F₂, F₃, F₄ et F₅. Ces derniers contiennent : 0 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 et 9% du BHT, respectivement.

Dans le cas du fromage, les tests ont été réalisés à 4°C en utilisant les films F₄ et F₄' contenant 5% du BHT et d'Irganox 1010, respectivement.

Le choix des simulants alimentaires et des conditions des essais de migration a été fait selon les directives adoptées par la CEE et les données trouvées dans la littérature. Ainsi, nous avons prévu une durée de dix jours pour les essais à 4 et 40°C et de deux heures pour les essais à 70°C.

La caractérisation des additifs et l'étude de la migration sous l'effet des différents paramètres physico-chimiques (température, composition du milieu simulateur et la concentration de l'additif dans la matière plastique) ont été effectuées par les spectroscopies IRTF et UV-visible ainsi que la chromatographie en phase liquide.

Le présent manuscrit comporte cinq chapitres, dont le premier consiste en des généralités sur les emballages alimentaires ainsi que les principaux matériaux plastiques utilisés dans l'emballage.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons des généralités sur le PS.

Le troisième chapitre est consacré à la réglementation concernant les emballages plastiques, les méthodes permettant d'évaluer la migration ainsi que les facteurs qui influent sur la migration.

Dans le quatrième chapitre, les conditions d'étude des cinétiques de migration sont développées. Cette partie traite également la mise au point de protocoles de déterminations quantitatives de la migration, les techniques d'analyses mises en œuvre étant les spectroscopies (UV et IRTF) et la chromatographie HPLC.

Enfin, le dernier chapitre concerne l'application de ces protocoles à l'étude expérimentale du phénomène de migration des antioxydants. Différents paramètres ont fait l'objet d'un examen attentif de notre part : la température à laquelle s'effectue la cinétique de migration, la concentration initiale en antioxydants dans le polymère et la nature des milieux liquides simulateurs utilisés.

Enfin, on termine par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

GENE RALITES SUR LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES

1.1. Définition

L'emballage est défini comme tout objet constitué de matériaux de toute nature, destiné à contenir et à protéger des marchandises données, allant des matières premières aux produits finis. Il permet leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et assure leur présentation [8].

1.2. Les différents types d'emballages

Selon les principaux rôles qu'il devra jouer, un emballage peut être qualifié de termes suivants [3,8] :

1.2.1. Emballage primaire

C'est l'emballage destiné à être en contact direct avec le produit, il est conçu de manière à constituer au point de vente une unité de vente pour l'utilisateur final ou le consommateur.

Cet emballage doit remplir au mieux les fonctions de contenant et de protection physico-chimique et bactériologique.

1.2.2. Emballage secondaire

C'est l'emballage destiné à constituer au point de vente un groupe d'un certain nombre d'unités de vente, qu'il soit vendu tel quel à l'utilisateur final ou au consommateur, c'est un regroupement d'emballages primaires.

L'emballage secondaire doit assurer au mieux les fonctions d'information, d'attraction, et aussi de regroupement, de protection contre les agressions mécaniques.

1.2.3. Emballage tertiaire

Il est conçu de manière à faciliter la manutention et le transport d'un certain nombre d'unités de vente (emballages primaires) ou d'emballages de groupage

(emballages secondaires) en vue d'éviter leur manipulation physique et les dommages liés au transport. L'emballage de transport constitue une unité de distribution.

1.2.4. Suremballage

C'est l'ensemble des matériaux d'emballage permettant de regrouper des unités de distribution afin de constituer une charge de manutention et de transport.

Le rôle du suremballage est de regrouper, mais il doit en outre, selon les cas, assurer une ou plusieurs des fonctions de protection contre les agressions mécaniques, les conditions climatiques, et assurer une certaine forme d'information.

1.3. Fonctions de l'emballage

L'emballage devrait mettre à la disposition de l'utilisateur ou du consommateur un produit aussi proche que possible de son état initial en sortie de production. Il doit donc protéger son contenu de l'environnement extérieur.

En fait, les emballages ont plusieurs fonctions qui doivent être prises en compte [9]:

- La protection du produit le plus longtemps possible contre les risques de contamination. Il doit garantir des qualités sanitaires, nutritionnelles et organoleptiques.
- De faciliter la manutention et le transport du produit de l'usine de fabrication vers le distributeur. Cet aspect est au centre des préoccupations des professionnels, producteurs et distributeurs, dans la mesure où des litiges sur la qualité des produits peuvent surgir au moment de la livraison.
- L'emballage doit informer le consommateur sur la nature du contenu, la composition du produit, entre autres. Dans la plupart des pays, le législateur est intervenu pour préciser les informations obligatoires à apposer sur l'emballage.
- Au niveau du consommateur final, l'emballage doit permettre un stockage facile et un emploi aisé du produit. Ces exigences renvoient aux techniques de conception de l'emballage (forme), au choix des matériaux et à la facilité de manipulation.

1.4. Emballage et environnement

L'environnement est devenu une préoccupation majeure, qui semble devoir influencer sur le comportement humain.

Les préoccupations dans ce domaine remontent à de nombreuses années et l'emballage joue depuis un rôle d'indicateur de niveau de vie des pays industrialisés, il est considéré par certains comme le corollaire fatidique d'une civilisation de consommation.

Si l'emballage est visuellement et effectivement polluant, il n'entraîne en fait que 2% des déchets produits en Europe.

L'emballage présente, en effet, d'un point de vue environnemental, deux types de contraintes majeures :

- il est produit à partir de ressources terrestres (matière premières et énergies) qui, pour la plupart, ne sont pas renouvelables, ou le sont de plus en plus difficilement.
- Les emballages, après utilisation, encombrant la nature. S'ils ne sont pas traités, ils peuvent nuire par leur volume et par des pollutions qu'ils peuvent eux-mêmes générer.

Avant d'être néfaste, l'emballage est utile, nécessaire et indispensable, il faut rappeler donc ses caractéristiques indispensables pour l'homme:

- L'emballage permet de réduire les pertes (produits alimentaires et autres).
- Protège la santé et accroît la sécurité [3].

Afin de réduire ces inconvénients sur l'environnement, des législations ont été mises en place. Si elles sont spécifiques à chaque pays, elles expriment des solutions globales, quel que soit le matériau utilisé. Elles concernent:

- L'amélioration des performances, avec une diminution du poids des emballages en développant la conception, et le contrôle qualité.
- La réduction à la fabrication des emballages de la consommation d'énergie.
- La recherche de nouveaux produits pour remplacer les produits nocifs utilisés soit en tant que matériaux d'emballages ou qu'adjuvants.
- La réutilisation des emballages, si cela est possible, en tenant compte des critères d'hygiène, sécurité, aspect pratique, usage et économie.
- La valorisation des emballages, après utilisation, en récupérant tout ou partie des matières utilisées (recyclage) ou de l'énergie consommée (incinération propre avec récupération de calories) [10].

1.5. Les matériaux d'emballage actuels

L'apparition de nouveaux matériaux, de nouvelles techniques de conditionnement, associées à des technologies de transformation et de stabilisation des produits alimentaires, a conduit à une multiplication et une diversification des offres d'emballage.

Les cinq principaux matériaux d'emballage, à savoir les métaux, les matières plastiques, les papiers, cartons, le verre et le bois, ont connu ces dernières années un développement dans certains cas et un déclin dans d'autres. En fait, il existe à la fois pour ces matériaux une concurrence et une complémentarité.

Les matériaux dont l'essor a été le plus spectaculaire sont le plastique puis le verre, les autres matériaux semblent régresser. L'explication de cette évolution pourrait être la plus ou moins bonne adaptation des matériaux à l'évolution des produits et aux attentes des consommateurs [3,11,12].

1.5.1. Les matières plastiques

Depuis ces deux dernières décennies, l'utilisation du plastique dans la fabrication des emballages ne cesse de se développer. C'est ainsi qu'il sert à la fabrication d'une gamme variée de contenants : sachet, sac, bouteille, pots, etc....

Malgré les critiques formulées à son encontre, pollution et migration de ses constituants dans le produit, le plastique constitue un sérieux concurrent pour les autres matériaux d'emballages, comme le verre et le papier.

Les plastiques utilisés pour l'emballage sont des produits synthétiques obtenus à partir du pétrole [9,13].

1.5.2. Le verre

Le verre est l'un des matériaux qui sert à la fabrication des emballages, principalement, la bouteille et le bocal.

Il apporte une inertie chimique alliée à une transparence et une imperméabilité totale, mais ce matériau est lourd et fragile.

Depuis le début des années 70, on assiste à une substitution progressive et irréversible du verre par le plastique pour des considérations économiques, techniques et commerciales [9,12].

1.5.3. Les métaux

L'emballage métallique continue à occuper une place prépondérante dans le conditionnement des fruits et légumes en conserve. Cette place est particulière, malgré la tendance enregistrée en matière de substitution des différents matériaux par le plastique.

Le fer blanc et l'aluminium sont les deux principaux matériaux entrant dans la composition des emballages métalliques.

- Le fer blanc offre une bonne résistance mécanique et une étanchéité quasi parfaite, d'où sa position forte en conserveries alimentaires malgré une concurrence non négligeable de l'aluminium.

- L'aluminium est apprécié car il est léger et inoxydable ; de plus, il permet de très belles impressions ; mais son prix élevé en limite le développement à certaines boîtes, tubes et complexes.

Les matériaux métalliques ont l'avantage d'être adaptés à la longue conservation et à la mise en forme, mais ils ont par contre une tenue dans le temps limitée par les phénomènes de corrosion [3,9,12].

1.5.4. Les papiers et cartons

L'utilisation du papier est initialement confinée dans l'imprimerie. Ce matériau d'emballage est obtenu à partir de différentes matières premières, la plus importante est la matière fibreuse, la qualité des produits papetiers est tributaire des fibres cellulosiques utilisées. Celle-ci est appréciée à travers :

- Les caractéristiques d'aspect comme l'épaisseur, la rugosité ou la blancheur.
- Les propriétés mécaniques comme les résistances à l'éclatement à la déchirure ou à la rupture par traction.
- Les caractéristiques spécifiques d'utilisation comme l'essai Cobb qui détermine la qualité d'eau absorbée par le papier, ou encore l'imperméabilité à la graisse.

Les principaux emballages en papier et carton sont :

- Les caisses en carton
- Les sacs de grande, moyenne et petite contenance
- Les boîtes pliantes
- Le papier d'emballage

Ces différents emballages sont utilisés pour le conditionnement d'une gamme variée de produits alimentaires et domestiques qui se présentent sous la forme de granulé ou en poudre.

Le complexage du papier ou du carton est né de l'impossibilité des matériaux bruts de répondre en même temps aux besoins de tout ordre à savoir :

- Les besoins marketing (imperméabilité, aspect) ;
- La protection du produit contenu à la lumière, à l'eau, au gaz, au chaud et froid ;
- La résistance au contenu (graisses, acides) [3,9,11].

1.5.5. Le Bois

Le bois est le matériau le plus ancien pour la fabrication des emballages. Il se travaille facilement, mais il manque de précision et exige une main-d'œuvre importante.

En tant qu'activité, la transformation du bois en emballage s'est développée initialement en aval du secteur agricole, notamment des cultures fruitières et maraîchères. Aussi, la presque totalité de la production d'emballage en bois, cageots et caisses, était destinée à ce secteur pour servir à la collecte de la récolte dans les champs, au conditionnement et à la présentation des fruits et légumes sur les marchés locaux et étrangers [9,12].

Ainsi, sous des formes diverses, les matériaux plastiques complètent ou concurrencent de plus en plus les matériaux classiques, comme le résume le tableau 1.1 :

1.6. Les matières plastiques dans l'emballage

Au début du 20^{ème} siècle, l'avancement de la technologie des plastiques a commencé à alimenter une révolution dans l'industrie des emballages. Le plastique a apporté les avantages que d'autres matériaux ne pouvaient pas fournir. Mais l'arrivée des plastiques a été également accompagnée de beaucoup d'effets secondaires défavorables [14].

Tableau 1.1 : Etat de la concurrence entre les plastiques et les autres matériaux dans l'emballage [12].

Matériaux concurrencés	Formes plastiques substituées
<ul style="list-style-type: none"> - Bois (caisses, cageots) - Carton (caisses, boîtes, calages) - Papier (feuilles, sacherie) - Verre (bouteillerie, flaconnage, piluliers) - Fer-blanc (boites, bidons, futherie, feuillard) - Aluminium (feuilles, tubes, capsules). 	<ul style="list-style-type: none"> - Casiers, bacs, boîtages, - Films rétrécis. - Films (enveloppes, sacs et sachets résistant l'humidité) - Corps creux fermés, plateaux à alvéoles. - Corps creux fermés et ouverts, rubans - Films, barquettes, tubes souples.

1.6.1. Définition du plastique

Un plastique est défini comme étant un matériel organique susceptible de couler dans une forme désirée quand la chaleur et la pression sont appliquées et maintenir cette forme quand elles sont retirées [14]. Ce matériel organique qui est appelé "polymère" est constitué d'un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse moléculaire) très supérieures à celle des molécules simples ; il en résulte, pour le polymère obtenu des propriétés nouvelles. Le polymère brut, n'est pas apte à être utilisé directement sans avoir été préparé à cette opération, il convient donc de modifier ses propriétés en lui additionnant des substances diverses (additifs et adjuvants) [15].

1.6.2. Classification des matières plastiques

On distingue trois classes de matières plastiques, selon l'origine et le mode de synthèse des substances macromoléculaires les composant [13,15].

❖ **Les substances naturelles :**

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

❖ **Les substances modifiées :**

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

❖ **Les substances synthétiques :**

Totalement issues du génie de l'homme, elles sont obtenues par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême (caoutchouc synthétique dérivé du pétrole et du gaz naturel).

1.6.3. Propriétés des matières plastiques dans la fonction emballage

Par rapport aux autres matériaux utilisés dans l'emballage (bois, carton, métaux, verre), les matières plastiques apportent les atouts et les handicaps suivants : [6,16-18].

➤ **Avantages :**

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

- Facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies variées (extrusion, injection, thermoformage, moulage...);
- Coût réduit.

➤ **Inconvénients :**

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

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

Les emballages, avec une production européenne de 17,5 milliards d'euros en 2007 et plus de 20 milliards d'euros de chiffre d'affaires, ont pour débouchés essentiels le secteur agroalimentaire, suivi de l'industrie des produits d'entretien et de celle de l'hygiène-santé (figure 1.1), majoritairement représentés par les plastiques et les papier-carton [1,18].

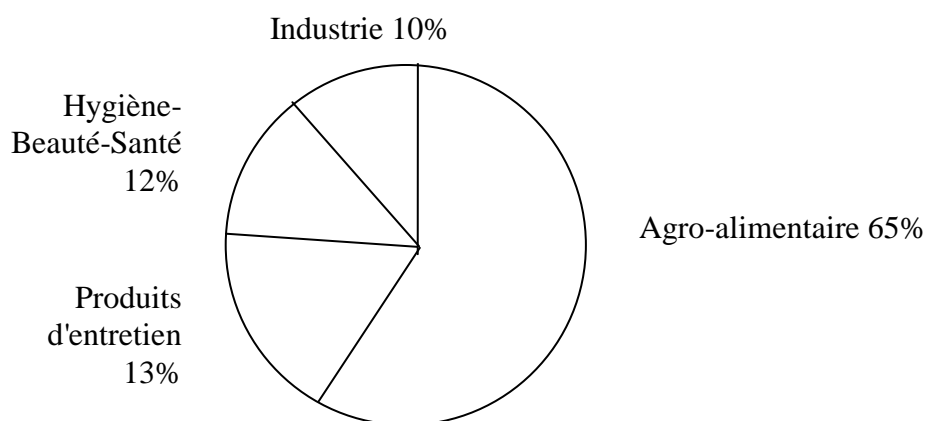


Figure 1.1 : Les grands secteurs utilisateurs d'emballages en plastique (d'après CSEMP, 1996) [18].

Les emballages plastiques représentent 33% de la consommation totale des matériaux plastiques. La production française d'emballage en plastique représente un tonnage de 1350 000 tonnes, soit 11,7% de la production totale d'emballages, deuxième place en Europe derrière l'Allemagne. Ce secteur industriel a connu de 1987 à 1995 un taux de croissance moyen de son chiffre d'affaires de 8% [13,17].

- Trois grandes familles de polymères représentent plus de 95% de l'utilisation des plastiques dans l'emballage [6,16].
- ✓ Polymères oléfiniques : Le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polypropylène (PP).
- ✓ Polymères vinyliques : Ils comprennent deux variantes, l'homopolymère, le polychlorure de vinyle rigide (PVCr) et son dérivé, par adjonction de plastifiants, le polychlorure de vinyle souple (PVCs).
- ✓ Polymères styréniques : Ils se divisent en deux types, le polystyrène standard (PS) et son dérivé comportant des additions de polybutadiène, le polystyrène choc (PSc ou PSB). Avec, également un alvéolaire, le polystyrène expansé (PSE) et, pour une faible part, un copolymère acrylonitrile -butadiène-styrène (ABS).
- ✓ Les technopolymères : Les polyamides (PA) et les polytéréphtalates d'éthylène (PET).

Le tableau 1.2 regroupe les principaux polymères utilisés en emballage plastique ainsi que leurs applications.

Tableau 1.2 : Matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage alimentaire [6,13,16,17].

matériaux	propriétés	applications
PEBD (Polyéthylène basse densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Inertie chimique - Imperméabilité à l'eau - Transparence - Coût réduit - Souplesse naturelle (sans additifs) 	<ul style="list-style-type: none"> - Sacs poubelles - Sacs de sortie de caisse - Sacs de grande contenance en PEBD - Films - Sacs pour produits alimentaires
PEHD (Polyéthylène haute densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Inertie chimique - Imperméabilité à l'eau - Transparence - Coût réduit - Tenue à froid (-80°C) et à chaud (120°C) - Semi rigidité 	<ul style="list-style-type: none"> - Sachets pour viande ou poisson - Flacons de détergents et produits d'entretien - Bouteilles de lait stérilisé - Parfumerie et cosmétologie - Boîtes pour produit en poudre
PS (Polystyrène)	<ul style="list-style-type: none"> - Rigidité - Stabilité et précision de formes et dimensions - Transparence possible « cristal » - Tenue à froid 	<ul style="list-style-type: none"> - Pots laitiers (opaques) pour yaourt, crème, fraîche, dessert... - pharmacie - gobelets
PSE (Polystyrène expansé)	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne isolation thermique (chaud ou froid) - Protection aux chocs - Rigidité 	<ul style="list-style-type: none"> - Plaquettes de viande fraîche, fruits secs... - Boîtes à œufs - Conditionnement de plat à chauds (résistance rapide)
PVC (Polychlorure de vinyle)	<ul style="list-style-type: none"> - Transparence possible - Faible perméabilité aux gaz - Bonne inertie chimique - auto- extinguable 	<ul style="list-style-type: none"> - Films alimentaires - flaconnage pour cosmétique et pharmacie - tuyauterie d'eau
PET (Polyéthylène téréphtalate)	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne imperméabilité aux gaz - Bonne tenue à chaud (150°C) 	<ul style="list-style-type: none"> - Bouteilles de boissons carbonatées, de jus de fruits - Flaconnage pour

	<ul style="list-style-type: none"> - Auto-extinguible - Bonne transparence - Facilité de recyclage 	<ul style="list-style-type: none"> parfumerie, cosmétologie - Boîtes de conserve - Plaquettes pour micro-ondes
PP (Polypropylène)	<ul style="list-style-type: none"> - Semi rigide à rigide - Excellente résistance à la flexion - Bonne inertie chimique - Transparence possible 	<ul style="list-style-type: none"> - Containers, bidons - Bouchon de produits cosmétiques - Flacons pour condiments, boîtes de conservation - Films pour biscuiterie, chips, pâtes, gobelets

1.6.5. Additifs des matières plastiques

Les polymères sont rarement utilisés "purs". Ils contiennent de nombreux adjuvants (faibles doses n'influençant pas les propriétés finales) et additifs (doses plus fortes pouvant changer les caractéristiques de base). Ces additifs sont des substances dispersées physiquement dans une matrice polymère et destinées à modifier certaines propriétés sans affecter la structure moléculaire du polymère de base ainsi que les propriétés essentielles qui lui sont rattachées [15,16,18].

Les tableaux 1.3 et 1.4 regroupent les additifs les plus courants, leurs propriétés et leurs proportions usuelles et les adjuvants les plus couramment utilisés [16].

1.6.5.1. Les antioxydants

Les antioxydants sont des substances capables d'empêcher l'action de l'oxygène (oxydation) sur les matières spontanément oxydables ou autoxydables. Elles ralentissent la vitesse de réaction; ce sont des agents inhibiteurs, protecteurs qui agissent par diminution de l'activité de l'oxygène.

Les antioxygènes sont d'origine synthétique. La plupart sont des molécules possédant un noyau aromatique, qui va jouer le rôle d'accepteur de radicaux libres. Il s'agit traditionnellement de :

Butylhydroxyanisole (BHA), Butylhydroxytoluène (BHT), les gallates de propyle, d'oclyle.... [19].

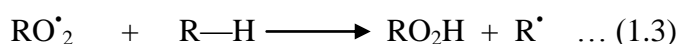
L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères, la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres. C'est la phase d'initiation :



En contact avec l'air, ces éléments deviennent instables, l'oxygène va donc pouvoir se lier avec un radical libre, on obtient une espèce radicalaire appelé peroxyde :



Ce peroxyde possède encore un électron libre, il y aura donc une réaction avec une autre molécule autoxydable. C'est la phase de propagation :



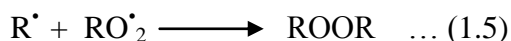
L'espèce radicalaire RO_2H est appelé hydroperoxyde et on observe l'apparition d'un nouveau radical libre qui pourra à son tour agir avec l'oxygène, comme la réaction (1.2). Il y aura une réaction en chaîne, jusqu'à ce que tout le produit soit complètement oxydé.

R^\bullet peut à nouveau réagir avec O_2 ; c'est une réaction autocatalytique.

Les deux radicaux libres peuvent s'associer et on aboutit à une espèce radicalaire stable de la façon suivante :



Où



(Phase de ralentissement ou de terminaison) [19,20].

Après oxydation, les propriétés des molécules seront modifiées (diminution de la résistance mécanique et de la souplesse de la matière plastique, modification du poids moléculaire et de la viscosité).

Le choix de l'antioxydant et son pourcentage dans la résine dépendront à la fois des propriétés requises (efficacité, solubilité, stabilité à la chaleur) et de la nature du composé macromoléculaire [20-22].

Le tableau 1.5 résume les caractéristiques des principaux antioxygènes.

Tableau 1.3 : Principaux additifs [16].

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs	Matières plastiques les incorporant	Taux d'emploi usuels
Anti-oxydants	Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃ , autres oxydants)	Amines aromatiques, dérivés phénoliques	Polyoléfines, styréniques et caoutchoucs	< 5%
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates, adipates, sébacates, 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	vinylques	< 5%
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxydes métalliques Cd, Cr, Fe, Mb, Ti, ...) pigments organiques (diazotiques, noir de carbone, phtalocyanine)	toutes	< 1%

Tableau 1.4 : Principaux adjuvants [16].

Types d'adjuvants et d'additifs	Effets	Nature des adjuvants ou additifs	Matières plastiques Les incorporant
Gonflants	Apporter une structure cellulaire	-azodicarbonamides -pentanes -bicarbonate de sodium dichlorofluorométhane	Thermoplastiques alléges mousse PSE mousse PUR
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones benzotriazoles salicylates organiques	PS - PEHD
Anti-Statiques	Dissiper l'énergie électrostatique (en accélérant la décharge)	Alkylphénols alkylsulfonates ammoniums quaternaires dérivés aminés et amidés	Styréniques PS, ABS, PVC, polyoléfines
Fongicides	Accroître la résistance aux micro-organismes	Acides organiques dérivés halogénés du phénol dérivés organiques de l'étain	Polyesters PVC
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	Pratiquement toutes

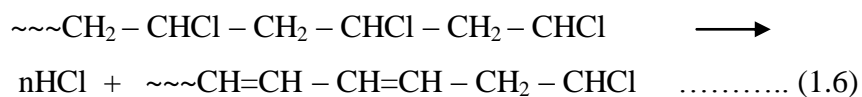
Tableau 1.5 : Propriétés des principaux antioxygènes [22].

Nature	Solubilité	Stabilité à la chaleur	Remarques
BHA	Très organosoluble	Très stable	Action de transfert, synergie avec BHT et gallates
BHT	Organosoluble	Stable	Synergie avec BHA, formation de colorations jaunes en présence de fer
Gallates	Moyennement organosoluble	Thermosensibles	Formation de colorations bleues avec le fer en présence d'eau
TBHQ	Très organosoluble	Très stable	Peu volatile, sensible au PH

1.6.5.2. Les stabilisants thermiques

Les stabilisants thermiques inhibent ou retardent la dégradation, sous l'effet de la chaleur des polymères en général, et des polymères halogénés, en particulier, lors de la mise en œuvre.

Les stabilisants sont principalement utilisés pour le PVC. En effet le PVC, sous l'effet de la chaleur, ou de la lumière, est sujet à une dégradation chimique qui conduit à la formation d'acide chlorhydrique qui catalyse la poursuite de la dégradation et conduit à la formation de polymères conjugués.



Cette dégradation thermique non oxydante s'accompagne très rapidement de l'apparition d'une coloration du matériau et d'une perte de ses propriétés mécaniques. La mise en œuvre du PVC (moulage, extrusion) nécessitant un chauffage à des températures où sa vitesse de dégradation est importante, l'utilisation de stabilisants thermiques est une nécessité pour ce type de résines. Il s'agirait des sels d'étain dont le dioctyl-étain aurait des effets toxiques pour le système immunitaire [18,23].

1.6.5.3. Les plastifiants

Les plastifiants sont des molécules destinées à assouplir le matériau de base et à augmenter sa résistance aux chocs [18].

La plupart des plastifiants sont des liquides organiques de faible volatilité à base d'esters phtaliques ou d'acide trimellitique [23].

Plusieurs polymères peuvent être l'objet d'ajout de plastifiants, mais le PVC est le plus concerné. On estime en effet que 47% du PVC est utilisé pour des applications « souples » pour lesquelles il doit être plastifié [18].

1.6.5.4. Les lubrifiants

Un lubrifiant peut avoir un comportement externe vis-à-vis d'un polymère avec lequel il n'est pas compatible, et un comportement interne dans un polymère avec lequel il est compatible. On peut prévoir cette compatibilité à l'aide des volumes de solubilité (polarité) du polymère et du lubrifiant concerné [24].

Les lubrifiants sont le plus souvent des stéarates métalliques, des cires d'hydrocarbures ou des acides gras [18].

a. Les lubrifiants externes ; utilisés aux taux de 0,2 à 0,5%, ont pour rôle d'abaisser les forces de frictions et ainsi réduire les conséquences du contact des polymères avec les outils métalliques chauds (collage, stagnation et décomposition). Tous les thermoplastiques sont concernés [15, 21,24].

b. Les lubrifiants internes ; employés au taux de 1%, ils facilitent l'écoulement des polymères en abaissant leur viscosité ou aident le PVC à former un gel [21,24].

1.6.5.5. Les colorants et les pigments

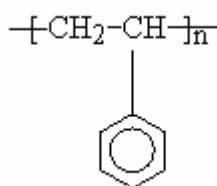
Pour la coloration des polymères, on utilise soit :

- Des colorants organiques, miscibles avec la matrice qu'ils n'opacifient pas. Les colorants offrent l'avantage de la variété des teintes et celui d'un prix de revient extrêmement bas.
- Des pigments solides qui ont une efficacité moindre et doivent donc être incorporés en plus grande quantité. Ces pigments sont des molécules organiques, minérales ou métalliques non solubles et qui opacifient la matière plastique [15,18].

CHAPITRE 2

LE POLYSTYRENE COMME MATERIAU D'EMBALLAGE ALIMENTAIRE

Le polystyrène est l'un des polymères les plus prédominants utilisés dans l'emballage des produits laitiers. C'est un polymère vinylique composé d'une longue chaîne polyéthylénique avec un groupement phényle attaché sur certains atomes de carbone (styrène monomère), sa formule chimique est [14]:



2. 1. Historique

Le polystyrène est l'une des premières résines de synthèse découverte par *Édouard Simon* en 1839, mais son exploitation à grande échelle en Allemagne et aux Etats-Unis date des années 30.

Les premiers procédés étaient de type polymérisation " en suspension " fonctionnant en " discontinu ". Dès les années 40 apparaissent des procédés de polymérisation en masse, menés en continu ou en discontinu.

Les résines de polystyrène produites par le procédé " suspension " sont remplacées par celles obtenues par le procédé " masse continu " dans les années 60, grâce aux progrès technologiques permettant d'évacuer l'enthalpie de polymérisation [25].

2. 2. Styène

Le styrène est le monomère principal des polymères styréniques. Il est préparé par deshydrogénation de l'éthylbenzène, lui-même issu de l'alkylation du benzène par l'éthylène selon la réaction suivante [15,26]:

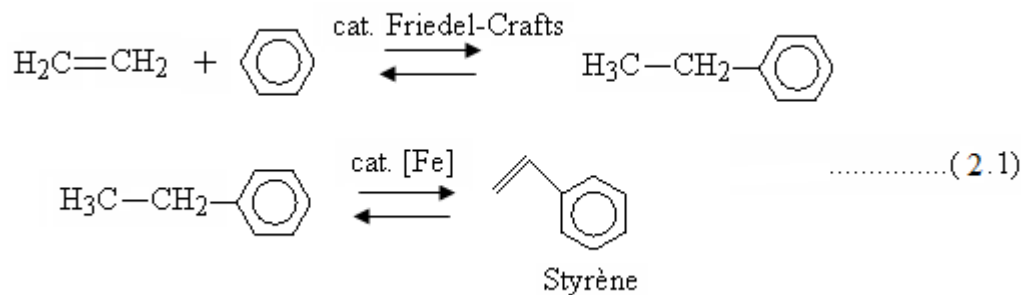


Figure 2.1 : Réaction de synthèse du styrène [15].

C'est un liquide dont la température d'ébullition est de 145 °C, très faiblement soluble dans l'eau (0,03% à 25°C) et qui doit être stocké en présence d'un stabilisant (t-butylcatéchol) pour éviter sa polymérisation radicalaire intempestive [15].

2.3. Modes de préparation du polystyrène

Le polystyrène est fabriqué par polymérisation, à partir du monomère styrène. La polymérisation s'effectue suivant trois procédés selon la réaction (2.2).

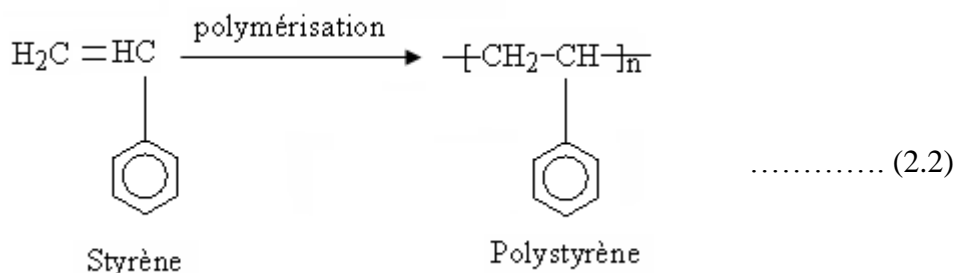


Figure 2.2 : Réaction de polymérisation du styrène.

2.3.1. Polymérisation radicalaire en suspension

Le styrène monomère est polymérisé en discontinu sous forme de microgouttelettes (0,5 à 1 mm de diamètre) dispersées dans une phase aqueuse continue, en présence d'un ou plusieurs catalyseurs de type peroxyde organique. Le polystyrène obtenu sous forme de perles est essoré puis séché en fin d'opération [28].

Ce procédé n'est utilisé que pour le polystyrène expansé, l'ABS et certains polystyrènes spéciaux (à très haute masse moléculaire) ou bien pour le polystyrène choc utilisant du caoutchouc [26].

2.3.2. Polymérisation en masse (radicalaire)

C'est le procédé de fabrication du PS cristal et du PS choc [26].

La polymérisation se fait avec ou sans catalyseur, sous agitation et sous l'action contrôlée de la température (de 80 à 200 °C), en présence ou non d'un diluant (éthylbenzène, 0 à 15% en masse) qui abaisse la viscosité du milieu réactionnel et facilite le contrôle des températures [25]. Le produit qui s'écoule continuellement de la colonne de polymérisation est repris par une boudineuse à 200°C qui l'extrude sur un tapis refroidi. Le produit est ensuite soumis à un broyage qui permet d'obtenir des granulés [27].

Le procédé "masse" permet des capacités, des coûts d'exploitation et d'investissements bien plus faibles que le procédé "suspension", avec des rejets liquides ou gazeux très faibles dans l'environnement. Ce procédé a remplacé presque partout le procédé suspension pour la fabrication du polystyrène [26].

2.3.3. Polymérisation en émulsion

Elle s'effectue en absence d'oxygène libre, en présence d'un catalyseur soluble dans l'eau et d'un émulsifiant, de la même manière que pour les vinyliques. Le polymère peut ensuite être précipité par un électrolyte, séché et transformé en granulés [27].

C'est le procédé de fabrication des copolymères à bloc styrène/butadiène de type "CLIPS" (Clear Impact Polystyrène) [26].

2.4. Types de polystyrènes obtenus

Il s'agit de trois types de polystyrène de masse moléculaire moyenne comprise entre 110 000 et 350 000 [28].

2.4.1. Polystyrène cristal

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne un homopolymère, le polystyrène standard cristal. C'est un polymère amorphe de structure atactique, transparent, brillant, rigide et cassant. La masse moléculaire moyenne des divers produits commerciaux se situe entre 150 000 et 400 000 ce qui correspond à 1 500 et 4 000 unités de styrène par macromolécule [25,26].

2.4.2. Polystyrène choc

C'est aussi un polymère amorphe. Il contient de 15 à 25% de polybutadiène issu de la polymérisation radicalaire, finement dispersé dans la matrice polystyrénique et liée de façon covalente à des blocs de polystyrène. Le polystyrène choc est opaque, car les deux phases n'ont pas le même indice de réfraction. La résistance aux chocs est aussi une conséquence de cette structure à deux phases [15,26].

2.4.3. Polystyrène expansé

Le polystyrène expansé (PSE) est un matériau alvéolaire (ou cellulaire) rigide et peu dense. Il se présente sous la forme de perles de polystyrène cristal dont la masse moléculaire moyenne est comprise entre 160 000 et 260 000.

Il existe deux grandes familles de produits:

- ✓ Les polystyrènes expansés moulés (PSE-M), obtenus à partir de perles de polystyrène expansible, dans lesquelles a été dissous un agent d'expansion (en général du pentane) et qui sont expansées et moulées par action de la chaleur.
- ✓ Les polystyrènes expansés extrudés (PSE-E), obtenus par extrusion directe de polystyrène avec injection d'un agent d'expansion tel que l'hydrochlorofluorocarbure (HCFC) ou le pentane [29].

2.5. Propriétés du polystyrène

2.5.1. Propriétés physico-chimiques

Le polystyrène commercial se présente sous la forme de granulés cylindriques de 2,5 à 3,0 mm de diamètre et de 2,5 à 3,0 mm de longueur [28].

Les propriétés physico-chimiques des divers polymères styréniques sont consignées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Caractéristiques de polymères styréniques [26,28,29].

Propriétés		PS cristal	PS choc
Rhéologiques	Indice de fluidité (200 °C-5Kg)..... (g/10 mn)	1,5 à 30	2 à 25
thermiques	Température de ramollissement Vicat (50N) (Norme ISO 306) (°C)	85 à 102	78 à 95
	Température de début de dégradation thermique..... (°C)	350	350
	Coefficient de dilatation linéaire (mm/°C)	7.10^{-5}	9.10^{-5}
	Capacité thermique massique à 23C°(J/Kg. °C)	Environ 1200	Environ 1300
Mécaniques	Densité(g/cm ³)	1,05	1,04
	Contrainte à la rupture (en traction) ... (MPa)	35 à 48	16 à 36
	Allongement à la rupture (%)	2 à 3	20 à 60
	Module d'élasticité en traction (MPa)	3100 à 3200	1600 à 2300
	Module d'élasticité en flexion (Mpa)	2900	1600 à 2500
Electriques	Rigidité diélectrique (Kv/mm)	135	150
	Résistivité superficielle (W)	$>10^{14}$	$>10^{13}$
Diverses	Etat physique	solide à 20°C	Pâteux à160°C
	Retrait au moulage (%)	0,4 à 0,7	0,4 à 0,7
	Absorption d'eau (%)	<0,1	<0,1
	Propriétés optiques	Transparent	Opaque

2.5.2. Avantages et inconvénients

Les caractéristiques spécifiques positives et négatives du polystyrène sont représentées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Avantages et inconvénients du polystyrène [9,12,18,30].

AVANTAGES	INCONVENIENTS
<ul style="list-style-type: none"> - Rigidité - Transparence possible (cristal) - Absence d'odeur et de goût - Non toxicité - Propriétés électriques meilleures parmi les matériaux plastiques courants - Mise en œuvre facile - Grande cadence de production - Recyclage et Réutilisation - Prix intéressant - Bon état de surface - Utilisation alimentaire 	<ul style="list-style-type: none"> - Fragilité aux chocs (diminuée par l'adjonction de butadiène) - Très combustible et brûle avec formation de gouttelettes enflammées qui constituent un danger, en cas d'incendie - Sensibilité élevée aux solvants et hydrocarbures - Peu étanche à la vapeur d'eau - Jaunissement à la lumière - Perte de la transparence (PS choc)

Sur le plan écologique, la fabrication du PS semble peu polluante par les précautions envisagées:

✓ Effluents :

L'eau sortant de l'essoreuse ne contient que des chlorures et des phosphates acides de chaux (0,5 à 1% en masse) et des traces d'acide chlorhydrique libre, des résidus d'agents de suspension ou de leurs dérivés. Cette eau est neutralisée avant traitement pour baisser les niveaux de DCO (demande chimique en oxygène) et de MES (matières en suspension) [28].

✓ Rejets :

Captation des événements lors du chargement du réacteur pour un traitement ultérieur [28].

✓ Sécurité :

Durant la polymérisation en suspension, l'enthalpie de polymérisation (710 Kj/Kg) est cédée à la phase aqueuse (représentant 50 à 65% en masse du milieu) qui la transmet aux parois d'échange thermique du réacteur [28].

2.6. Additifs du Polystyrène

La diversification du PS est également due aux additifs suivants qu'on lui ajoute [31] :

- ✓ Des lubrifiants permettent de modifier la rhéologie du polymère à l'état fondu. Les lubrifiants typiques sont par exemple les alcools gras C₁₂-C₂₂ ou les acides gras C₁₄-C₁₈. Ils sont appliqués soit dans la masse soit en surface de manière à réduire les frictions avec les appareillages de thermoformage, mais également de conférer au PS une flexibilité accrue.
- ✓ Des agents antistatiques ioniques qui sont utilisés afin de diminuer la chargeabilité du PS. Ils sont soit appliqués sur la surface du polymère soit ajoutés lors de la polymérisation.

- ✓ Des agents de soufflage, utilisés spécifiquement dans le PSE (polystyrène expansé). Ce sont des substances générant des gaz inertes.
- ✓ Des stabilisants comme les antioxydants phénoliques qui sont des stabilisants thermiques et des photoantioxydants qui absorbent les rayons UV.
- ✓ Des pigments, comme le TiO₂ par exemple.
- ✓ Des agents de renforcement pour accroître la résistance aux chocs ou à la chaleur, comme par exemple, le talc.

Dans les paragraphes qui vont suivre nous décrirons plus particulièrement l'additif intervenant dans nos formulations qui est le butylhydroxytoluène (BHT).

2.7. Notions générales sur le butylhydroxytoluène (BHT)

Le butylhydroxytoluène (BHT) est un antioxydant phénolique synthétique couramment utilisé comme additif dans quelques produits alimentaires, produits pétroliers, élastomères et dans les emballages plastiques.

Il est préparé par dibutylation du p-crésol ou la butylation en deux étapes du mélange m-/p-crésol comprenant la séparation du BHT et du 4,6-di-tert-butyl-m-crésol par distillation fractionnée. La recristallisation ensuite donne la pureté désirée. Le BHT est une molécule de faible poids moléculaire, c'est un liposoluble qui se termine par un radical libre dans des réactions en chaînes en donnant des atomes d'hydrogènes aux radicaux libres pour obtenir des composés plus stables [32-34].

En l'an 2000, la production mondiale du BHT s'est élevée à environ 62000 t/a [34].

La distribution mondiale des usages du BHT est indiquée dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Distribution des usages du BHT [34].

Caoutchouc	27%
Plastiques	27%
Huile minérale/additifs combustibles	17%
Produits alimentaires/pharmaceutiques/cosmétiques	12%
Alimentation animale	11%
Encre d'impression/divers	6%

L'emploi du BHT dans les articles en matière plastique susceptibles d'être mises au contact des denrées alimentaires est autorisé en Europe (en France, le taux maximum d'incorporation autorisé est de 0,125%).

Dans les Etats Unis, la consommation humaine du BHT est autorisée avec un taux maximum d'incorporation de 200 ppm dans les matières grasses (US code of Federal Regulation for food additives) [21,35,36].

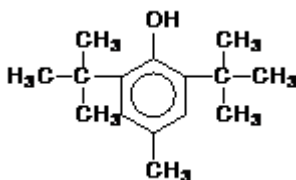
2.7.1. Identification de la substance

Le BHT se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche ou jaune pâle [21,33].

Nom chimique: 2,6-di-tert-butyl-p-crésol

Formule moléculaire brute: C₁₅H₂₄O

Formule structurelle:



Le BHT est connu également sous d'autres nomenclatures, telles que [37]:

2,6-Bis (1,1-diméthyléthyl)-4-méthyl-phénol;

hydroxytoluène butylé;

butylhydroxytoluène;

2,6-di-tert-butyl-1-hydroxy-4-méthylbenzène;

3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-toluène;

2,6-di-tert-butyl-p-méthylphénol;

2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol;

4-hydroxy-3,5-di-tert-butyltoluène.

Les propriétés physico-chimiques du BHT sont regroupées dans le tableau 2.4 :

Tableau 2.4 : Propriétés du BHT [33,34].

Masse moléculaire..... (g/mol)	220,34
Point de fusion (°C)	70
Point d'ébullition (°C)	265
Point d'éclair..... (°C)	118,3
Densité (g/cm ³)	1,03 à 20 °C
Viscosité (cS)	3,45 à 80 °C
	1,54 à 120 °C
	0,92 à 160 °C
Pression de vapeur (Pa)	1,1 à 20 °C
Indice de réfraction (ND75)	1,4859
Solubilité dans différents milieux à 20 °C	
..... (%poids):	
Alcool méthylique	20
Alcool isopropylique	20
Alcool éthylique	26
Benzène	40
Ether de pétrole	50
Huiles minérales	30
Eau	pratiquement insoluble

2.7.2. Propriétés toxicologiques

❖ **Toxicologie:**

Le BHT est facilement absorbé par l'appareil gastro-intestinal et, dans une faible mesure, par la peau intacte.

Le BHT a une basse toxicité aigue suivant l'administration par voie orale [34].

Des résultats d'une étude de toxicité à long terme montrèrent qu'aucun signe d'intoxication n'avait été relevé après administration orale pendant 12 mois de quantités journalières allant de 0,17 à 0,94 g/kg de poids corporel.

Mais dans des expérimentations ultérieures, des retards de croissance et des augmentations de poids du foie ont été observés même avec des régimes à 0,1 % (équivalent à 50 mg/kg/jour), lorsque ceux-ci étaient riches en matières grasses [21].

Les cas de sensibilisation cutanée sont rares malgré la multitude de produits qui contiennent du BHT. Lorsque des tests cutanés fermés sont effectués, le BHT montre quelques réponses positives mais la plupart des études s'avèrent négatives [34].

❖ **Métabolisme et Excrétion:**

D'une façon générale, le BHT subit un métabolisme oxydatif par l'intermédiaire du système de mono oxygénase microsomale. Chez les êtres humains les groupes tert-butyl sont oxydés. Un nombre limité d'études (administration d'une seule dose de 0,5 mg/kg de poids corporel) ont indiqué que le métabolite majeur du BHT est une forme d'un éther glucuronide insoluble (5-carboxy-7-(1-carboxy-1-méthyl ethyl)-3,3-diméthyl-2-hydroxy-2,3-dihydro benzofuran), et que 50% du BHT sont excrétés dans les urines au cours des premières 24 heures, suivis d'une excrétion plus lente au cours des 10 jours suivant l'administration du BHT [38].

CHAPITRE 3

DEFINITIONS DES CONDITIONS D'ETUDE DES PHENOMENES DE MIGRATION

3.1- Introduction

Un des rôles essentiels de l'emballage alimentaire est d'assurer une bonne protection au produit contenu. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les aliments, il faut également que le matériau utilisé soit lui-même inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit alimentaire venant au contact en termes de sécurité et de qualité [2].

Dans les cas les plus graves, l'ingestion répétée de quantités infimes de substances libérées par l'emballage peut provoquer des pathologies. Parallèlement aux risques toxicologiques (les composés migrants de l'emballage rendent les aliments toxiques), il existe des risques organoleptiques (les composés migrant vers les denrées alimentaires altèrent le goût et les odeurs des celles-ci) [4,13].

Les molécules qui sont susceptibles de migrer sont très variées et très nombreuses. On compte notamment parmi elles [4,39]:

- des traces de monomères résiduels;
- des additifs qui sont ajoutés aux polymères pour améliorer leur qualité;
- des produits de dégradation des polymères et des adjuvants;
- des contaminants liés au recyclage;

Les paramètres agissant sur la migration des additifs sont:

- ***Les conditions de contact et de conservation:*** la migration augmente avec la durée et la température, elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact avec l'aliment [6,39].

- **La nature de l'aliment emballé**: il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant diffusera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [6,39].
- **La nature du matériau d'emballage**: Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu en contact. Prenons l'exemple du polystyrène : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration est importante [6,39].

Différents types de transfert de matière sont susceptibles d'intervenir dans le système aliment / emballage, dus à des mécanismes physico-chimiques tels que:

- **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. La sorption est souvent la première étape des processus de perméation [1].
- **Des phénomènes de perméation** qui caractérisent le transfert des substances volatiles au travers du matériau. Il peut y avoir soit une perte d'arôme de la part de l'aliment soit une contamination de l'aliment par des substances provenant de l'environnement (gaz, odeurs) ou de la paroi externe de l'emballage, ce qui peut avoir des effets négatifs tant sur le plan toxicologique qu'organoleptique [1].
- **Des phénomènes de migration**, c'est-à-dire, le transfert vers l'aliment des constituants du matériau d'emballage (additifs, monomères, composés néoformés...) [1].

3.2- Définition de la migration

Dans les interactions contenant – contenu, on appelle "migration" le passage de composants depuis l'emballage vers le produit.

Pour garantir la neutralité alimentaire d'un matériau susceptible de venir au contact d'un produit donné, il convient donc de connaître ces risques de migrations en quantité et en qualité. En fait, la législation sur les matières plastiques prévoit deux types de restrictions pour les substances autorisées [1,3]:

3.2.1- Migration globale

Elle comprend la totalité des éléments constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment en contact [4,5].

La migration globale est définie comme la masse cédée en mg par dm^2 de matériau à un aliment ou à un milieu simulateur. Elle englobe en fait l'ensemble des migrations spécifiques [4,6,40].

3.2.2- Migration spécifique

La migration spécifique s'appuie sur la nature et la quantité de chacun des éléments migrants. Cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable [3,6,7].

Sa détermination est basée sur des essais de migration contrôlés par des méthodes spécialement établies à cet effet [3].

3.3- Aspects réglementaires de la migration

L'aptitude au contact alimentaire d'un matériau signifie que ses constituants répondent à des exigences réglementaires garantissant qu'il n'y a pas de risque de toxicité induite, pour des aliments ou boissons, par ce matériau [41,42].

Des règles ont été fixées de façon à harmoniser les différentes législations sur le plan international [41].

Au niveau Européen, une directive cadre 89/109/CEE concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires a été établie pour définir le principe général d'inertie des matériaux. Elle impose l'absence de toute contamination susceptible de mettre en danger la santé du consommateur ou d'induire des modifications inacceptables des propriétés organoleptiques des aliments emballés [42-44].

Cette directive a été abrogée par une nouvelle directive cadre 2004/1935/CE qui confirme le principe d'inertie [42,44].

La directive 90/128/CEE est une directive spécifique de la directive cadre 89/109/CEE pour les matériaux et objets en matière plastique; elle comporte une liste positive des monomères et des substances de départ et des additifs autorisés. Cette directive définit également les limites de migration de toutes ces substances [7,37,44].

Plusieurs modifications de cette directive ont été publiées; il s'agit des directives: 92/39/CEE, 93/9/CEE, 95/3/CEE, 96/11/CEE, 1999/91/CE, 2001/62/CE et 2002/17/CE [7,45,46].

abrogée par la directive 2002/72/CE qui a été ensuite modifiée par les directives: 2004/19/CE, 2005/79/CE, 2007/19/CE et 2008/39/CE [44,47].

3.3.1- Limites de migration

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens:

- ✓ **Limite de migration globale(LMG)** : elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau. Elle est fixée à 60 mg/Kg d'aliment ou 10 mg/dm² de matériau. Au-delà, on considère que l'altération de l'aliment est inacceptable, même en absence d'effet toxicologique ou organoleptique [6,44,46].
- ✓ **Limite de migration spécifique (LMS)** : cette limite concerne les migrants de façon individuelle en se basant sur des critères toxicologiques. Elle est liée à la dose journalière admissible (DJA) ou tolérable (DJT en mg/Kg de masse corporelle) par la relation conventionnelle suivante, en admettant qu'un individu moyen de 60 Kg ingère quotidiennement 1 Kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, soit :

$$\text{LMS} = \text{DJT} \times 60 / 6 = \text{DJT} \times 10 \text{ mg/dm}^2 \text{ de matériau} \dots\dots\dots (3.1)$$

Une substance qui aurait une LMS supérieure à la limite de migration globale (60 mg/kg ne se voit pas attribuer de limite de migration spécifique (la condition migration globale < 60 mg/kg étant alors plus sévère) [1,42,44].

- ✓ **Concentration maximale dans le matériau (QM)** : elle est utilisée pour des substances dont les doses tolérables sont inconnues. Les propriétés de diffusion et les rapports de volumes matériau/aliment permettent de déterminer cette concentration maximale dans le matériau [1,37].
- ✓ **Concentration maximale par unité de surface (QMA)** : elle est employée lorsque la migration est inférieure à 0,05 mg/Kg d'aliment ou au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm² de matériau [1].

3.3.2- Evaluation de la migration

Les mesures de la migration se caractérisent par des difficultés d'évaluation des taux de diffusion sur certaines denrées alimentaires, d'où la nécessité de choisir des tests conventionnels (liquides aptes à simuler les aliments et conditions d'essai standards) susceptibles de reproduire, dans la limite du possible, les phénomènes de migration pouvant résulter du contact objet - aliment [7,48].

Les essais de migration sont réalisés selon les règles de base de la directive 82/711/CEE modifiée par 93/8/CEE et par 97/48/CEE et la directive 85/572/CEE (fixe la liste des simulateurs à utiliser en fonction de la nature de l'aliment) modifié par la directive 2007/19/CE [4,7,49].

Le principe des essais de migration consiste à mettre le matériau plastique au contact du solvant de simulation pendant une durée déterminée et à une température fixe qui dépend des conditions de contact aliment - conditionnement. Ces essais sont des tests accélérés, qui prévoient la migration réelle [48,50].

a- Les milieux simulateurs

Les liquides simulateurs d'aliments, définis par la réglementation européenne sont répertoriés dans le tableau 3.1, ainsi que quelques exemples d'application dans le tableau 3.2.

Tableau 3.1 : Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration [48].

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Dénomination
Aliment aqueux de pH>4,5	Eau distillée ou de qualité équivalente	A
Aliment acide de pH<4,5	Acide acétique à 3% en solution aqueuse	B
Aliments alcoolisés	Ethanol à 15% en solution aqueuse	C
Aliments gras	Huile d'olive raffinée	D

- Le simulateur D peut être remplacé par un mélange synthétique de triglycérides ou par l'huile de tournesol ou l'huile de maïs pour des raisons techniques liées à la méthode d'analyse (non-conformité du matériau à la directive 90/128/CEE).

Tableau 3.2 : Exemples de simulateurs des produits laitiers utilisés dans les essais de migration [50,51].

Produits laitiers	Simulants a utilisés			
	A	B	C	D
Lait : - entier - partiellement déshydraté - partiellement ou totalement écrémé - lait fermenté, tel que le yoghourt, le lait battu et les produits similaires		X		X (b) X (b) X (b) X (b)
Fromages: - entiers, dont la croûte n'est pas comestible et tous les autres	X (a)	X (a)		X/3*
Présure: - liquide ou pâteuse, en poudre ou séchée	X (a)	X (a)		

- Pour chaque denrée alimentaire on n'utilise que le simulant indiqué par le signe "X".
- Lorsque le signe "X" est suivi d'une barre oblique et d'un chiffre, le résultat des essais de migration doit être divisé par ce chiffre. Pour certains types d'aliments gras, ce chiffre conventionnel, dénommé "facteur de réduction", est utilisé pour permettre de tenir compte du pouvoir d'extraction du simulant qui est plus élevé que celui de l'aliment.
- Si le signe "X" est accompagné entre parenthèses de la lettre (b), l'essai indiqué doit être effectué avec l'éthanol à 50%.
- Si le signe "X" est accompagné entre parenthèses de la lettre (a), n'utiliser qu'un des deux simulants indiqués:
 - Si le pH de la denrée alimentaire est > 4,5 utiliser le simulant A
 - Si le pH de la denrée alimentaire est < 4,5 utiliser le simulant B
- Le signe "*" indique que l'essai est effectué uniquement dans le cas où le pH est inférieur ou égal à 4,5.

b- Les conditions de contact

Si le matériau peut être utilisé dans n'importe quelle condition de durée et de température de contact, seuls les essais de 10 jours à 40 °C et 2 heures à 70 °C, seront effectués car ils sont considérés conventionnellement comme étant les plus sévères [52].

Tableau 3.3 : Equivalences entre les conditions d'essais de migration et les conditions réelles [5].

Conditions de contact dans l'emploi réel	Conditions d'essai
1. Durée de contact: supérieure à 24 heures 1.1- T inférieure ou égale à 5 °C 1.2- T supérieure à 5 °C et inférieure ou égale à 20 °C (obligation d'étiquetage) 1.3- T supérieure à 5 °C et inférieure ou égale à 40 °C	10 jours à 5 °C 10 jours à 20 °C 10 jours à 40 °C
2. Durée de contact: comprise entre 2 et 24 heures 2.1- T inférieure ou égale à 5 °C 2.2- T supérieure à 5 °C et inférieure ou égale à 40 °C 2.3- T supérieure à 40 °C	24 heures à 5 °C 24 heures à 40 °C Conformément à la législation nationale
3. Durée de contact: inférieure à 2 heures 3.1- T inférieure ou égale à 5 °C 3.2- T supérieure à 5 °C et inférieure ou égale à 40 °C 3.3- T supérieure à 40 °C et inférieure ou égale 70 °C 3.4- T supérieure à 70 °C et inférieure ou égale 100 °C 3.5- T supérieure à 100 °C et inférieure ou égale 121 °C 3.6- T supérieure à 121 °C	2 heures à 5 °C 2 heures à 40 °C 2 heures à 70 °C 1 heure à 100 °C 30 min à 121 °C Conformément à la législation nationale

3.4. Paramètres influençant la migration

De nombreux travaux ont été publiés pour montrer l'importance des facteurs qui influent sur la migration.

3.4.1- Influence de la température et de la durée de contact

WIDEN et al. [53] ont étudié l'effet de la durée de contact et de la température sur la migration dans l'éthanol 95%, l'acide acétique à 3% et une boisson de type cola à partir du PET contaminé avec des composés aromatiques [benzaldehyde, limonène, anethole et benzophenone] à 20 et 40°C pendant 1 an de stockage. Ils ont trouvé que dans les 22 premiers jours 30 à 50% de la migration s'est produite. Après 43 jours, le taux de migration a atteint les 80%.

Ils ont constaté également que la migration devient 9 fois plus importante lorsque la température augmente de 20°C. Ils ont attribué ce lien, d'une part, à la solubilité de l'espèce migrante dans le milieu au contact, et d'autre part, à la grande mobilité des chaînes de polymère aux températures élevées.

O'BRIEN et al. [54] ont étudié l'effet de la température (40°, 70°C) et la durée de contact (2h, 6h à 70°C et 10j à 40°C) entre le PEHD et l'huile d'olive sur la migration de quatre additifs. Il s'agit :

- D'un antioxydant: l'octadecyl-3-(3,5 di-t-butyl),
- De 2 absorbeurs UV dérivés de la benzophenone:
 - . AUV₁: (2- hydroxy-4-n-octyloxy benzophenone);
 - . AUV₂: (2-(2- hydroxy-4-n-octyloxy benzophenone));
- D'un colorant l'acide adipique bis (2-ethylhexane).

L'auteur a observé que la migration la plus élevée de l'antioxydant (PM = 530,87 g/mol) correspond aux essais de 6h à 70°C.

Dans le cas des absorbeurs UV (AUV₁: PM = 326 g/mol et AUV₂: PM = 357 g/mol), c'est avec les essais de 10j à 40°C que la migration est la plus importante, suivie de celle des essais de 6h à 70°C.

Pour le colorant de poids moléculaire 370,57 g/mol, les quantités les plus élevées correspondent aux essais de 10j à 40°C

A titre d'exemple, le tableau 3.4 résume quelques valeurs des quantités migrées en fonction de la température et la durée de contact.

Tableau 3.4 : Quantités migrées Q_m (mg/Kg) des additifs [54].

	Q_m (mg/Kg) (antioxydant)	Q_m (mg/Kg) AUV_1	Q_m (mg/Kg) AUV_2	Q_m (mg/Kg) (colorant)
2h à 70°C	2,2	9,2	5,9	24,7
6h à 70°C	4,0	16,7	11,3	41,0
10j à 40°C	3,1	21,6	13,0	53,0

D'après ces résultats, la durée de contact semble être le paramètre le plus influent sur la migration que la température.

MARAGOU et al. [55] ont réalisé pour des utilisations réelles répétées, des essais de migrations du bisphénol A (BPA) à partir des biberons à base de polycarbonate (PC) dans des milieux simulateurs aqueux.

Dans l'acide acétique à 3% (simulant de jus de fruit), aucune quantité de BPA n'a été détectée à partir des biberons en PC à 70°C pendant 2heures. A une température de 80°C, une quantité de 2,2 mg/ml a été enregistrée pendant un temps réduit (2 min). Dans ce cas on peut dire que la température est le seul facteur influençant la migration.

Avec l'eau qui a simulé le lait dans cette étude, un lavage des biberons avec de l'eau bouillante est effectué plusieurs fois, l'auteur et al affirment que le premier lavage à l'eau bouillante extrait le BPA à une concentration de 3,9 à 13,8 mg/ml. Après 4 à 8 cycles de lavage, la migration diminue en dessous de 2,4 mg/ml, et aucune migration n'a été observée au bout du 12^{ème} cycle de lavage. Il pourrait être supposé que la migration de BPA se produit pendant l'utilisation domestique réelle des biberons de PC au moins pendant les quatre premiers à huit cycles de l'utilisation.

PIERGIOVANNI et al. [56] ont mis en évidence l'influence de la température sur la diffusion du plastifiant di n butyl phtalate DnBP dans l'éthanol et l'isooctane à travers un film en PEBD à 3 températures (20, 25 et 30°C). Comme le montrent les figures 3.1 et 3.2, la diffusion est très importante à 30°C dans les deux solvants.

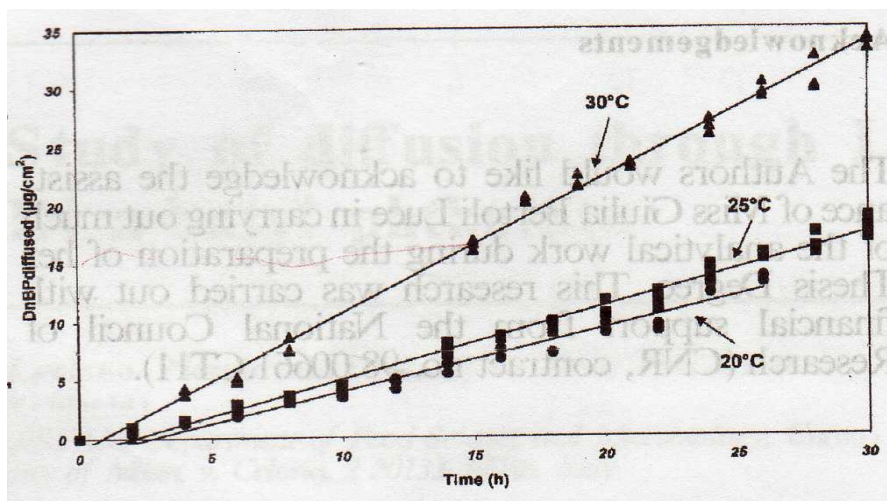


Figure 3.1 : Diffusion de DnBP dans l'éthanol à 3 températures [56].

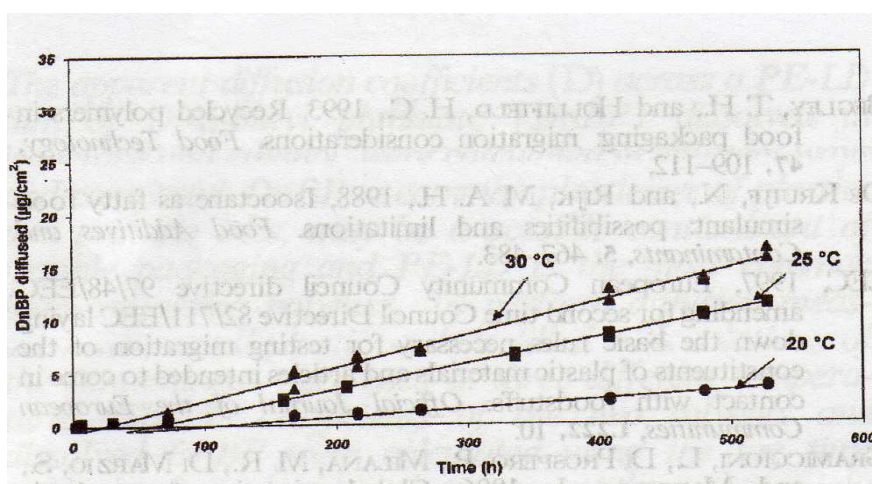


Figure 3.2 : Diffusion de DnBP dans l'isooctane à 3 températures [56].

VITRAC et al. [57] ont constaté que le temps de contact entre l'emballage et le produit contenu pendant le stockage est le principal facteur contrôlant la contamination de ces derniers par les matériaux d'emballage plastique.

3.4.2- Influence de la composition du milieu simulateur

WIDEN et al. [53] ont montré lors des essais à 40°C que la migration est plus élevée dans l'éthanol 95% que dans l'acide acétique à 3% et dans la boisson de type cola comme le montre la figure 3.3.

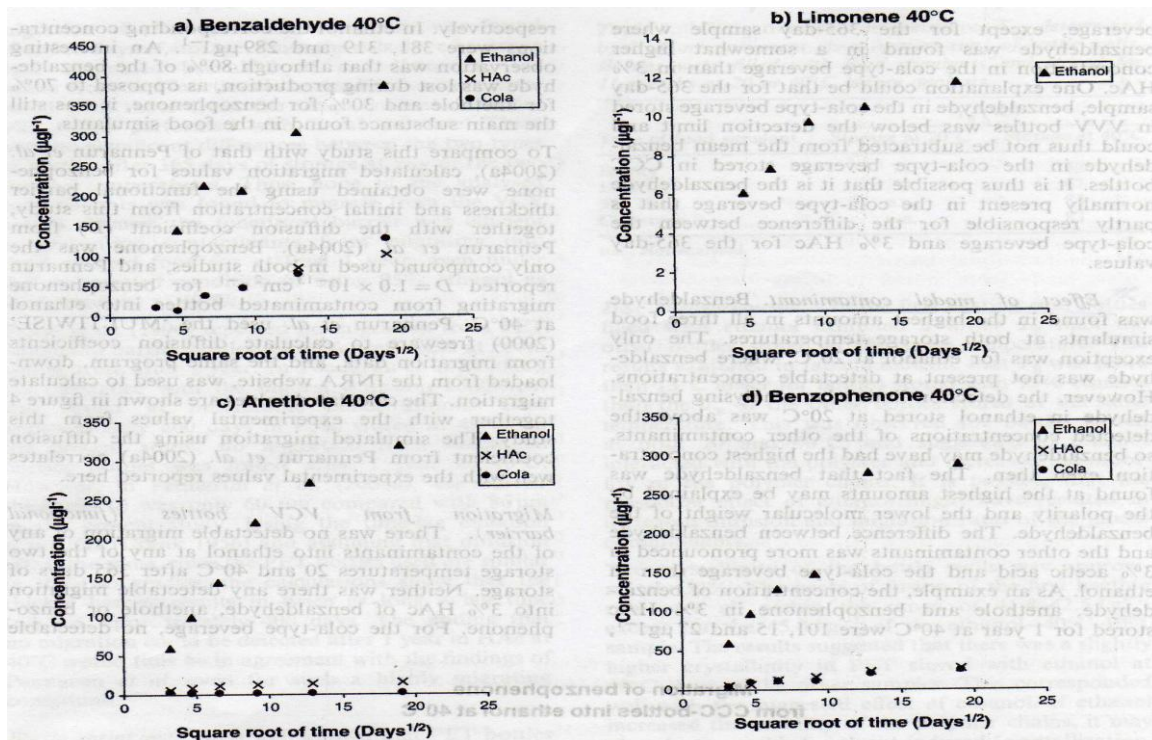


Figure 3.3 : Concentrations (mg/l) de quatre contaminants (a-d) mesurées dans l'éthanol, l'acide acétique à 3% et une boisson de type cola à 40°C [53].

Cette forte migration serait expliquée par :

- ✓ La solubilité des contaminants dans l'éthanol par rapport aux autres simulateurs aqueux.
- ✓ L'effet plastifiant de l'éthanol dans le polymère: en d'autres termes, l'éthanol diffusé dans le PET aurait un pouvoir plastifiant (rendant le PET assez souple), ce qui favorise la mobilité des chaînes polymères entraînant par conséquent la migration des contaminants étudiés vers les milieux simulateurs.

D'un autre côté, les résultats obtenus dans l'acide acétique à 3% et la boisson de type cola sont très proches. Ainsi, ces auteurs ont proposé de considérer l'acide acétique à 3% comme simulateur de la boisson de type cola.

TILL et al. [58] ont étudié la migration du BHT et l'Irganox 1010 à partir du PEHD dans des simulateurs alimentaires. D'après les résultats obtenus, les auteurs ont remarqué que le BHT migre plus rapidement que l'Irganox dans les aliments.

Dans les simulateurs non aqueux, la migration des deux antioxydants semble être linéaire en fonction de $t^{1/2}$. Par contre dans les simulateurs aqueux, la migration est faible

présentant des fluctuations qui seraient associées à la décomposition chimique de l'antioxydant dans les milieux en question. Les taux de migration dans ce cas seraient mieux décrits en fonction de t que de $t^{1/2}$.

PENNARUN. [59] a montré que la migration dépend de l'effet plastifiant et de la vitesse de sorption de l'aliment ou le milieu simulateur dans le matériau d'emballage. La figure 3.4 montre l'effet du coefficient de diffusion du liquide simulateur pour des coefficients de diffusion donnés de la substance modèle dans le PET.

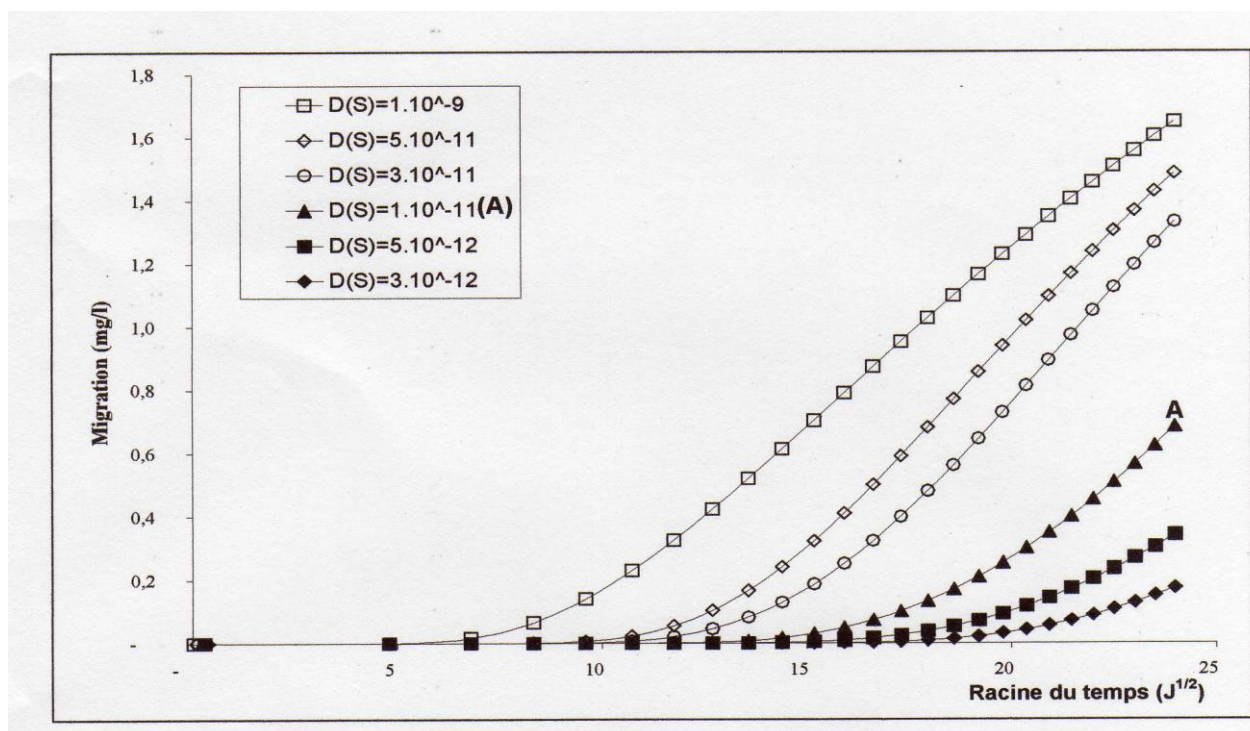


Figure 3.4. Influence du coefficient de diffusion D_S du liquide simulateur dans le PET sur la migration d'une substance modèle depuis un matériau tricouche et au travers d'une barrière fonctionnelle de 60 μm [59].

KONTOMINAS. [60] a étudié la migration globale dans l'isooctane et l'eau distillée à partir d'une large gamme de matériaux plastiques commerciaux destinés à l'emballage de la viande et des produits alimentaires végétaux. Il a trouvé que la migration globale dans l'isooctane sous une température de 60°C pendant 4 h est beaucoup plus grande que la limite supérieure fixée par la réglementation ($60 \text{ mg}/\text{dm}^2$). Dans l'eau distillée après 10 j à 40°C , les migrations sont inférieures à $60 \text{ mg}/\text{dm}^2$.

VITRAC et al. [57] ont observé que la migration du BHT est inférieure à $10^{-2} \text{ mg}/\text{Kg}$ à partir du PET dans des produits alimentaires aqueux. Par contre, à partir des polyoléfinés au

contact des aliments non aqueux tels que: la vinaigrette, la mayonnaise et la margarine, les taux de migration peuvent causer un souci sur la santé si leur toxicité a été démontrée.

BRANDSCH. [61] a étudié la migration des deux antioxydants (Irganox 1076 et Irgafos 168) dans des mélanges éthanol / eau à différents pourcentages. Les quantités migrées sont regroupées dans les tableaux 3.5 et 3.6.

Tableau 3.5 : Quantités migrées ($\mu\text{g} / \text{dm}^2$) d'Irganox 1076 [61].

Ethanol	100%	95%	80%	70%	50%
4j à 40°C		640	580		18
10j à 40°C		1010	850		11
20j à 40°C	1630	1450	1210		36
1j à 60°C	1570	1450	1180		74
2j à 60°C	2160	1970	1630		69
4j à 60°C	2900	2650	2190		95
24h à 80°C	4080			2660	
30h à 80°C	4570			2920	
48h à 80°C	5690			3390	

Tableau 3.6 : Quantités migrées ($\mu\text{g} / \text{dm}^2$) d'Irgafos 168 [61].

Ethanol	100%	95%	80%	70%	50%
4j à 40°C		100	67		17
10j à 40°C		160	130		15
20j à 40°C	380	300	260		39
1j à 60°C	490	440	290		63
2j à 60°C	730	640	440		69
4j à 60°C	1070	930	660		93
24h à 80°C	2100			1290	
30h à 80°C	2420			1450	
48h à 80°C	3020			1700	

Les résultats obtenus montrent que la migration devient plus importante lorsque la fraction aqueuse diminue dans le liquide simulateur. De ce fait, la migration est accélérée dans les solvants organiques purs.

Par ailleurs, PIERGIOVANNI et al. [56] ont remarqué que la migration de DnBP est plus rapide dans l'éthanol. En effet, à titre d'exemple, pour une température de 30°C et une durée de contact de 15h (figure 3.1), la quantité de DnBP présente dans l'éthanol est de l'ordre de 15 µg/ml. Dans l'isooctane (figure 3.2), cette valeur est atteinte au bout de 500h. Ces résultats pourraient être expliqués par la faible diffusion de l'isooctane dans le polymère, vu son poids moléculaire élevé par rapport à l'éthanol.

En effet, la migration de tout additif est déclenchée suite au transfert du simulant dans le polymère.

3.4.3- Influence de la quantité et la nature des additifs

TILL et al. [58] ont montré que le BHT migre plus rapidement dans l'aliment à cause de son petit poids (PM : 230 g/mol) par rapport à l'Irganox 1010 (PM : 1100 g/mol).

En plus de l'influence de la nature du milieu simulateur, de la température et la durée de contact, WIDEN et al [53] ont mis en évidence l'effet de la structure chimique et le poids moléculaire de l'additif (voir la figure 3.3). Ainsi, dans l'éthanol à 40°C, la migration des espèces étudiées est classée dans l'ordre inverse des poids moléculaires: Benzaldehydes > Anethole > Benzophenone > limonène. De plus, la forte polarité de l'additif accélère la migration.

CHAPITRE 4

PROTOCOLES DE DETERMINATION DES MIGRATIONS

4.1- Introduction

Ce chapitre est consacré à la détermination d'un protocole expérimental, pour le contrôle de la migration d'un additif d'un emballage en PS à usage alimentaire répété.

A cet effet, nous avons réalisé des essais de migration en utilisant un seul film pour chaque formulation et milieu simulateur considéré.

Nous maintiendrons donc constantes la surface et l'épaisseur du film afin d'observer l'influence de la température, la durée de contact et la concentration de l'additif.

4.2- Les Produits utilisés

Les produits utilisés dans les films plastiques (résine de base et antioxydants: polystyrène de masse molaire 104,1491 g/mol, BHT et Irganox 1010), les différents solvants utilisés pour la préparation des films, les analyses et les milieux simulateurs sont regroupés dans les tableaux 4.1 et 4.2.

Tableau 4.1 : Produits utilisés dans les films préparés.

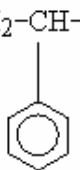
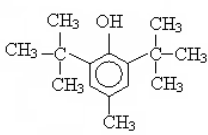
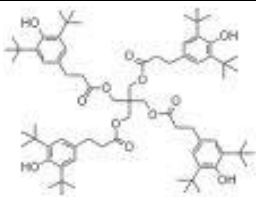
Produits	Formule développée	Nom commercial	N° CAS Pureté	Provenance	Aspect
Polystyrène (PS)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ 	Polystyrène	9003-70-7 /	Atofina (France)	Grains blancs
2,6-Di-tert-butyl-p-crésol		BHT	128-37-0 99%	LLUCH Essence (Espagne)	Cristaux blancs
Pentaerythritol tétrakis[3-(3,5-di-tert-butyl,4-hydroxyphényl) propionate]		Irganox 1010	6683-19-8 99%	Sigma Aldrich (France)	Poudre blanche

Tableau 4.2 : Liste des solvants utilisés.

Solvants	Formule chimique	Pureté	Densité	Fournisseur
Chloroforme	CHCl ₃	99%	1,476-1,486	Panreac (Espagne)
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	96%	0,804-0,807	Panreac (Espagne)
Méthanol	CH ₃ OH	99,8%	0,0003	Prolabo (France)
Acétone	C ₃ H ₆ O	99,5%	0,787-0,791	Panreac (Espagne)

4.3- Mise en forme des films de PS

Les films sont obtenus à partir de la résine de base polystyrène mélangée au BHT à différentes concentrations.

Le mélange est dissout dans du chloroforme et soumis à une agitation modérée. Une solution homogène et incolore est obtenue. Des quantités liquides de même masse sont prélevées de la solution et sont versées sur un support en verre (boite de pétri). Le solvant est évaporé à température ambiante. Les films séchés à 60° C dans une étuve sont découpés en portions carrées appelées "*éprovettes*" d'aire 2 x 2 cm², de masse 0,0567 g ± 0,003 g, et d'épaisseur moyenne 120 µm ± 10 µm.

4.4- Choix des liquides simulateurs d'aliments

Dans les tests de migration, des solutions liquides ont été utilisées à la place des produits alimentaires réels, principalement pour surmonter les problèmes analytiques.

Ainsi, les essais de migration ont été effectués dans les milieux simulateurs suivants:

- Hexane: liquide simulateur des matières grasses
- Eau distillée: liquide simulateur des produits aqueux
- Ethanol pur: liquide simulateur des matières grasses

- Ethanol 75%: liquide simulateur des aliments contenant 75% de matière grasse
- Ethanol 45%: liquide simulateur des aliments contenant 45% de matière grasse
- Ethanol 15%: liquide simulateur des aliments contenant 15% de matière grasse.

4.5- Formulations réalisées

Plusieurs formulations ont été préparées en faisant varier la concentration de l'additif (BHT) tel qu'il est mentionné dans le tableau 4.3:

Tableau 4.3 : Liste les différentes formulations F_i et F'_i préparées (pour 100g de PS).

	Formulations						
	F₀	F₁	F₂	F₃	F₄	F₅	F'₄
% de BHT	0	0,5	1	2,5	5	9	/
% d'IRGANOX 1010	/	/	/	/	/	/	5

4.6- Mode opératoire des essais de migration

Pour chaque essai de migration, un film d'une formulation F_i est immergé dans 10 ml de liquide simulateur contenu dans un flacon en verre à fermeture hermétique. Ainsi, le rapport massique (film / simulant) restera constant. Le liquide est renouvelé régulièrement :

- Toutes les 12 mn pour les essais de 2 heures à 70°C
- Toutes les 24 heures pour les essais de 10 jours à 4° et 40°C.

Chaque film prélevé du simulant est bien séché à l'étuve, pesé et analysé par la spectroscopie IRTF.

Les échantillons liquides obtenus sont conservés à 4°C, dans un réfrigérateur, pour des analyses ultérieures.

L'ensemble des essais de migration réalisés est regroupé dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Les différents essais de migration réalisés (R) et non réalisés (NR).

Milieux simulateurs	Formulations	Essais de 2h à	Essais de 10j à	Essais de 10j à
		70°C	40°C	4°C
Hexane	F ₂	R	NR	NR
	F ₄	R	NR	NR
	F ₅	R	NR	NR
Eau distillée	F ₁	NR	R	R
	F ₂	R	R	NR
	F ₃	NR	R	NR
	F ₄	R	R	R
	F ₅	R	R	NR
Ethanol pur	F ₁	NR	NR	NR
	F ₂	R	NR	NR
	F ₃	NR	R	NR
	F ₄	R	NR	NR
	F ₅	R	R	NR
Ethanol 75%	F ₁	NR	NR	NR
	F ₂	R	R	NR
	F ₃	NR	R	NR
	F ₄	R	NR	NR
	F ₅	R	R	NR
Ethanol 45%	F ₁	NR	R	R
	F ₂	R	R	NR
	F ₃	NR	R	NR
	F ₄	R	R	R
	F ₅	R	R	NR
Ethanol 15%	F ₁	NR	R	R
	F ₂	R	R	NR
	F ₃	NR	R	NR
	F ₄	R	R	R
	F ₅	R	R	NR

4.7- Techniques d'analyses utilisées

Les échantillons liquides ont été analysés par la spectroscopie UV et la HPLC. Les films ont été analysés par la spectroscopie IRTF.

4.7.1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

- La caractérisation du BHT et l'Irganox 1010 broyés dans du KBr spectroscopique.
- L'identification du PS utilisé sous forme de films.
- L'étude de la cinétique de migration du BHT à partir des films analysés avant et après les essais de migration.

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU FTIR 8900 piloté par un ordinateur, le traitement des spectres infrarouges est effectué grâce à un logiciel IR solution qui permet d'observer les modifications des spectres.

Les conditions opératoires sont telles que:

- Résolution: 2 cm^{-1}
- Nombre de scans: 40
- Domaine de fréquence: $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$

4.7.2- Spectroscopie Ultraviolet

La spectroscopie Ultraviolet a été appliquée aux liquides des essais de migration pour:

- Caractériser les additifs (BHT et Irganox 1010) et au mélanges à différentes concentrations (additif / milieu simulateur) afin d'établir les courbes d'étalonnages.
- Pour suivre la cinétique de migration dans les simulants liquides des essais de migration.

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU UV-1601. Le maximum d'absorption a été fixé par un balayage de la zone spectrale comprise entre 200 et 400 nm appliqué aux mélanges étalons.

Les courbes d'étalonnages sont tracées en représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du BHT. Pour cela, des solutions étalons ont été préparées par dilution à partir d'une solution mère contenant 0,0047 g/l de BHT pour chaque milieu simulateur.

Le choix des concentrations a été fait de telle sorte que les absorbances correspondantes ne dépassent pas 1 conformément à la loi de Beer - Lambert.

$$A = \varepsilon \times L \times C$$

Avec:

A: absorbance

L: le trajet optique (cm)

C: concentration (g/l)

ε : coefficient d'extinction molaire ($l \times g^{-1} \times cm^{-1}$)

Les courbes d'étalonnages sont représentées en appendice B.

4.7.3- Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique qui permet de séparer par élution les constituants d'un mélange. Elle est basée sur la différence de distribution entre la phase mobile liquide dans laquelle les substances sont solubles et la phase stationnaire contenue dans la colonne qui exerce sur ces substances un effet retardataire. Les composés seront plus ou moins retenus selon leur affinité avec la phase stationnaire.

Les composés seront identifiés en fonction de leur temps de rétention. Ainsi, la technique a été appliquée pour:

- La caractérisation du BHT et l'irganox1010.
- L'étude cinétique du BHT dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% mis au contact des films de la formulation F₂ (1%) pendant 2h à 70 °C.

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU SPD-10AV VP avec un détecteur UV-Visible et une pompe de type LC-10AT VP et un degazeur de type DGU-14A.

Les conditions opératoires sont:

- Colonne: C18
- Phase mobile: (méthanol grade HPLC, eau) : 96/4
- Débit: 0,8 ml/min
- Volume d'injection: 20 μ l
- Longueur d'onde: 276 nm

L'étalonnage de l'appareil est réalisé par une série de solutions (BHT) / méthanol grade HPLC dont la courbe est représentée en appendice C.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1- Introduction

Le premier objectif de l'étude expérimentale réalisée est de définir une méthodologie d'analyse la plus simple qui permet de suivre la migration d'un antioxydant phénolique, le BHT du polystyrène, vers des milieux liquides simulateurs d'aliments.

En second lieu, une application sur un produit alimentaire, le fromage mis au contact des films en PS contenant 5% de BHT et de l'Irganox 1010 à 4°C.

A cet effet, nous avons commencé par une caractérisation chromatographique et spectroscopique dans l'ultraviolet et l'infrarouge des deux antioxydants phénoliques. Sur la base des résultats obtenus, nous avons suivi la cinétique de migration du BHT sous l'influence de certains paramètres physico-chimiques (température, composition du milieu simulateur et la concentration de l'additif dans la matière plastique).

5.2- Caractérisation spectroscopique et chromatographique

La caractérisation a été effectuée sur le BHT, l'Irganox 1010 et la résine de base (polystyrène) avec et sans additifs.

5. 2.1- Caractérisation du BHT et de l'Irganox 1010 par la spectroscopie dans l'ultraviolet

Le BHT et l'Irganox 1010 ont été mis en solution séparément dans l'hexane (ou dans l'éthanol) à raison de 0,3g/l. Chaque mélange a été analysé par un balayage de la zone spectrale comprise entre 200 et 400 nm. Les spectres enregistrés et illustrés par la figure 5.1 montrent un maximum d'absorption commun à 276 nm attribué au noyau benzénique [62,63].

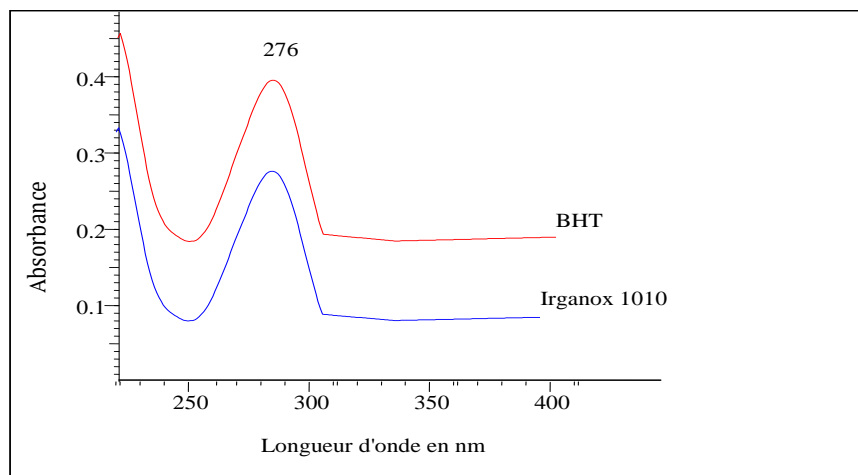


Figure 5.1. Spectres UV du BHT et de l'Irganox 1010 en solution dans l'hexane (ou l'éthanol)

5.2.2- Caractérisation du BHT et de l'Irganox 1010 par la spectroscopie IRTF

La figure 5.2 correspond aux spectres IRTF du BHT et de l'Irganox 1010 enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} . Elle met en évidence un groupement phénol à 3626 cm^{-1} pour les deux composés. Par ailleurs on observe une bande C=O à 1740 cm^{-1} dans le cas de l'Irganox 1010 conformément à sa structure chimique (donnée dans le tableau 4.1) [64].

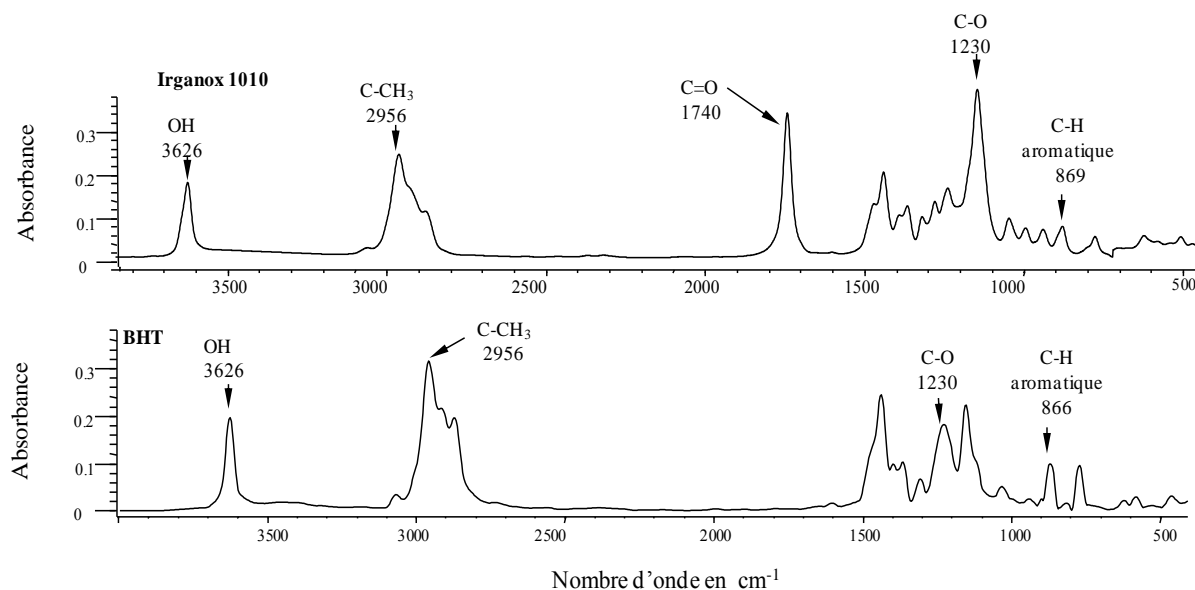


Figure 5.2. Spectres IRTF du BHT et de l'Irganox 1010

5.2.2.1-Comparaison des spectres IRTF des films du PS sans additif (F_0), PS-BHT (F_2) et PS-Irganox 1010 (F'_2)

Les spectres IRTF des films des formulations PS sans additif (F_0) et PS-antioxydant (F_2 et F'_2) contenant 1% de BHT et d'Irganox, respectivement, sont représentés par les figures 5.3 et 5.4. Ainsi, on observe nettement la bande caractéristique du groupement OH phénolique à 3640 cm^{-1} dans le cas des films F_2 et F'_2 . La présence de l'Irganox 1010 est aussi bien marquée par la bande caractéristique de la fonction carbonyle C=O à 1740 cm^{-1} .

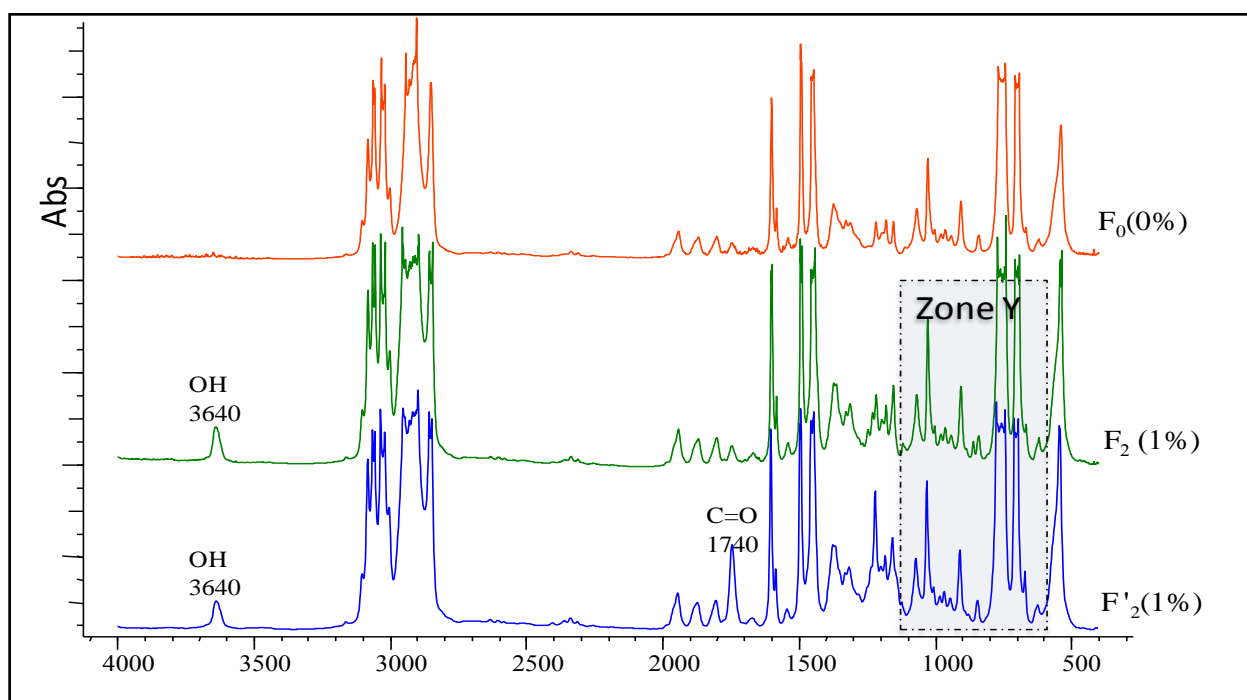


Figure 5.3. Spectres IRTF des films F_0 , F_2 et F'_2

Par ailleurs, la figure 5.4 reproduit un zoom de la zone spectrale Y de la figure 5.3, ce qui permet de visualiser nettement la bande caractéristique du BHT à 866 cm^{-1} dans le spectre du film F_2 .

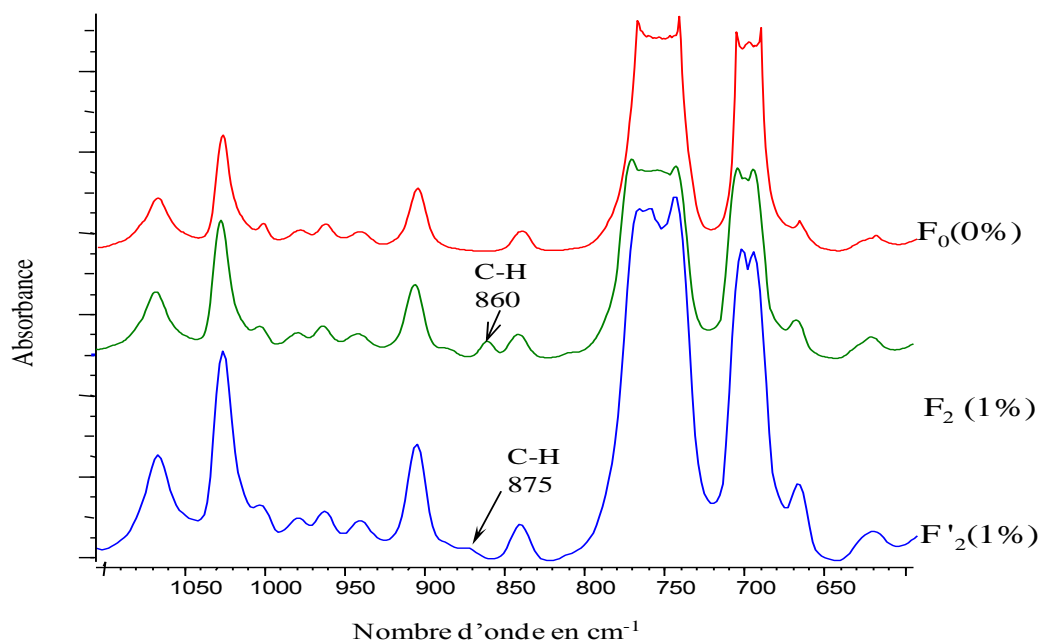


Figure 5.4. Zoom de la zone spectrale Y des films F_0 , F_2 et F'_2

Par contre, dans le cas du film F'_2 la bande en question apparaît à 875 cm^{-1} sous la forme d'un épaulement assez discret bien que la structure chimique de l'irganox possède quatre liaisons C-H aromatique.

5.2.2.2-Comparaison des spectres IRTF des films correspondant aux différentes formulations PS- x % BHT

Afin d'observer les modifications spectrales des films des différentes formulations F_i en fonction de la concentration du BHT qui varie entre 0 et 9%, nous avons comparé l'aire de certaines bandes caractéristiques du BHT, comme il est illustré par les figures 5.5 et 5.6. Ainsi, on observe la bande:

- OH phénolique qui apparaît à 3648 cm^{-1} pour une concentration de BHT de l'ordre de 0,5% en masse. Elle est déplacée vers 3640 cm^{-1} à partir d'un pourcentage de 1% suite aux liaisons hydrogène [64] (figure 5.5).
- 1230 cm^{-1} associé à la liaison C-O du BHT [64].
- 1217 cm^{-1} attribué au chloroforme résiduel restant après le séchage des films avant les essais de migration. Cette bande est présente dans le spectre du chloroforme trouvé dans la banque de données du logiciel Bio-red [65]. L'aire de cette bande varie d'une

formulation a une autre suite aux conditions de préparation et de séchage. A cet effet, il est important de tenir compte de la présence du chloroforme et de son influence sur la migration du BHT dans les milieux liquides considérés.

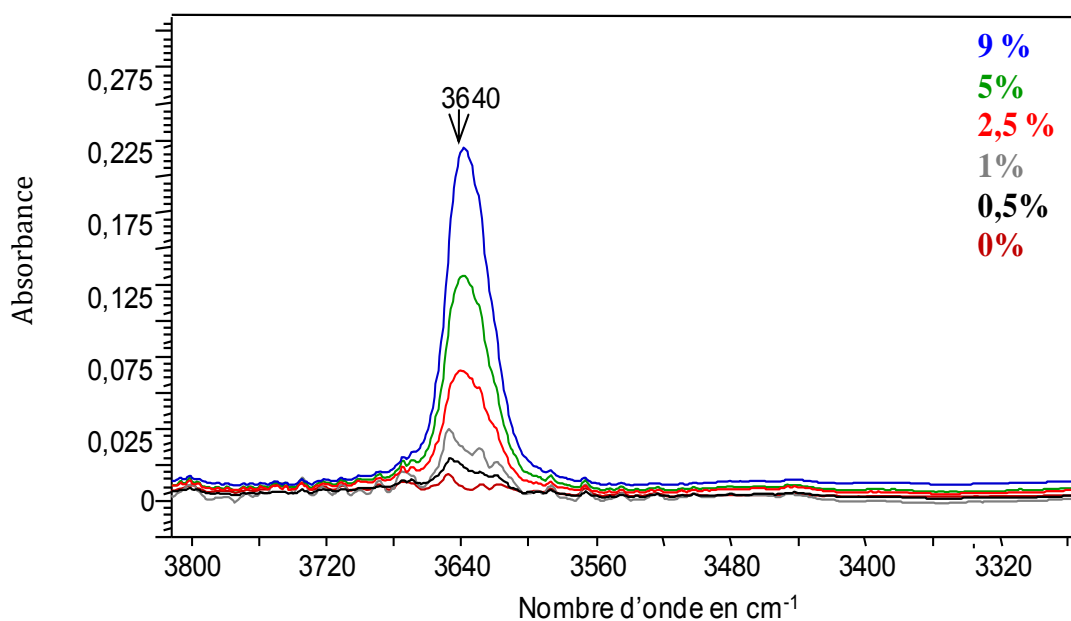


Figure 5.5. Spectres IRTF des films F_i dans la zone $[3320 - 3800] \text{ cm}^{-1}$

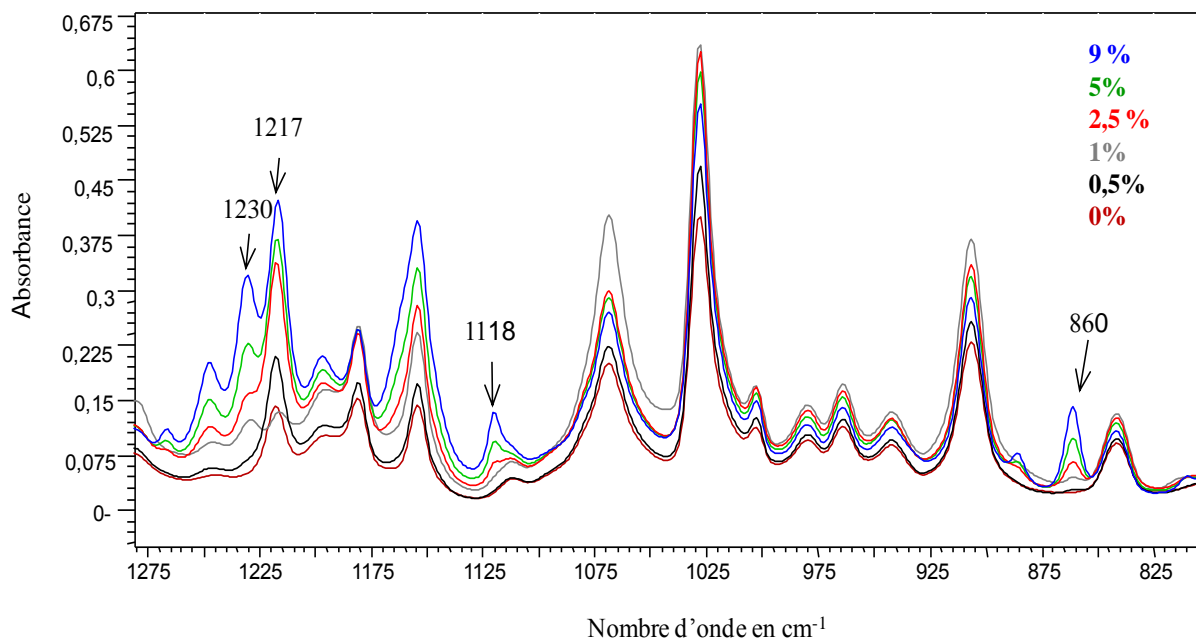


Figure 5.6. Spectres IRTF des films F_i dans la zone $[825 - 1275] \text{ cm}^{-1}$

- 1118 cm^{-1} attribuée à C-O qui devient apparente sous forme d'un épaulement à partir d'une concentration de BHT de 2,5 % en masse (figure 5.6).
- 860 cm^{-1} associée au groupement C-H aromatique présent dans la structure chimique du BHT qui apparaît faiblement à partir d'une concentration de 0,5%.

L'évolution de l'aire des bandes caractéristiques en fonction du pourcentage de BHT dans les films est représentée par la figure 5.7. Le tracé montre que les aires des bandes 860 et 1118 cm^{-1} augmente linéairement d'une façon analogue. Par contre, la bande OH phénolique à 3640 cm^{-1} aurait une pente deux fois plus grande.

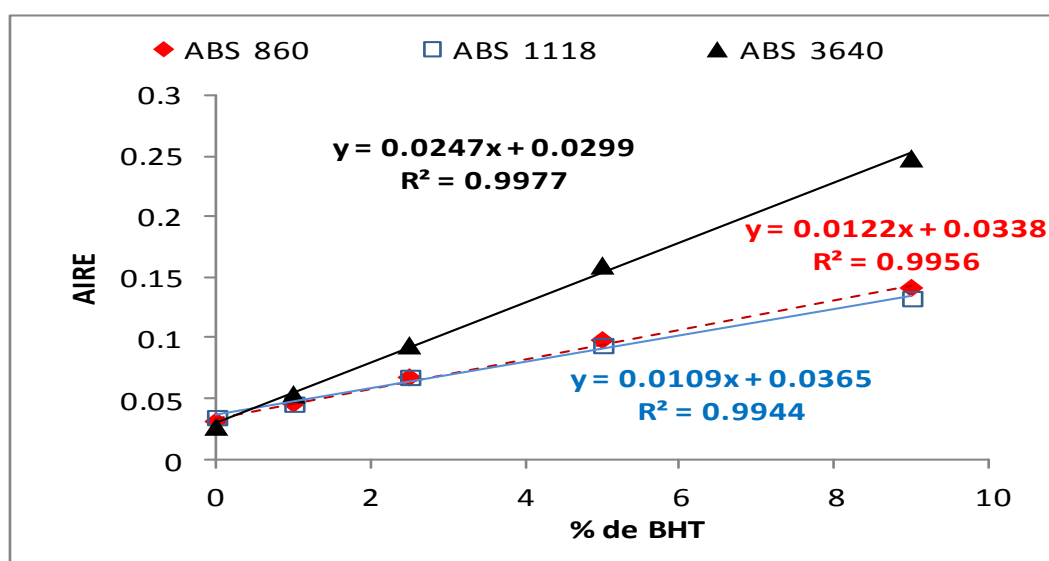


Figure 5.7. Evolutions de l'aire en fonction du % de BHT dans les films F_i

Par ailleurs, nous avons remarqué que le film F_0 (PS sans BHT) possède une discrète bande correspondant à 3648 cm^{-1} , ce qui supposerait que la résine de base contiendrait un additif de nature phénolique mais de structure inconnue.

Ces résultats seront utilisés dans l'étude cinétique des essais de migrations réalisés dans les différents milieux simulateurs et le fromage mis au contact des films F_i et F'_i de l'ensemble des formulations prises en compte. Dans le sens où une migration de l'additif correspondrait à une diminution des bandes d'absorption caractéristiques en question (860 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} et 3640 cm^{-1}).

5.2.3- Caractérisation chromatographique du BHT et de l'Irganox 1010

L'analyse chromatographique a été effectuée sur deux solutions analysées à 276 nm. Il s'agit des deux antioxydants phénoliques BHT et l'Irganox 1010 dissous séparément dans le méthanol de grade HPLC et détectés à 276 nm. Les deux chromatogrammes représentés par la figure 5.8a, b montrent un seul pic pour chaque antioxydant. Les temps de rétentions sont 2,98 mn et 4 mn pour le BHT et l'irganox 1010, respectivement.

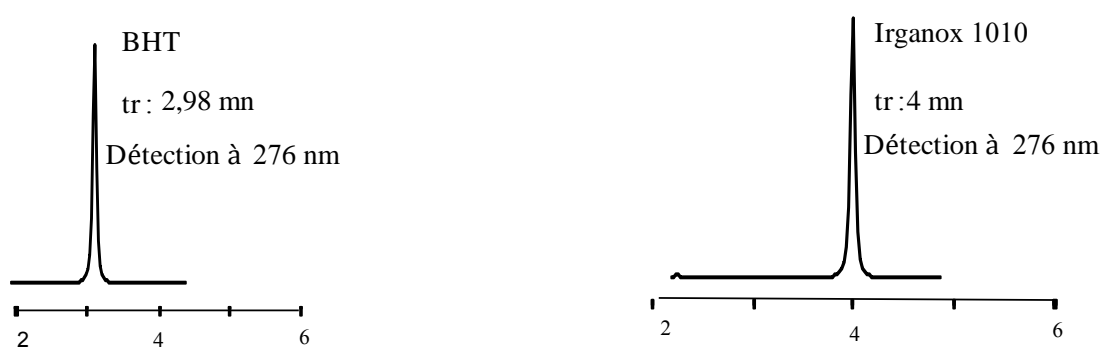


Figure 5.8. Chromatogrammes HPLC du BHT et de l'Irganox 1010

5.3- Etude de la migration du BHT vers les liquides simulateurs considérés.

La migration du BHT a été vérifiée:

- Dans les films en observant la variation de la masse au cours du temps des films et les modifications des spectres IRTF correspondants.
- Dans les liquides simulateurs en examinant l'évolution de :
 - la bande d'absorption caractéristique du BHT à 276 nm dans le cas des spectres UV.
 - son pic chromatographique sortant à 2,98 mn et détecté à 276 nm.

5.3.1- Migration dans les films

Le phénomène de migration du BHT a été étudié dans un premier temps en étudiant les films quant à la variation de leur masse au cours des essais de migration. Aussi, une perte de masse serait due à la diffusion du BHT dans les liquides simulateurs d'aliments, un gain de masse correspondrait au transfert du milieu simulateur dans les films plastiques.

5.3.1.1- Variation de la masse des films

La variation de la masse des films au cours du temps est calculée par l'expression suivante :

$$\sigma(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100 \quad (5.1)$$

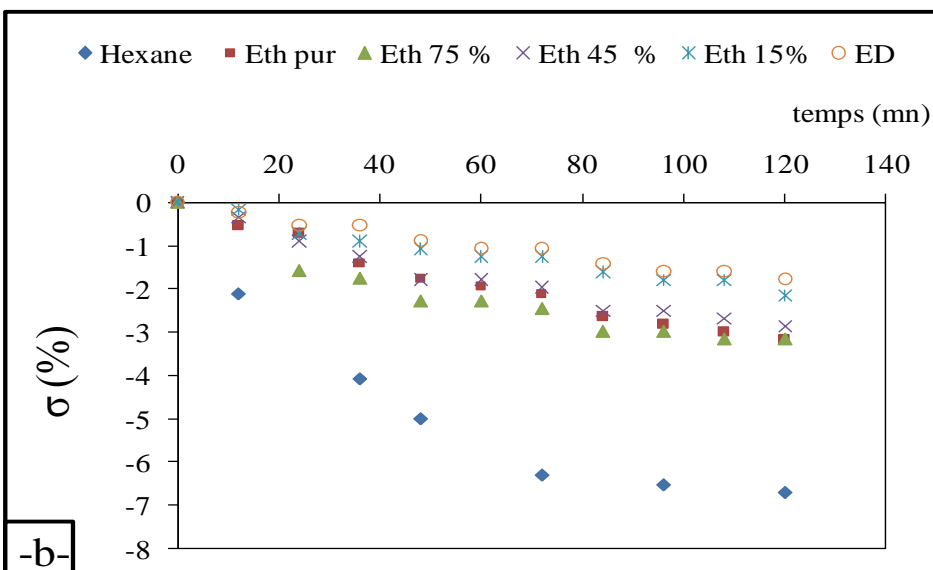
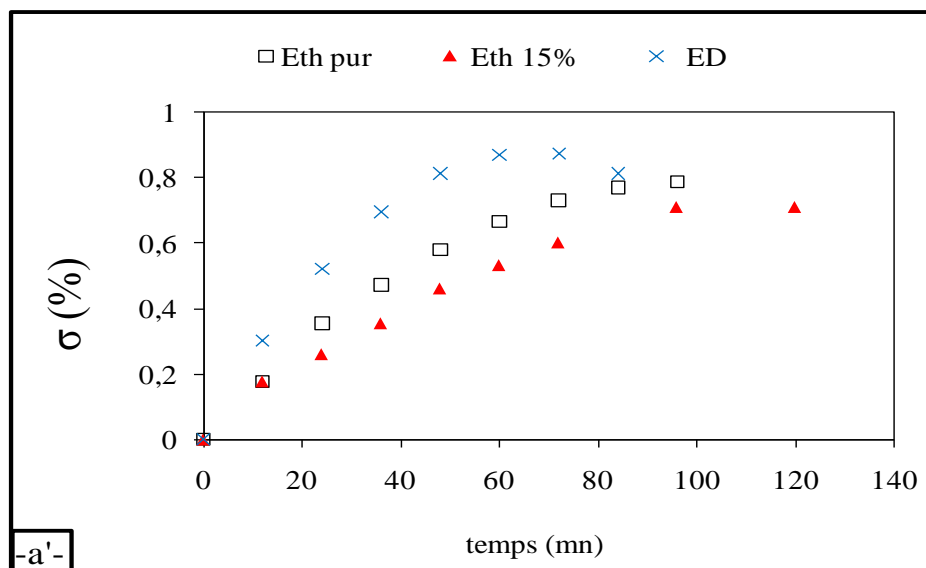
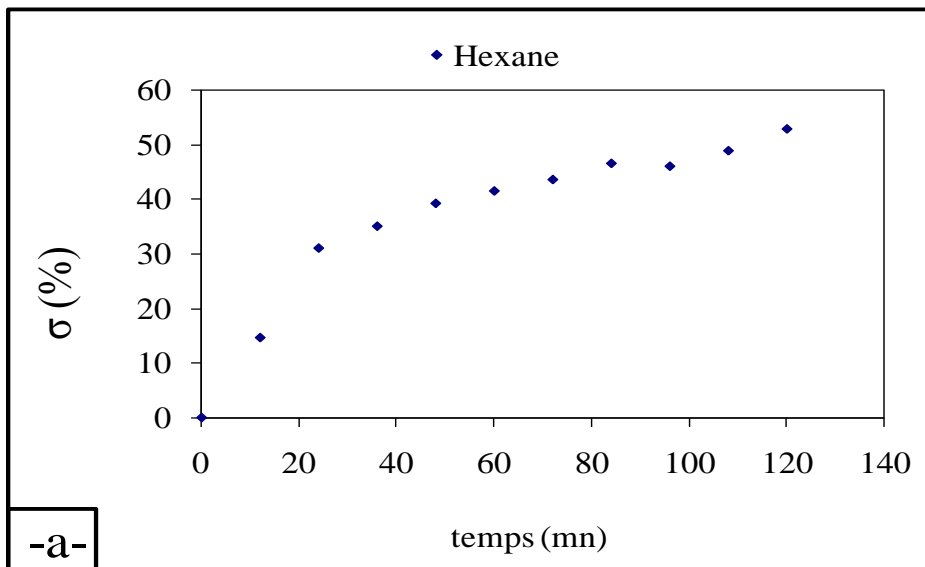
Où, m_i et m_f représentent les masses initiale et finale des films, respectivement, avant et après les essais de migration.

La représentation graphique de la variation au cours du temps de la masse des films mis au contact des liquides simulateurs est représentée par les figures 5.9 à 5.11.

A. Essais à 70 °C

Pour les tests de migration réalisés à 70°C, nous avons utilisé les films F₂, F₄ et F₅ dans l'hexane, l'éthanol pur et aqueux à 75, 45 et 15% et l'eau distillée. La variation de la masse des films en question est représentée par la figure 5.9. Les valeurs des pourcentages obtenus à la fin des essais de migration réalisés sont regroupées dans le tableau 5.1.

Ainsi, nous pouvons observer une augmentation de la masse des films F₂ au contact des quatre liquides (hexane, éthanol pur, éthanol aqueux à 15% et eau distillée) (figure 5.9a-a'). Ceci est dû à la diffusion de ces liquides dans la matrice polymère [66,67]. Toutefois, un séchage adéquat des films éliminerait toute trace de liquide, tel est le cas des films F₄ et F₅ (figure 5.9b-c) où on assiste à une perte de masse qui serait associée à la migration du BHT dans les mêmes liquides.



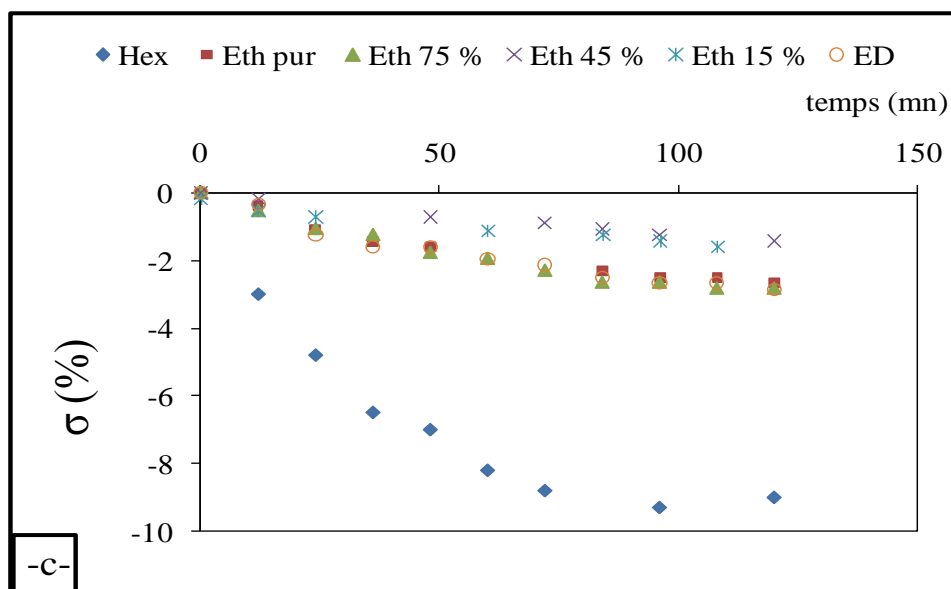


Figure 5.9. Variation de la masse des films au contact de quelques liquides simulateurs pendant deux heures à 70°C. -a-, -a'-: F₂; -b-: F₄; -c-: F₅.

Tableau 5.1 : Variation de la masse en (%) des films F₂, F₄ et F₅ dans différents milieux simulateurs à 70°C.

formulations	Variation de la masse en (%)					
	ED	Ethanol aq à 15%	Ethanol aq à 45%	Ethanol aq à 75%	Ethanol pur	hexane
F ₂	0,81	0,71	*	*	0,78	53
F ₄	-1,77	-2,14	-2,86	-3,16	-3,18	-6,70
F ₅	-2,83	-1,59	-1,41	-2,83	-2,83	-9

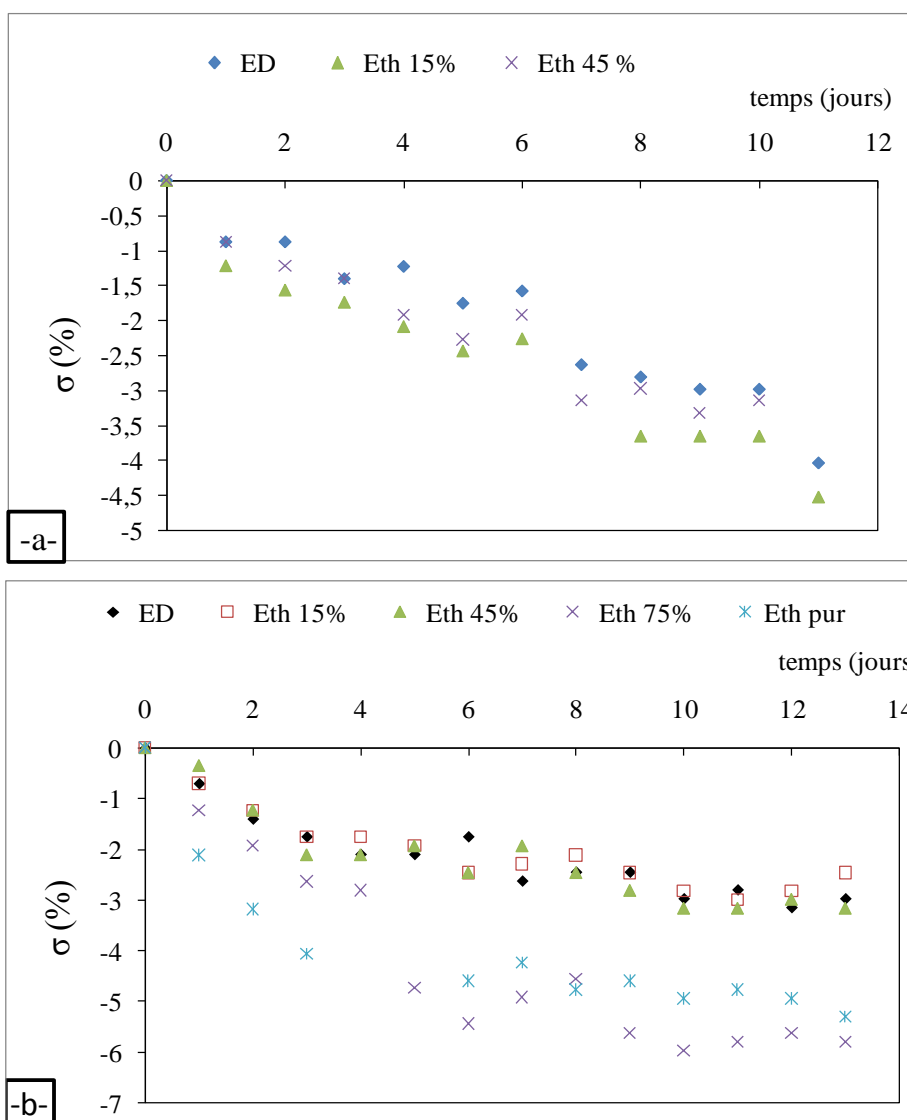
(*) : non tracé

D'après les valeurs des pourcentages obtenues, les quantités de BHT perdues sont plus importantes avec les films F₄ et F₅ dans l'hexane que dans les simulants aqueux, ceci serait lié à la bonne solubilité du BHT dans l'hexane (figure 5.9a).

B. Essais à 40 °C

Des essais de migration ont été réalisés à 40°C dans l'éthanol pur, l'éthanol aqueux à 75, 45 et 15% et l'eau distillée mis au contact des films F₁, F₃, F₄ et F₅. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 5.10 et les quantités du BHT perdues à la fin des essais sont regroupées dans le tableau 5.2.

Ainsi, nous avons observé un faible écart entre les quantités perdues dans les milieux aqueux au contact de F₃ et F₅. Cependant la perte de masse est plus importante dans l'éthanol pur. C'est en fait la fraction aqueuse qui bloquerait la diffusion de l'additif dans les liquides simulateurs aqueux [53,60,61,68,69].



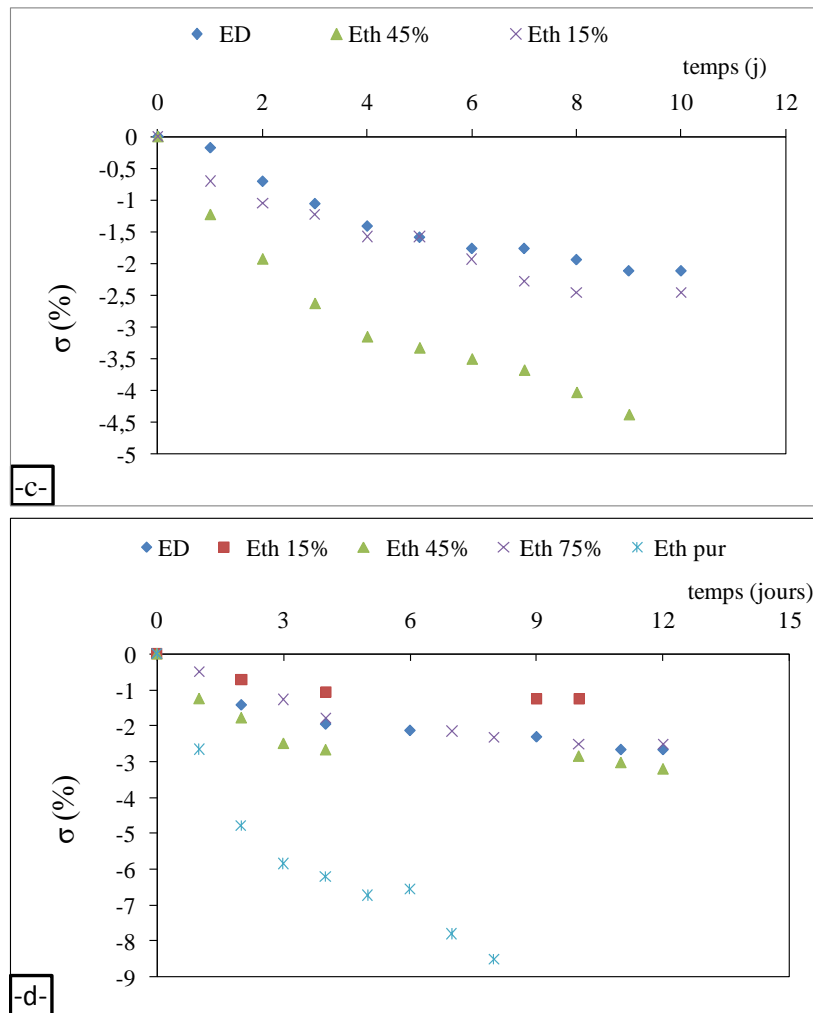


Figure 5.10. Variation de la perte de masse des films au contact de quelques liquides pendant dix jours à 40°C. -a- : F₁; -b- : F₃; -c- : F₄; -d- : F₅.

Tableau 5.2 : Variation de la masse en (%) des films F₁, F₃, F₄ et F₅ dans différents milieux simulateurs à 40°C.

formulations	variation de la masse en (%)				
	ED	Ethanol aq à 15%	Ethanol aq à 45%	Ethanol aq à 75%	Ethanol pur
F ₁	-4,03	-4,51	-3,15	NR	NR
F ₃	-2,97	-2,46	-3,16	-5,80	-5,29
F ₄	-2,12	-2,45	-4,38	NR	NR
F ₅	-2,66	-1,24	-3,21	-2,49	-8,48

Nous tenons à signaler que les essais de migration dans l'hexane pendant dix jours à 40°C ne sont pas faciles, car celui-ci s'évapore rapidement malgré la fermeture hermétique des flacons ayant servi aux essais de migration.

C. Essais à 4°C

A 4°C, des essais de migration ont été réalisés dans les simulants alimentaires aqueux à 45, 15% et l'eau distillée au contact des films F₁ et F₄. La perte de masse est très faible par rapport à celle obtenue à 40°C et 70°C (figure 5.11). Ce qui montre que l'augmentation de la température accélère la migration [53,55,56,70-72]. Il est important de signaler qu'un mauvais séchage des films risquerait de masquer la réelle perte de masse par la présence du liquide simulateur ayant diffusé dans ces derniers, tel est le cas observé avec l'éthanol aqueux à 45% (figure 5.11.b) où nous avons obtenu les plus faibles taux de perte de masse par rapport à l'éthanol aqueux à 15% et l'eau distillée.

Les valeurs des % de perte de masse obtenues à la fin des essais sont regroupées dans le tableau 5.3.

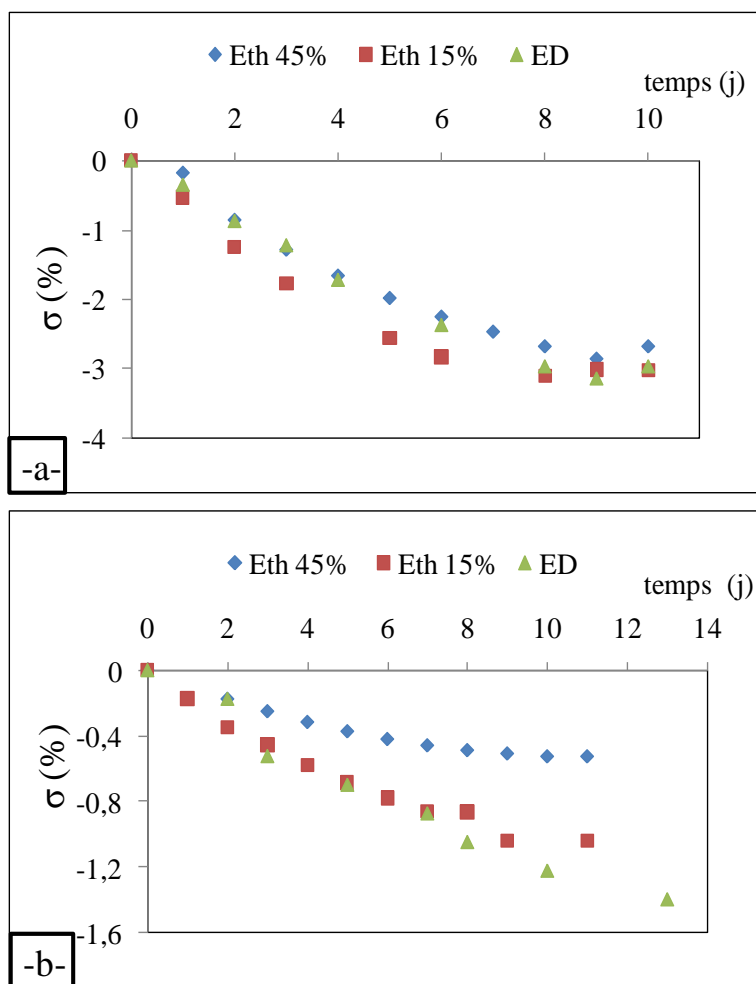


Figure 5.11. Variation de la masse des films au contact de quelques simulateurs aqueux pendant 10 jours à 4°C. -a- : F₁ ; -b- : F₄.

Tableau 5.3 : Variation de la masse en (%) des films F₁ et F₄ dans différents milieux simulateurs à 4°C.

formulations	variation de la masse en (%)		
	ED	Ethanol aq à 15%	Ethanol aq à 45%
F ₁	-2,97	-3,01	-2,68
F ₄	-1,39	-1,04	-0,52

5.3.1.2- Etude cinétique de la migration du BHT par la spectroscopie IRTF appliquée aux films

La migration du BHT a été suivie en se basant sur la variation de l'aire de la bande caractéristique de l'additif à 3640 cm^{-1} correspondant au groupement OH.

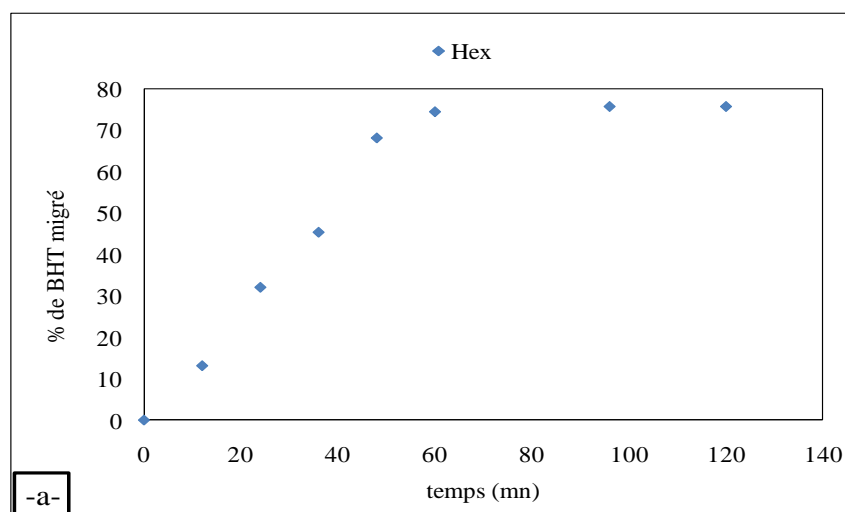
A. Essais à 70°C

La spectroscopie IRTF a été appliquée dans le cas des essais de migration réalisés à 70°C avec les films F₂, F₄ et F₅ mis au contact de l'hexane, l'eau distillée, l'éthanol pur et aqueux à 75% et 45%. L'ensemble des résultats obtenus est représenté par les figures (5.12, 5.13 et 5.17) qui mettent en évidence l'influence de la concentration du BHT et la nature du milieu simulateur sur la migration.

- Cas des essais réalisés dans l'hexane :

Le pourcentage de migration du BHT obtenu dans l'hexane atteint les 75,9% avec le film F₂ à la fin de l'essai. Avec le film F₄, la migration de l'antioxydant en question est de 79,7%. Quant aux films F₅, la diffusion du BHT est de 90,7%.

Nous remarquons que quelle que soit la concentration du BHT dans les films, l'hexane provoque une migration assez avancée de l'additif à 70°C (figure 5.12).



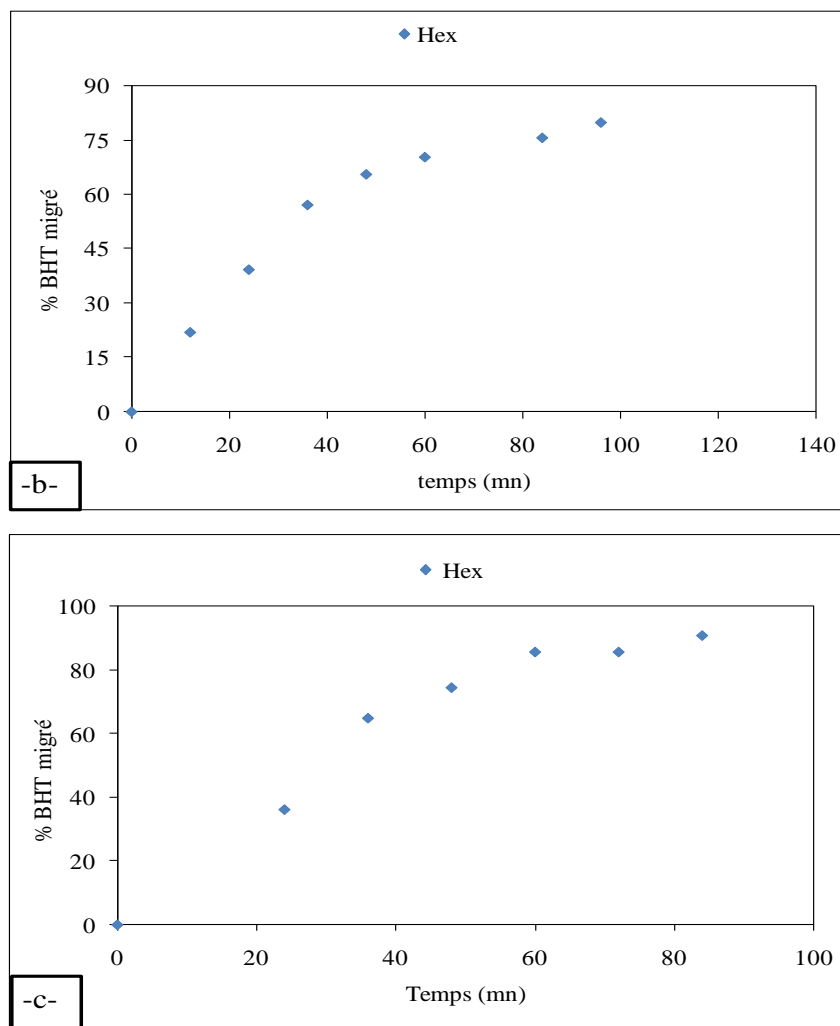


Figure 5.12. Variation du % de migration du BHT dans l'hexane pendant deux heures à 70°C. -a- : F₂; -b-: F₄; -c-: F₅.

- Dans l'éthanol pur et aqueux :

Dans l'éthanol pur au contact des films F₂, F₄ et F₅, les pourcentages de migration du BHT sont de l'ordre de 21, 10 et 9%, respectivement (figure 5.13).

Selon les données de la littérature [68], l'augmentation de la concentration de l'additif dans les films, fait croître le gradient de concentration dans le simulant liquide. De ce fait, la migration sera accélérée.

Cependant, nos résultats n'obéissent pas à cette règle. En effet, nous avons remarqué que les pourcentages de migration diminuent lorsque la concentration de l'additif augmente dans les films. Ceci serait dû à un effet de masquage de la réelle migration de l'additif par la présence de l'éthanol mal éliminé après le séchage des films F₄ et F₅ après les essais.

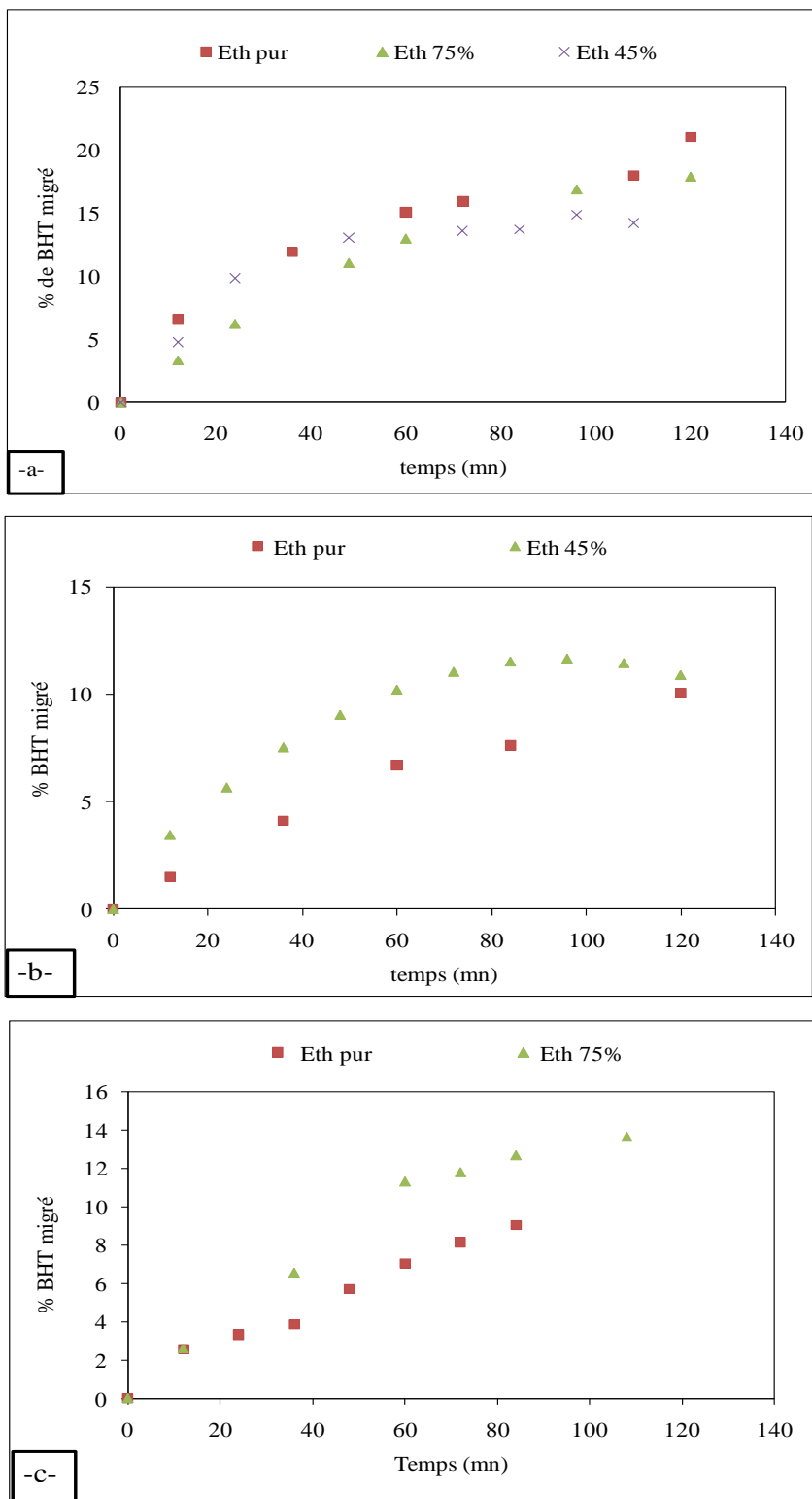


Figure 5.13. Variation du % de migration du BHT dans l'éthanol pur et aqueux pendant deux heures à 70 °C. -a- : F₂; -b-: F₄; -c-: F₅.

Pour vérifier la présence de l'éthanol dans les films, nous avons comparé les spectres des films F₂, F₄ et F₅ dans la zone spectrale de la bande OH (3640 cm⁻¹) après les essais de migration.

La figure 5.14 montre un développement d'une nouvelle bande à 3595 cm⁻¹ dans le spectre du film F₂ attribuée à OH de l'éthanol. Dans le cas des films F₄ et F₅, la bande 3595 cm⁻¹ n'est pas observée (figures 5.15, 5.16). Elle serait enveloppée par la bande OH du BHT qui est très large pour les concentrations élevées de l'additif telles que 5 et 9%.

Le même type d'anomalies a été noté dans le cas des essais réalisés dans l'éthanol aqueux à 45 et 75% au contact des films F₂, F₄ et F₅. Elles sont également dues à la diffusion du liquide simulateur dans les films en question.

Nous tenons à signaler que la diffusion de l'éthanol aqueux à 45 et 75% était très importante dans les films F₅ et F₄, respectivement. Ce qui a fait augmenter l'aire de la bande OH à 3640 cm⁻¹ conduisant à des pourcentages de migration négatifs (appendice D.1 et D.2).

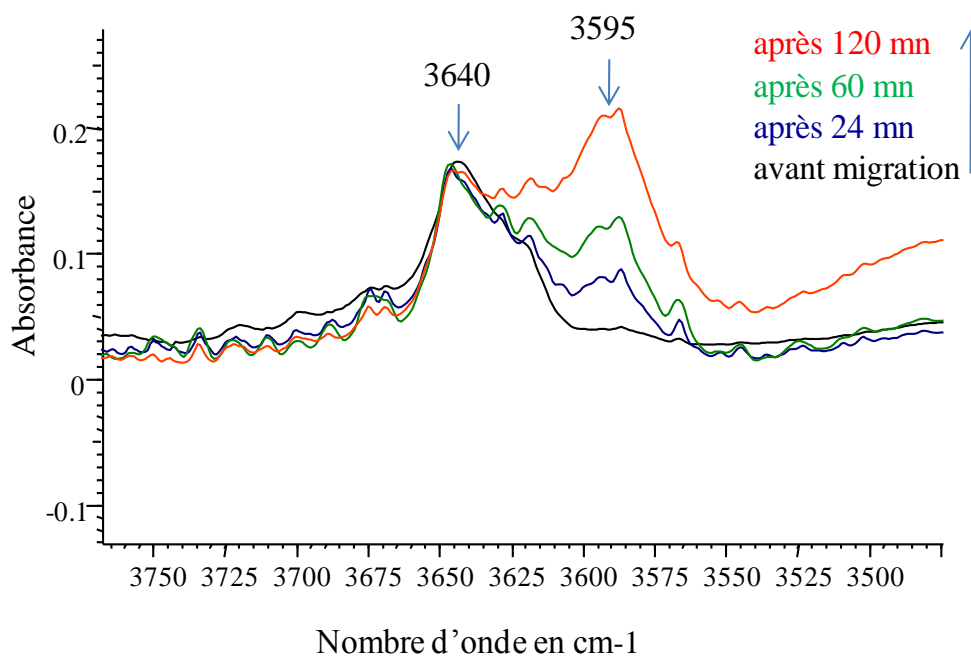


Figure 5.14. Spectres IRTF du film F₂ au contact de l'éthanol pur à 70°C.

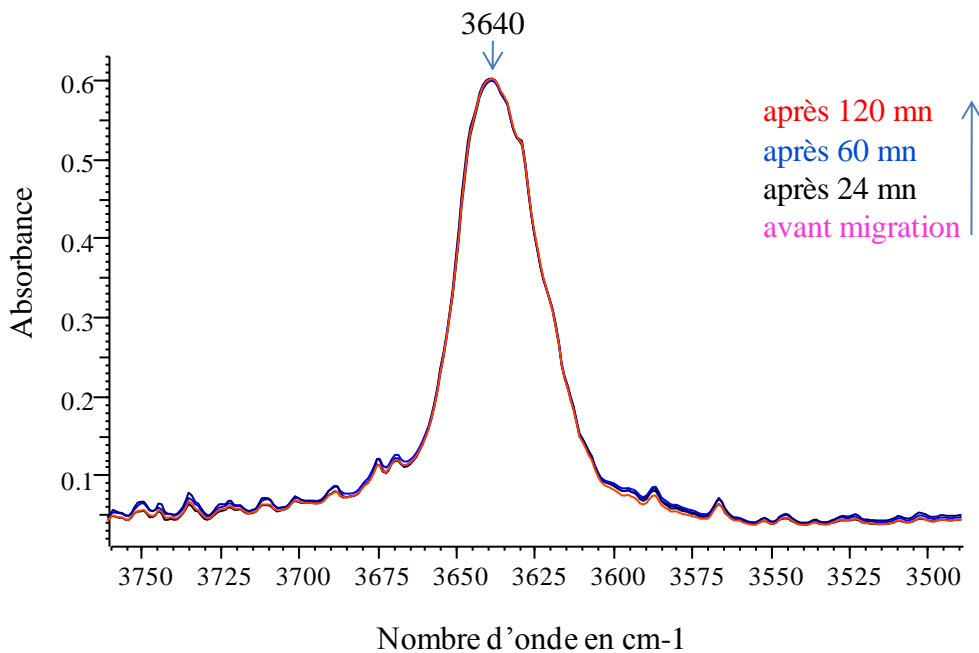


Figure 5.15. Spectres IRTF du film F_4 au contact de l'éthanol pur à 70°C .

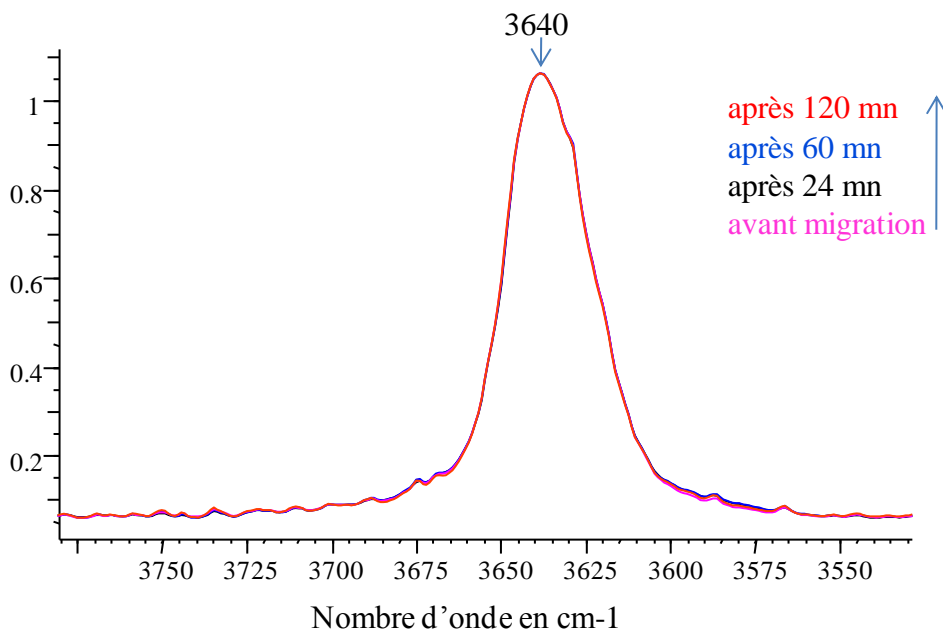


Figure 5.16. Spectres IRTF du film F_5 au contact de l'éthanol pur à 70°C .

- Dans l'eau distillée :

Les pourcentages de migration du BHT obtenus dans l'eau distillée mise au contact du film F_2 sont négatifs, ceci est dû à la diffusion de l'eau dans les films à 70°C qui fait augmenter l'aire des bandes au cours des essais. Ainsi, les conditions de séchage des films (70°C , pendant 15 mn) que nous avons adopté n'ont pas permis d'éliminer toute la quantité d'eau diffusée dans le film. Les résultats sont donnés en appendice (D.3).

Par ailleurs, nous avons noté dans l'eau distillée un pourcentage de migration de 6% et 12% à la fin des essais avec les films F_5 et F_4 , respectivement (figure 5.17). La quantité de BHT ainsi perdue dans l'eau distillée serait entraînée par la diffusion du chloroforme initialement présent dans le film avant les essais de migration.

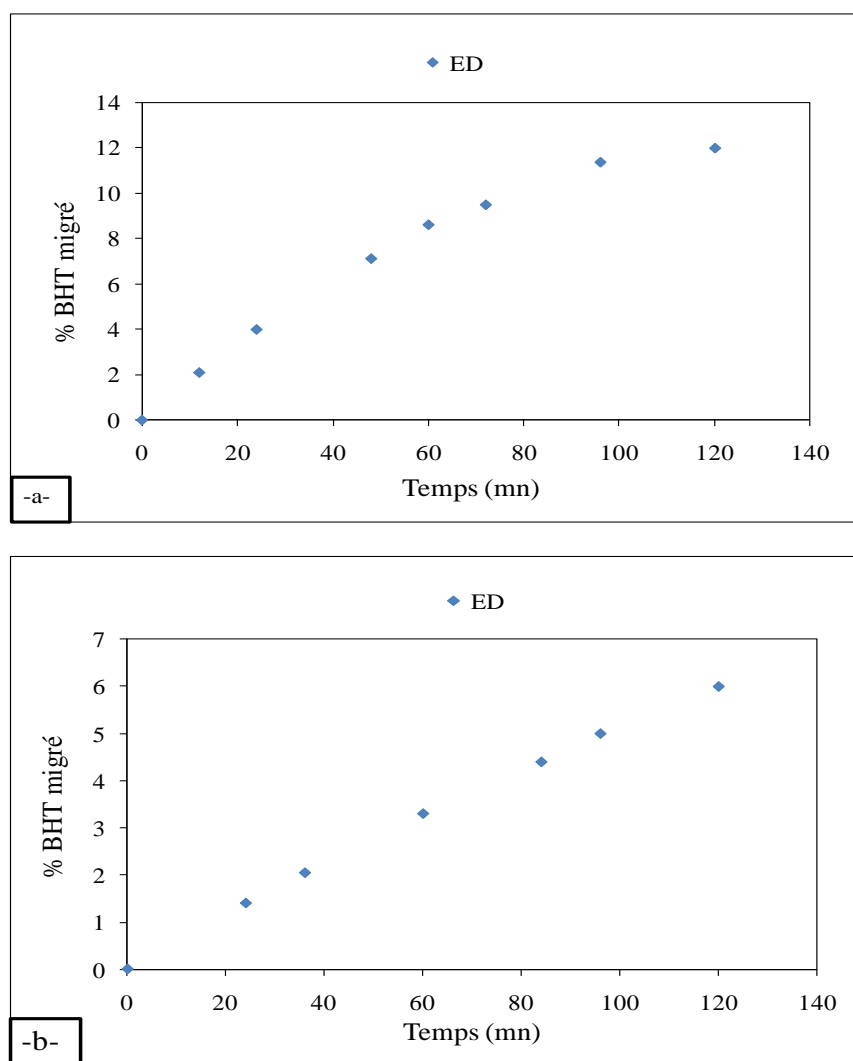


Figure 5.17. Variation du % de migration du BHT dans l'eau distillée (ED) pendant deux heures à 70°C . -a-: F_4 ; -b-: F_5 .

En effet, l'observation des spectres des films F₄ et F₅ enregistrés à différents temps de contact a permis de noter la diminution de la bande à 1217 cm⁻¹ caractéristique du chloroforme ayant servi dans la préparation des films F₄ et F₅ (figures 5.18, 5.19).

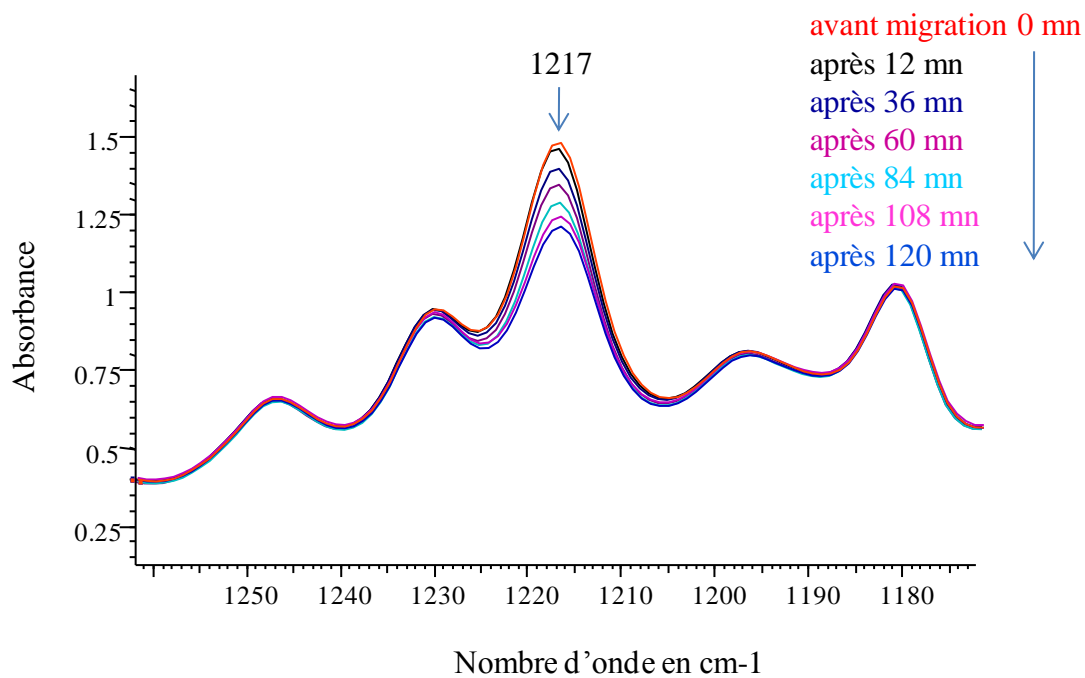


Figure 5.18. Spectres IRTF du film F₄ au contact de l'eau distillée à 70°C.

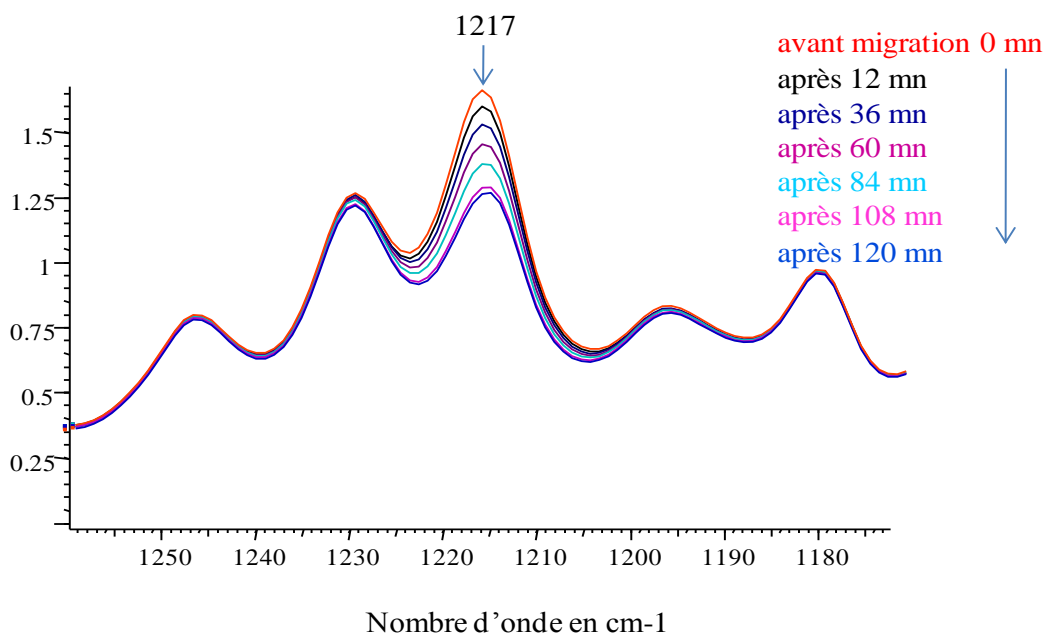


Figure 5.19. Spectres IRTF du film F₅ au contact de l'eau distillée à 70°C.

Pour mieux observer l'influence de la nature du milieu simulateur sur la migration du BHT avec les trois films F₂, F₄ et F₅, nous avons regroupé les pourcentages de migration dans le tableau 5.4 obtenus à la fin des essais à 70°C dans l'eau distillée, l'éthanol aqueux à 45 et 75%, ainsi que l'éthanol pur et l'hexane.

Tableau 5.4 : % de migration du BHT dans différents milieux simulateurs au contact de F₂, F₄ et F₅ à 70°C.

formulations	% de migration				
	ED	Ethanol aq à 45%	Ethanol aq à 75%	Ethanol pur	hexane
F ₂	–	15	18	21	76
F ₄	12	11	–	10	79,7
F ₅	6	–	13,62	9	90,7

(-) : valeur négative : Certains de nos résultats présentent des fluctuations dont l'évolution au cours du temps n'obéit à aucune loi. Il s'agit des cas suivants : F₂/eau distillée, F₄/éthanol aqueux à 75% et F₅/éthanol aqueux à 45% illustrés en Appendice D.

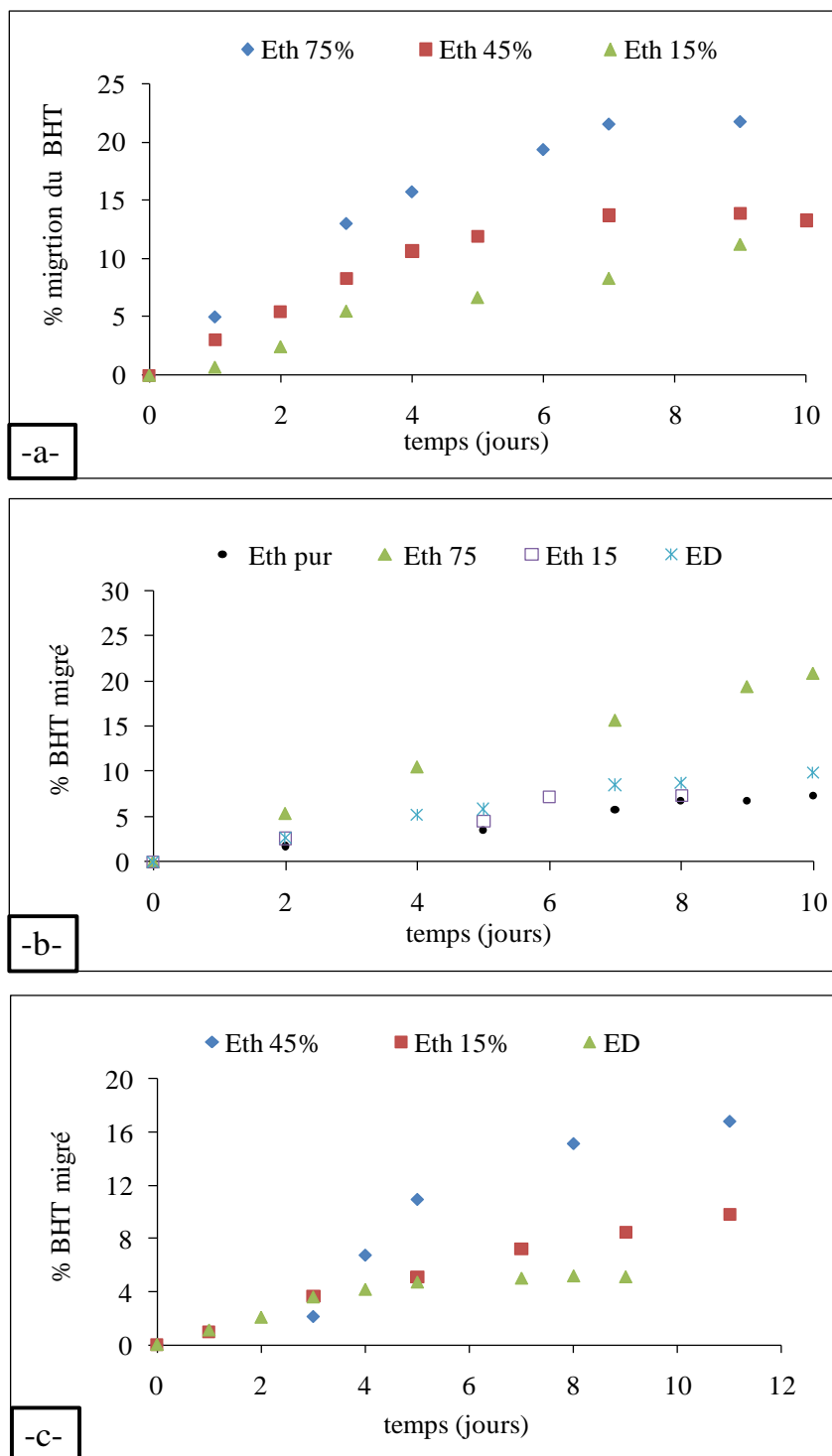
Aussi, les valeurs trouvées dans le cas des films F₂ concordent avec les données de la littérature mentionnant que la migration est faible dans les milieux aqueux [53,60,61,68,69]. Le classement des pourcentages de migration obtenus par ordre croissant dans les simulants liquides serait :

$$\text{Ethanol aq à 45\%} < \text{Ethanol aq à 75\%} < \text{Ethanol pur} < \% \text{Hexane}$$

Avec les films F₄ et F₅, les résultats trouvés sont en contradiction avec la littérature. Et cela pour les raisons de masquage induit par diffusion des simulants liquides dans les films citées précédemment.

✓ Essais à 40 °C

Des tests de migration ont été réalisés avec les films F₂, F₃, F₄ et F₅ au contact de l'éthanol pur et aqueux à 15%, 45% et 75% ainsi, que l'eau distillée à 40°C pendant 10 jours. La figure 5.20 regroupe les pourcentages de migration obtenus dans les milieux considérés.



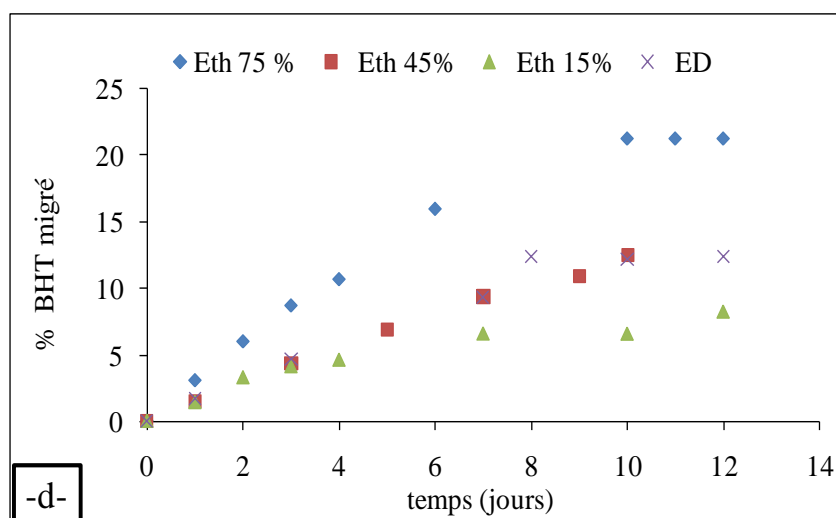


Figure 5.20. Variation du % de migration du BHT dans quelques simulants liquides pendant 10 jours à 40 °C. -a-: F₂; -b-: F₃; -c-: F₄; -d-: F₅.

Les résultats obtenus dans le cas des essais avec les films F₂, F₄ et F₅ dans l'éthanol pur et aqueux à 15%, 45% et 75% montrent que les valeurs des % de migration augmentent lorsque la fraction aqueuse diminue comme le signale la littérature [53,60,61,68,69], le tableau 5.5 donne les valeurs des pourcentages de migration obtenus à la fin des essais.

Dans le cas des films F₃, le classement des simulants liquides par ordre croissant des taux de migration du BHT obtenus serait :

Ethanol pur < Ethanol aq à 15% < Ethanol aq à 75%

Il est en contradiction avec la littérature [53,60,61,68,69].

La raison de ces perturbations est liée à l'effet de masquage du également à la présence du liquide simulant dans les films F₃ notamment dans le cas de l'éthanol pur.

Pour observer l'effet de la concentration du BHT et la nature du milieu simulateur; nous avons regroupé les valeurs des pourcentages de migration obtenus à la fin des essais dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : % de migration du BHT dans différents milieux simulateurs au contact de F₂, F₃, F₄ et F₅ à 40°C.

formulations	% de migration				
	ED	Ethanol aq à 15%	Ethanol aq à 45%	Ethanol aq à 75%	Ethanol pur
F ₂	–	11,23	13,22	21,73	NR
F ₃	9,8	7,31	–	20,82	7,3
F ₄	5,12	9,79	16,8	NR	NR
F ₅	12,39	8,23	12,17	21,24	–

(-) : valeur négative (voir Appendice D)

NR : test non réalisé.

La variation des pourcentages de migration en fonction de la concentration du BHT évolue d'une façon aléatoire. Ce qui ne concorde pas avec la littérature qui signale que la migration augmente avec la concentration de l'additif [68].

Remarque : nous avons donné en appendice (D.4 et D.5) les résultats présentant les perturbations dans le cas des essais réalisés avec F₃ dans l'éthanol aqueux à 45% et F₅ dans l'éthanol pur.

Dans le cas des essais réalisés dans l'eau distillée au contact du film F₃, nous avons remarqué que 10% du BHT sont perdus à 40°C. Avec le film F₄, la migration du BHT est de 5,12% dans l'eau distillée. Elle est plus faible par rapport à celle trouvée dans l'éthanol aqueux à 15% et 45%.

Quant au film F₅, la migration du BHT dans l'eau distillée est proche de celle de l'éthanol aqueux à 45% avec une valeur de 12,3%.

Cette migration dans les simulants aqueux ne pourrait être due qu'à un effet d'entraînement par la diffusion du chloroforme présent en quantité considérable dans le film F₃ avant les essais de migration. La migration du solvant en question est bien marquée par la diminution de la bande 1217 comme il est illustré par la figure 5.21.

Avec le film F₂, nous n'avons pas pu observer la cinétique de migration du BHT dans l'eau distillée. En effet, les conditions de séchage adoptées n'ont pas permis d'éliminer les traces d'eau. Ce qui a donné des fluctuations (appendice D.6).

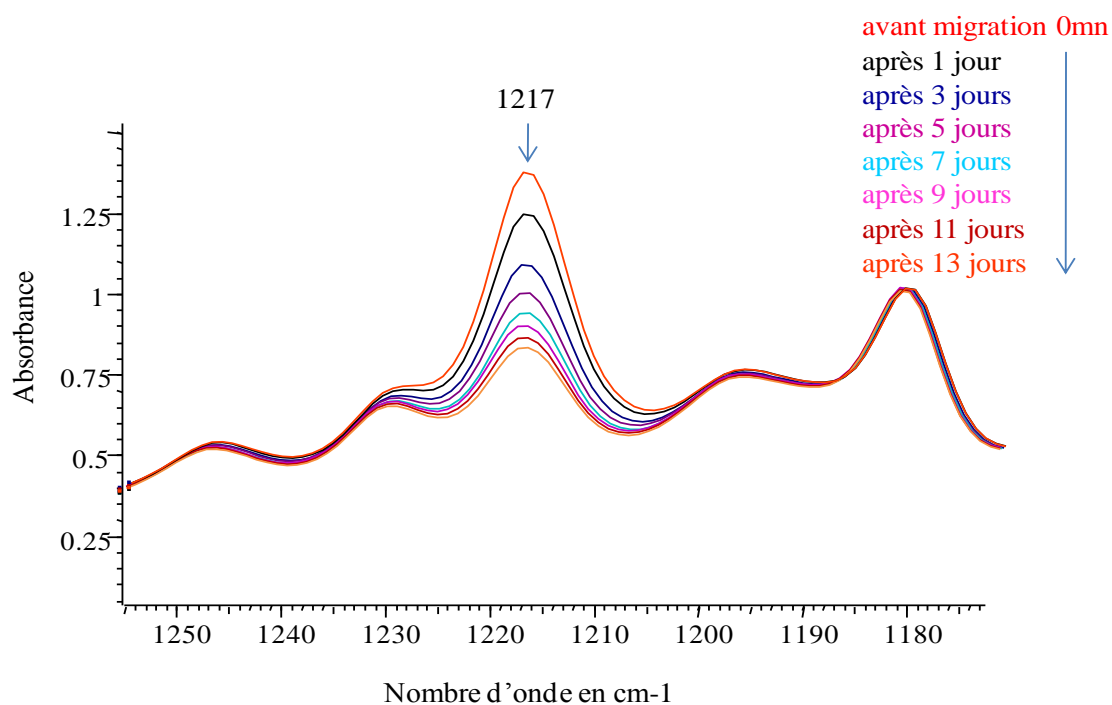


Figure 5.21. Spectres IRTF du film F₃ au contact de l'eau distillée à 40°C.

✓ Essais à 4°C

Des essais de migration ont été réalisés à 4 °C avec les films F₁ et F₄ au contact de l'eau distillée, l'éthanol aqueux à 15% et 45%. La figure 5.22 illustre les % de migration du BHT obtenus.

La variation des pourcentages de migration obtenus avec les films F₁ présente une discordance avec la littérature. En effet, le classement des % obtenus à la fin des essais et que nous avons regroupés dans le tableau 5.6 est :

$$\text{Ethanol aq à 45\%} < \text{ED} < \text{Ethanol aq à 15\%}$$

Alors qu'il devrait être comme suit selon la littérature [53,60,61,68,69] :

$$\text{ED} < \text{Ethanol aq à 15\%} < \text{Ethanol aq à 45\%}$$

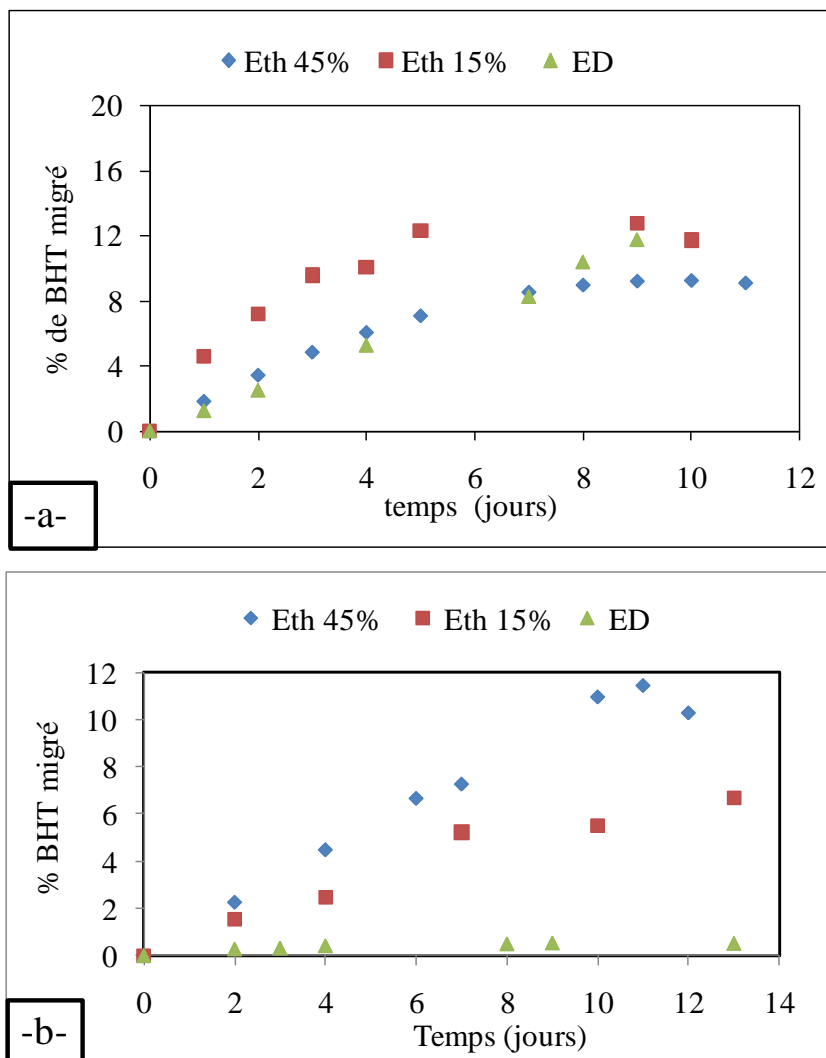


Figure 5.22. Variation du % de migration du BHT dans quelques simulants liquides pendant 10 jours à 4 °C. -a- : F₁, -b- : F₄.

Tableau 5.6 : % de migration du BHT dans différents milieux simulateurs au contact de F₁ et F₄ à 4°C.

formulations	% de migration		
	ED	Ethanol aq à 15%	Ethanol aq à 45%
F ₁	11,77	11,75	9,11
F ₄	0,5	6,65	10,25

Avec les films F₄, les pourcentages de migration obtenus évoluent d'une façon croissante conformément aux données de la littérature [53,60,61,68,69]. Aussi, le classement des simulants liquides par ordre croissant des % de migration serait:

$$\text{ED} < \text{Ethanol aq à 15\%} < \text{Ethanol aq à 45\%}$$

Nous tenons à signaler que l'eau distillée a donné un taux de migration du BHT de 11,77% au contact du film F₁. Cette valeur ne peut être due qu'à la diffusion du chloroforme qui aurait entraîné celle du BHT. Comme le montre la figure (5.23), la diminution de la bande 1217 justifie la migration du chloroforme dans l'eau distillée.

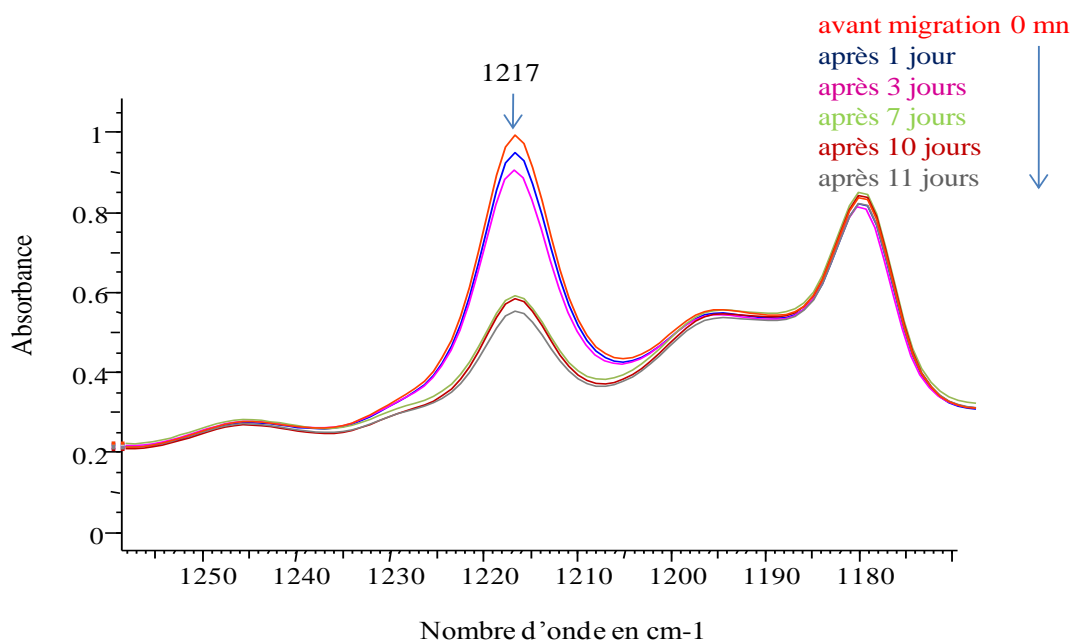


Figure 5.23. Spectres IRTF du film F₁ au contact de l'eau distillée à 4°C.

En conclusion : Bien que la spectroscopie IRTF soit une technique sensible, elle présente l'inconvénient lié à la présence des groupements fonctionnels communs entre le polymère et certains simulants comme l'éthanol mis au contact des films, ce qui masque le phénomène de migration des additifs et perturbe la représentation graphique des cinétiques de migration.

5.3.2- Etude cinétique de la migration du BHT dans les liquides simulateurs.

5.3.2.1- Détermination des quantités de BHT migrés par la spectroscopie UV à 276 nm

Les directives de la CEE relatives aux valeurs limites des espèces migrantes tolérées dans les aliments font état de **10 mg/dm²** de matière plastique. Conformément à ces recommandations, nous avons présenté l'évolution de la quantité de BHT ayant migré dans les liquides simulateurs d'aliments considérés. Pour cela l'ensemble des échantillons des essais de migration réalisés ont été analysés par la spectroscopie UV à 276 nm. Les figures 5.24-26 illustrent la variation de la masse de BHT migrée par unité de surface de matière plastique dans les milieux utilisés. L'exploitation des données a permis d'observer l'effet de la température, de la concentration de l'additif dans les films en PS et enfin la nature du milieu simulateur sur le phénomène de migration.

➤ Influence de la concentration du BHT et de la nature du milieu simulateur sur la migration

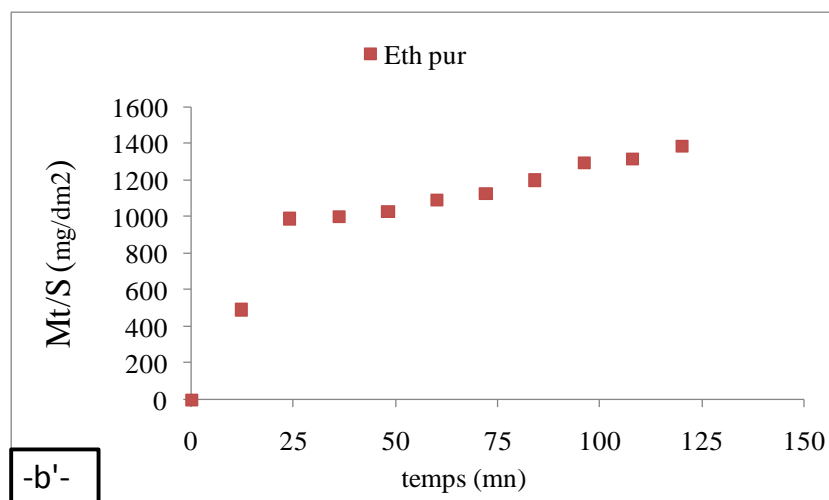
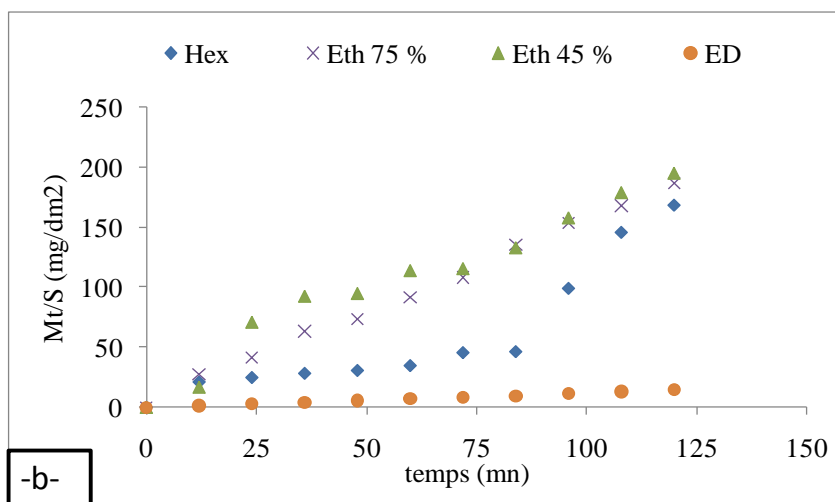
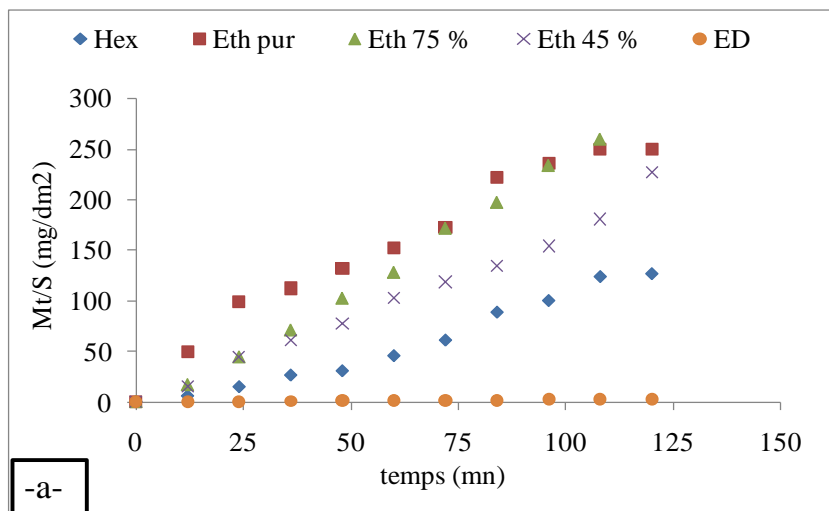
A. Essais à 70°C

Les milieux simulateurs utilisés sont constitués de solvants organiques purs et aqueux comme l'hexane, l'éthanol absolu, l'éthanol aqueux à 45% et 75% ainsi que l'eau distillée. Selon les données de la littérature [53,60,61,68,69], le classement par ordre croissant des valeurs de Mt/S de BHT dans les simulants liquides utilisés serait :

ED < Ethanol aq à 45% < Ethanol aq à 75% < Ethanol pur et hexane

Cependant, les résultats obtenus dans les milieux en question au contact des films F₂, F₄ et F₅ présentent quelques anomalies quant au classement de MT/S en fonction de la

concentration du BHT ou de la nature du milieu simulateur (figure 5.24). A cet effet, nous avons regroupé dans le tableau 5.7 les valeurs de Mt/S obtenues à la fin de l'ensemble des essais réalisés.



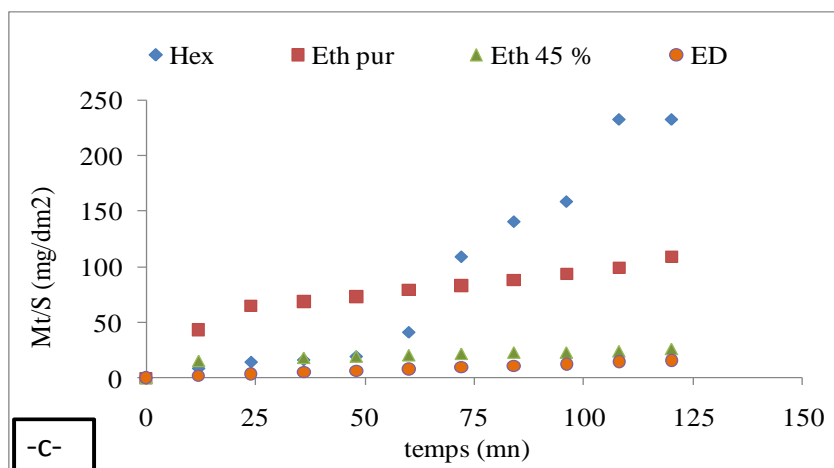


Figure 5.24. Variation de Mt/s du BHT migré dans les simulants liquides pendant deux heures à 70°C. -a- : F₂; -b, b'-: F₄; -c-:F₅.

Tableau 5.7 : valeurs de Mt/S du BHT migré dans différents milieux simulateurs au contact des films F₂, F₄ et F₅ pendant 2h à 70°C.

formulations	Mt/S (mg/dm ²)				
	ED	Ethanol aq à 45%	Ethanol aq à 75%	Ethanol pur	hexane
F ₂	2,65	226,58	259,5	249,02	126,9
F ₄	14,77	194,8	186,7	1358	168,2
F ₅	15,51	26,14	782,06	108,65	231

L'étude de la figure 5.24 et le tableau 5.7 a permis de constater que :

- ✓ La migration la plus élevée dans le cas des films F₂ et F₅ correspond à l'éthanol aqueux à 75%.
- ✓ Dans le cas des films F₄, c'est dans l'éthanol pur que la migration est la plus importante.
- ✓ L'hexane donne la plus petite valeur de Mt/S au contact des films F₂ et F₄ par rapport à l'éthanol pur et aqueux à 45% et 75%, malgré la bonne solubilité du BHT dans l'hexane.

Par ailleurs, nous avons remarqué une agressivité de l'hexane vis-à-vis du PS. En effet, l'aspect physique des films a été complètement modifié. Ces derniers initialement transparents, lisses à surface plane ont été réduits à une masse froissée et rugueuse. Ce qui limite la surface de contact (liquide / film). De ce fait, la diffusion aurait eu lieu juste au niveau de la surface réduite au contact du simulant liquide. C'est la raison pour laquelle, l'allure des courbes représentatives de Mt/S dans l'hexane ne semble pas être fickienne. Ce qui ne nous a pas encouragés à effectuer des essais dans l'hexane pendant 10 jours à 4 et 40°C.

L'eau distillée donne comme il a été prévu par la littérature la migration la plus faible par rapport aux autres simulants aqueux. Ceci est dû à la très basse solubilité du BHT dans l'eau [33,34,73]. Le classement aléatoire des valeurs de Mt/S ainsi obtenu en fonction de la concentration du BHT et de la nature du milieu simulateur dans l'ensemble des essais réalisés serait étroitement lié également à la présence du chloroforme résiduel dans les films avant les essais de migration.

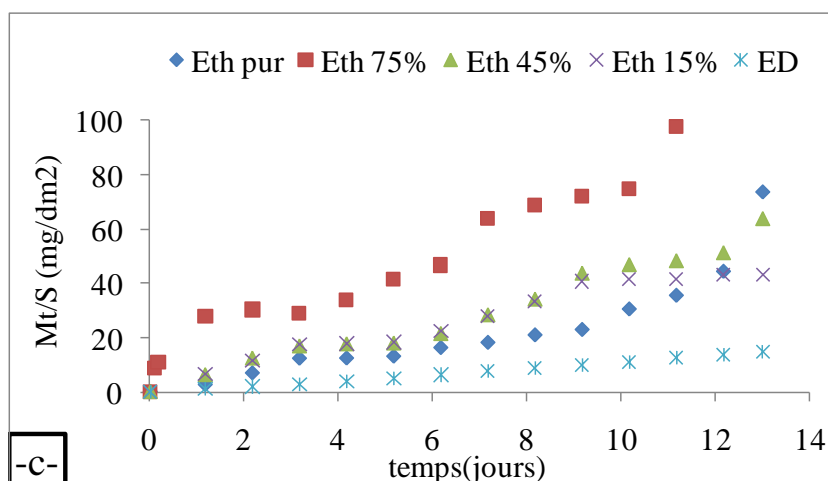
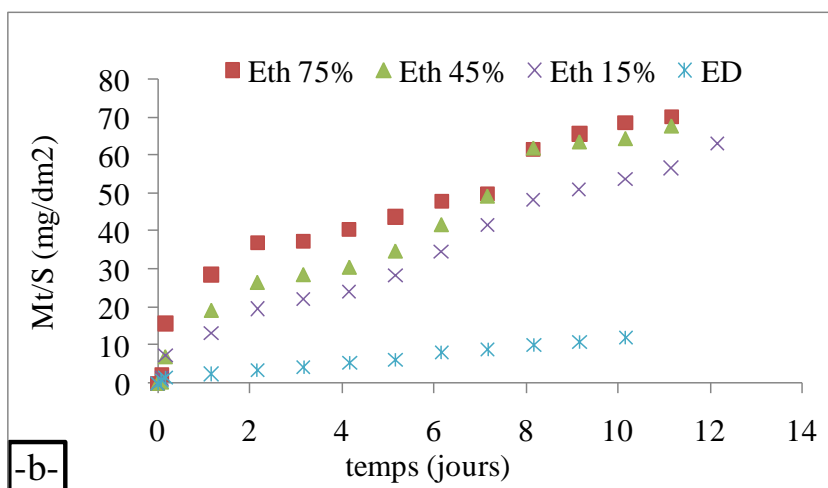
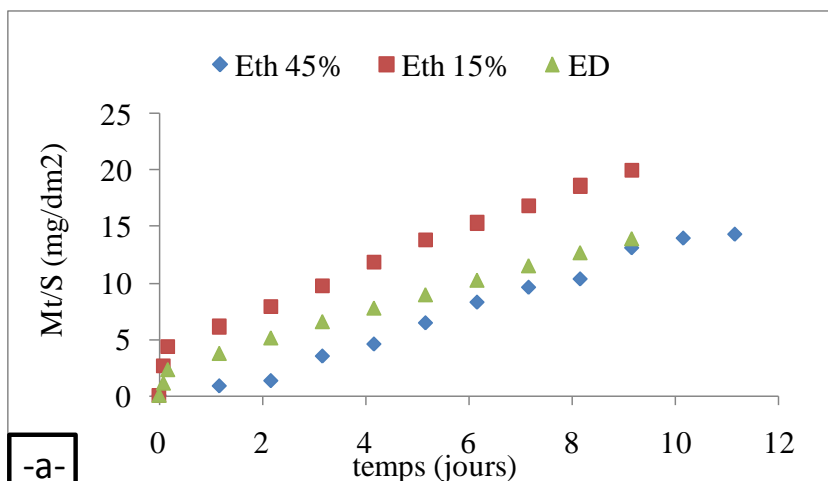
En effet, nous avons remarqué dans l'étude du phénomène de migration par la spectroscopie IRTF que le chloroforme était bien présent dans les films séchés avant les essais de migration [figures 5.18, 5.19 et appendices E.1, E.2, E.3].

Nous tenons à rappeler que la quantité de chloroforme varie d'un film à un autre.

Comme le chloroforme est très léger, il va migrer fortement à 70°C dans les simulants liquides en entraînant les constituants des films en PS en particulier le BHT. De ce fait, une quantité considérable de chloroforme dans un film conduirait à une migration assez poussée de l'additif dans un simulant fortement aqueux. C'est ce qui expliquerait, les valeurs de Mt/S trouvées dans l'eau distillée au contact des films F_2 , F_4 et F_5 .

B. Essais à 40°C

Les résultats de Mt/S obtenus avec l'ensemble des films F_1 , F_2 , F_3 , F_4 et F_5 au contact des différents liquides simulateurs (l'eau distillée, l'éthanol aqueux à 15%, 45% et 75% et l'éthanol pur) pendant 10 jours à 40°C sont illustrés par la figure 5.25 et les valeurs de Mt/S obtenues à la fin des essais sont regroupés dans le tableau 5.8. Ainsi, l'allure de l'ensemble des courbes de Mt/S correspond à une migration non fickienne [74].



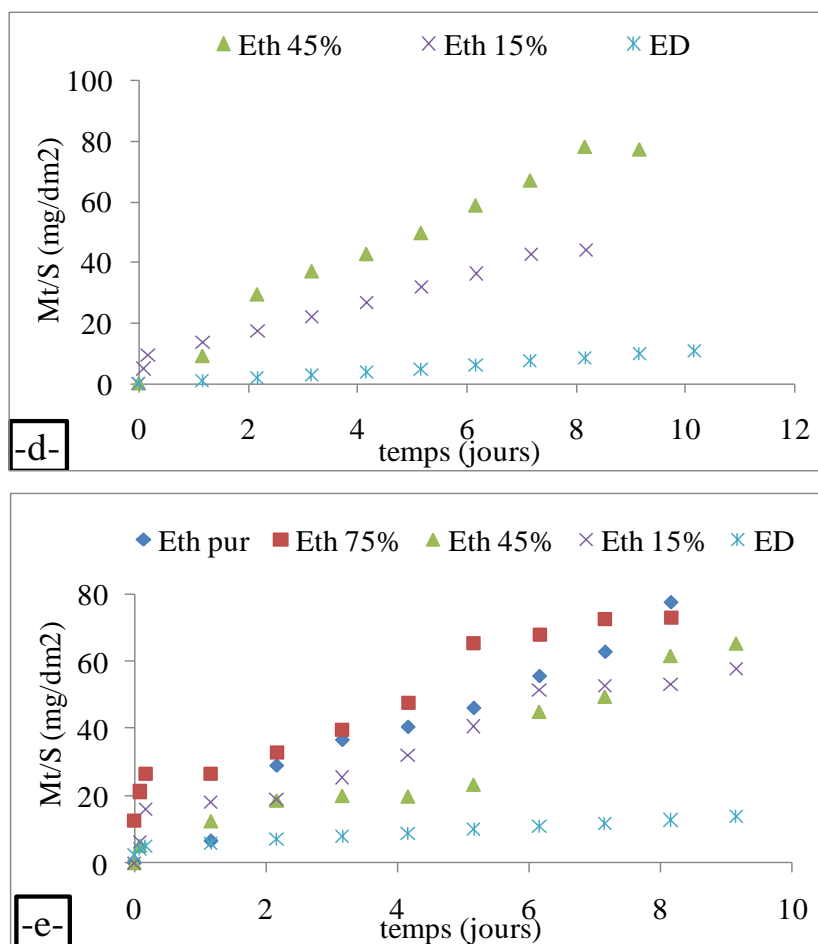


Figure 5.25. Variation de Mt/S du BHT migré dans les simulants liquides pendant 10 jours à 40°C. -a-: F₁; -b-: F₂; -c-:F₃; -d-:F₄; -e-:F₅.

Par ailleurs, le tableau 5.8 a permis d'observer uniquement l'influence de la nature du milieu simulateur sur la migration du BHT. En effet, dans l'ensemble des cas étudiés nous avons remarqué que la migration augmente lorsque la fraction aqueuse du simulant alimentaire diminue. A titre d'exemple, avec les films F₂, F₄ et F₅, les valeurs de Mt/S obtenues dans les différents milieux simulateurs ainsi classées par ordre croissant de taux de migration en % seraient:

ED < Ethanol aq à 15% < Ethanol aq à 45% < Ethanol aq à 75% < Ethanol pur

Avec les films F₃, nous avons observé le classement suivant :

ED < Ethanol aq à 15% < Ethanol aq à 45% < Ethanol pur < Ethanol aq à 75%

La plus grande valeur de Mt/S serait obtenue dans l'éthanol aqueux à 75% par rapport à l'éthanol pur. Ceci est dû à la présence du chloroforme en quantité plus élevée dans le film F₃ au contact de l'éthanol aqueux à 75% avant les essais de migration (appendice E.4).

Nous avons noté la même observation et le même argument avec les films F₁ au contact de l'éthanol aqueux à 15 et 45%, où nous avons eu le classement suivant (appendice E.5):

$$ED < \text{Ethanol aq à 45\%} < \text{Ethanol aq à 15\%}$$

Tableau 5.8: Quantités de BHT migrées (mg/dm²) dans les différents milieux liquides simulateurs étudiés pendant 10 jours à 40°C.

formulations	Mt/S (mg/dm ²)				
	ED	Ethanol aq à 15%	Ethanol aq à 45%	Ethanol aq à 75%	Eth pur
F ₁	13,87	19,94	14,33	NR	NR
F ₂	12,16	63,22	67,70	69,97	NR
F ₃	14,64	42,98	64,04	97,96	73,65
F ₄	10,81	44,19	77,12	NR	NR
F ₅	13,99	57,88	65,32	72,80	77,59

NR : essai non réalisé.

C. Essais à 4°C

Les résultats des essais de migration réalisés à 4°C avec les films F₁ et F₄ dans l'eau distillée, l'éthanol aqueux à 15 et 45% sont représentés par la figure 5.26. Les valeurs de Mt/S obtenues à la fin des essais de migration sont regroupées dans tableau 5.9.

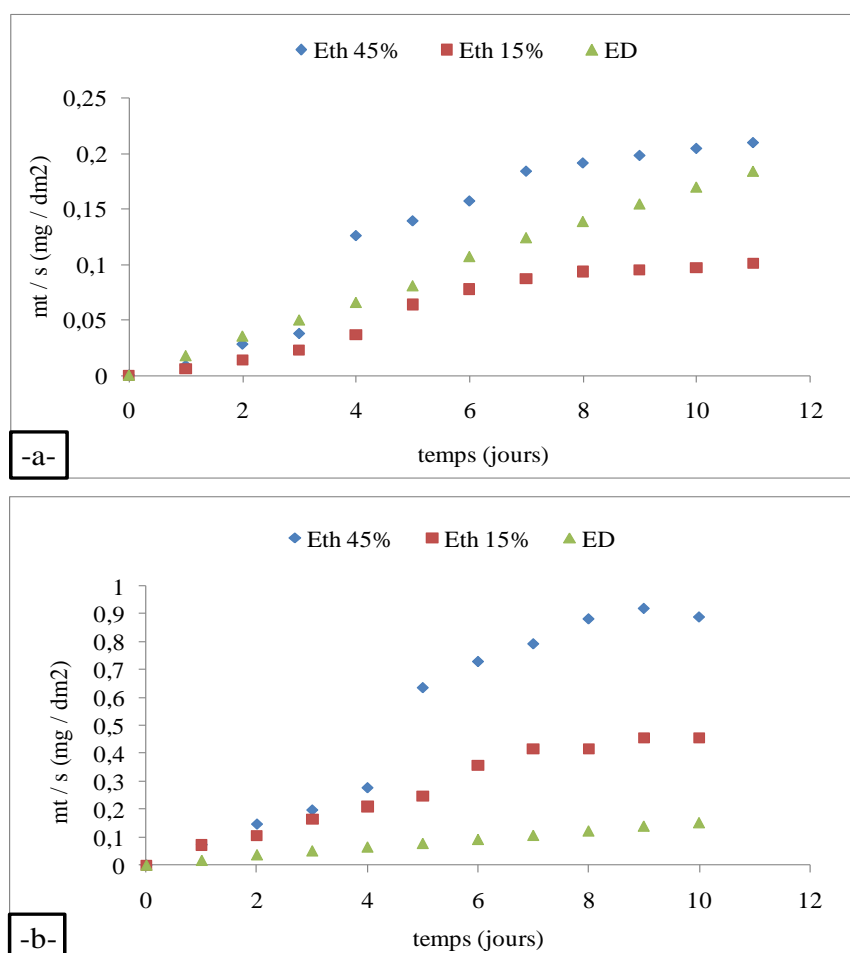


Figure 5.26. Variation de Mt/S du BHT migré dans les simulants liquides pendant 10 jours à 4°C. -a- : F₁; -b-: F₄.

Tableau 5.9 : Quantités de BHT migrées (mg/dm²) dans les différents milieux liquides simulateurs étudiés pendant 10j à 4°C.

formulations	Mt/S (mg/dm ²)		
	ED	Ethanol aq à 15%	Ethanol aq à 45%
F ₁	0,18	0,10	0,21
F ₄	0,15	0,46	0,89

Nous avons remarqué qu'avec les films F₁, les valeurs de Mt/S sont relativement assez proches. Ce résultat était prévisible car la concentration du BHT est assez faible. De ce fait, le gradient de concentration ainsi créé ne permet pas d'avoir une forte migration à cette température (4°C).

Le classement de Mt/S dans le cas des films F₄ obtenu est le suivant :

ED < Ethanol aq à 15% < Ethanol aq à 45%

Ce qui est conforme aux données de la littérature.

➤ Influence de la température

Pour mieux voir l'influence de la température sur la migration, nous avons regroupé dans le tableau 5.10 les valeurs de Mt/S obtenues à la fin des essais pour l'ensemble des films F₁, F₂, F₃, F₄ et F₅ au contact des différents milieux liquides simulateurs d'aliments aux températures 4, 40 et 70°C.

Conformément aux lois de la diffusion, nous avons trouvé que les essais réalisés à 70 °C donnent les plus importantes quantités migrées de BHT. A titre d'exemple, dans l'éthanol 75% au contact des films F₅ nous avons enregistré 782 mg/dm² et 73 mg/dm² pendant 2 heures à 70°C et 10 jours à 40°C, respectivement. Ces valeurs dépassent de loin la limite fixée par la réglementation.

Tableau 5.10 : Quantités de BHT migrées (mg/dm^2) dans les différents milieux liquides simulateurs étudiés à 4°, 40° et 70°C.

		T(°C) \ F	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Mt/S (mg/dm^2)	ED	4°C	0,18	NR	NR	0,15	NR
		40°C	13,87	12,16	14,64	10,81	13,99
		70°C	NR	2,65	NR	14,77	15,51
	Ethanol aq à 15%	4°C	0,10	NR	NR	0,46	NR
		40°C	19,94	63,22	42,98	44,19	57,88
		70°C	NR	NR	NR	NR	NR
	Ethanol aq à 45%	4°C	0,21	NR	NR	0,89	NR
		40°C	14,33	67,70	64,04	77,12	65,32
		70°C	NR	226,58	NR	194,8	26,14
	Ethanol aq à 75%	4°C	NR	NR	NR	NR	NR
		40°C	NR	69,97	97,96	NR	72,80
		70°C	NR	259,5	NR	186,7	782,06
	Ethanol pur	4°C	NR	NR	NR	NR	NR
		40°C	NR	NR	73,65	NR	77,59
		70°C	NR	249,02	NR	1358	108,65

NR : essai non réalisé.

5.3.2.2- Détermination des taux de migration (%) du BHT par HPLC

L'analyse chromatographique a été effectuée sur les échantillons liquides simulateurs des essais réalisés dans l'éthanol à 45% et l'hexane au contact des films F₂ pendant deux heures à 70°C comme le montre la figure 5.27.

Les résultats obtenus montrent que les taux les plus élevés sont observés dans l'hexane conformément aux résultats de la perte de masse et de l'IRTF (figure 5.27). Les valeurs des taux de migration du BHT dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% sont de 77,95% et 7,74%, respectivement. La migration est donc 10 fois plus grande dans l'hexane que dans l'éthanol aqueux à 45%. Ce résultat est prévisible, car le BHT est très soluble dans l'hexane [73,75].

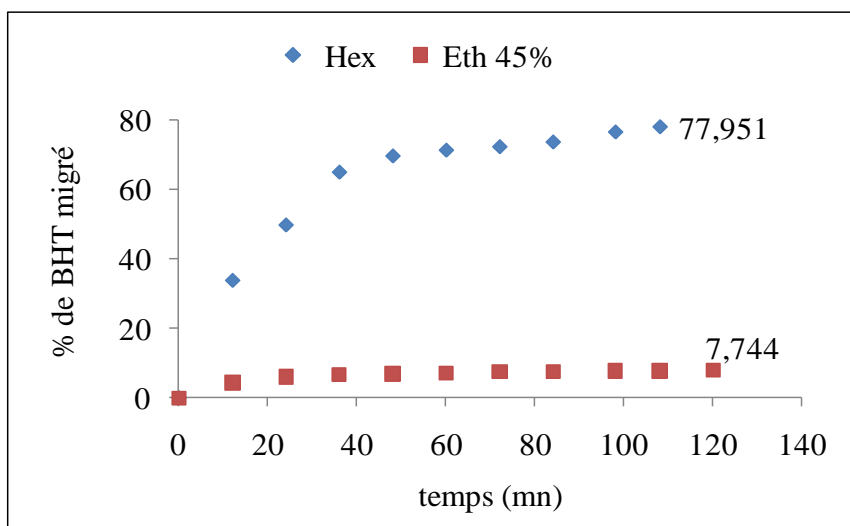


Figure 5.27. Variation du taux de migration du BHT dans quelques simulants liquides au contact des films F₂ pendant deux heures à 70°C.

Par ailleurs, nous avons calculé les coefficients de diffusion du BHT dans les deux milieux en question au contact des films F₂.

Pour cela, nous avons adopté les équations (5.3 et 5.4) qui découlent de la résolution de la loi exprimée par l'équation 5.2 [56,74].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (5.2)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left[\frac{D \cdot t}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

$$P = \frac{4}{L} \cdot \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

Où :

P représente la pente de la courbe de M_t/M_∞ en fonction de la racine carrée du temps pour $M_t/M_\infty \leq 0,66$ [68].

M_t et M_∞ représente respectivement la quantité de l'espèce migrante à l'instant t et à l'équilibre.

D : coefficient de diffusion.

L : épaisseur du film plastique.

Les valeurs des coefficients calculés sont données dans le tableau 5.11. Nous avons remarqué un grand écart entre les valeurs des coefficients obtenus dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% [69].

Tableau 5.11 : Valeurs des coefficients de diffusion obtenues dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% au contact des films F_2 à 70°C.

Milieu simulateur	hexane	Ethanol aq à 45%
D (cm ² /s)	7,88. 10 ⁻¹³	1,15. 10 ⁻¹²

Les valeurs des coefficients sont injectées dans l'équation 5.3 afin de calculer le rapport M_t/M_∞ dont les valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales. La figure 5.28 illustre cette approche mathématique.

La représentation graphique des taux de migration expérimentaux et théoriques (calculés) montre une étroite convergence des valeurs dans les deux milieux liquides simulateurs pour les $M_t/M_\infty < 1$.

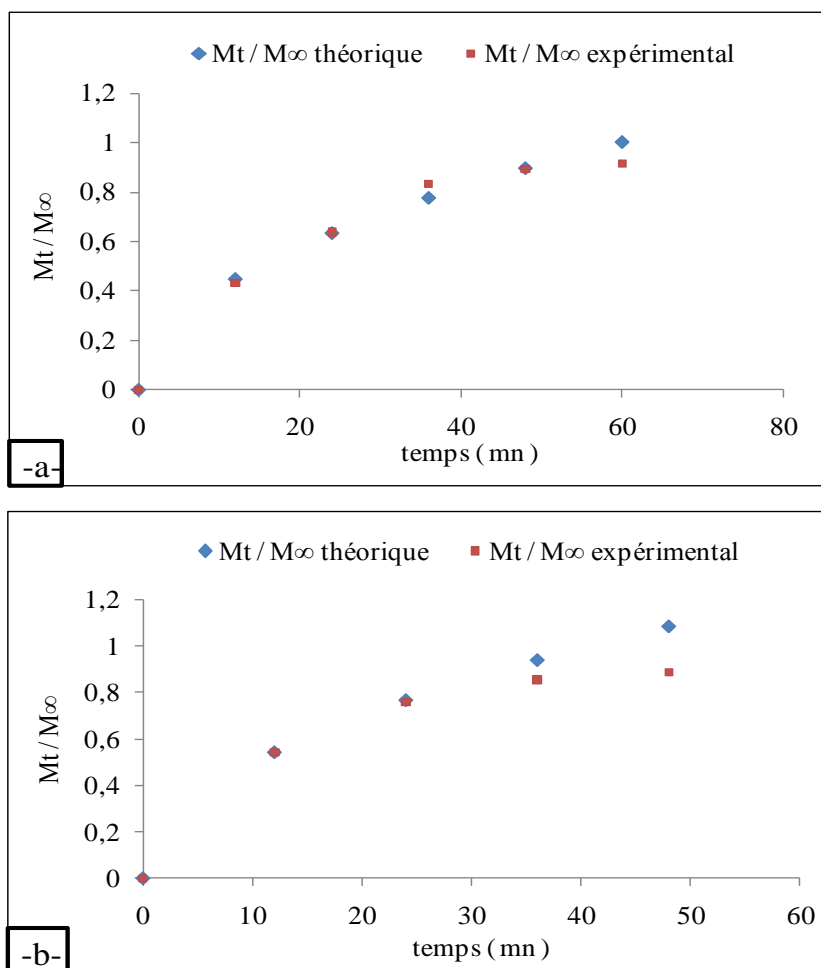


Figure 5.28. Valeurs théoriques et expérimentales de M_t/M_∞ au contact des films F_2 pendant deux heures à 70°C dans : -a-: hexane ; -b- : éthanol aq à 45%.

5.3.3- Comparaison des quantités de BHT migré obtenus par les trois techniques analytiques (spectroscopies UV et IRTF et HPLC)

Une étude comparative des quantités de BHT migré exprimées par M_t et obtenues par les deux techniques spectroscopiques (IRTF et UV) et la chromatographie en phase liquide HPLC a été effectuée, et cela, dans le cas des films F_2 au contact de l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% à 70°C . La figure 5.29 illustre les résultats obtenus.

Nous avons désigné par m_1 : les résultats obtenus par HPLC.

m_2 : les résultats obtenus par la spectroscopie IRTF.

m_3 : les résultats obtenus par la spectroscopie UV.

Afin de pouvoir comparer les trois résultats m_1 , m_2 et m_3 dans la même échelle de grandeur, de masse de BHT migré, nous avons divisé m_3 par 10 et par 100 dans le cas des essais réalisés dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45%, respectivement.

Les deux courbes obtenues par la HPLC et la spectroscopie IRTF sont d'allures identiques qui sont différentes de la courbe obtenue par la spectroscopie UV.

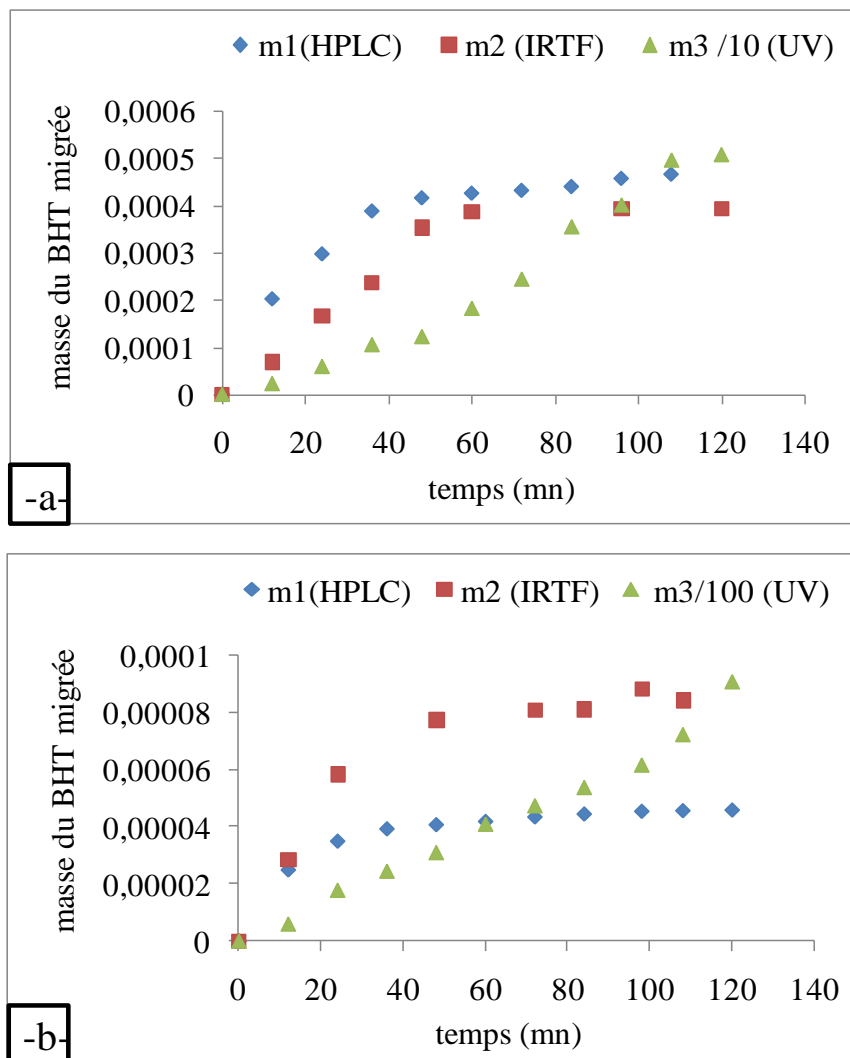


Figure 5.29. Variation de la masse du BHT migrée dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% au contact des films F_2 pendant deux heures à 70°C : -a- : hexane; -b- : éthanol aqueux à 45%.

La comparaison des résultats obtenus montre que la spectroscopie UV donne des quantités migrées 10 et 100 fois plus grandes respectivement dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% que celles obtenus par la HPLC. Cet écart s'expliquerait par le fait que la spectroscopie UV aurait estimé en plus du BHT, un ensemble de composés absorbant à 276 nm. En effet, des chromatogrammes des échantillons liquides ayant servi aux essais de migration qui ont été analysés par UV à 276 nm présentent mis à part le pic du BHT ($t_r=2,98$ mn), d'autres pics mal séparés à $t_r:4,41$; $4,56$ mn dans les conditions chromatographiques adoptées pour l'analyse du BHT ayant migré.

5.3.4- conclusion

L'étude du phénomène de migration effectuée dans les conditions adoptées nous a permis d'observer l'influence des paramètres physico-chimiques qui agissent directement sur les quantités migrées de l'additif.

Par ailleurs, les résultats obtenus nous ont permis de noter les avantages et les inconvénients de chaque technique analytique pour l'estimation et l'identification de la migration spécifique et globale.

5.4. Etude de la migration du BHT et de l'Irganox 1010 dans le fromage

Des essais de migration ont été réalisés à 4°C dans un aliment le fromage (cheddar contenant plus de 45% de matière grasse) au contact des films F_4 et F'_4 .

Deux séries de trois films correspondant à la formulation F_4 et F'_4 de masse moyenne de 0.2988 ± 0.045 g, de dimension (4 x 4 cm) et de 120 μ m d'épaisseur sont mis au contact de trois portions de fromage pendant 7, 14 et 21 jours. Les films ont été pesés avant et après les essais à 4°C.

5.4.1- Variation de la masse des films

Le tableau 5.12 résume la variation de la masse des films en question. Les résultats obtenus montrent qu'au bout de 7 jours la perte de masse est de 6,35 % et 6,92 % pour F_4 et F'_4 , respectivement. Une légère régression est observée à 14 et 21 jours qui serait attribuée à la diffusion de la matière grasse exsudée à la surface du fromage. Cette hypothèse serait vérifiée

en analysant les films par la spectroscopie IRTF où l'apparition d'une bande carbonyle confirmerait cette diffusion de la matière grasse dans les films.

Tableau 5.12 : % de perte de masse des films F₄ et F'₄
au contact des portions de fromage

		% de la perte de masse		
Temps (j)		7	14	21
F				
F ₄		6.35	5.32	5.37
F' ₄		6.92	6.58	5.93

5.4.2- Etude de la migration par la spectroscopie IRTF appliquée aux films

L'étude des spectres IRTF des films F₄ et F'₄ mis au contact des portions du fromage (Cheddar) a permis d'observer les modifications suivantes :

- Diminution de certaines bandes d'absorption, notamment, celles qui correspondent à OH phénolique sortant à 3640 cm⁻¹ et C-H aromatique à 860 cm⁻¹ dans le cas des films F₄ au contact du fromage au bout de la 1^{ère} et 2^{ème} semaines.
- L'augmentation des bandes en question au bout de la 3^{ème} semaine. Ceci est dû à la matière grasse du fromage qui s'est déposée en quantité non négligeable à la surface du film et qui aurait diffusé à son tour dans le film ce qui a provoqué la migration du BHT.

La matière grasse ayant diffusée dans les films est difficilement éliminée à partir des films.

- Augmentation de la bande carbonyle C=O à 1740 cm⁻¹ suite à la diffusion de la matière grasse dans les films comme il a été prévu précédemment (dans le cas de la variation de masse).

A titre d'exemple les figures 5.30 à 5.33 illustrent les observations citées précédemment.

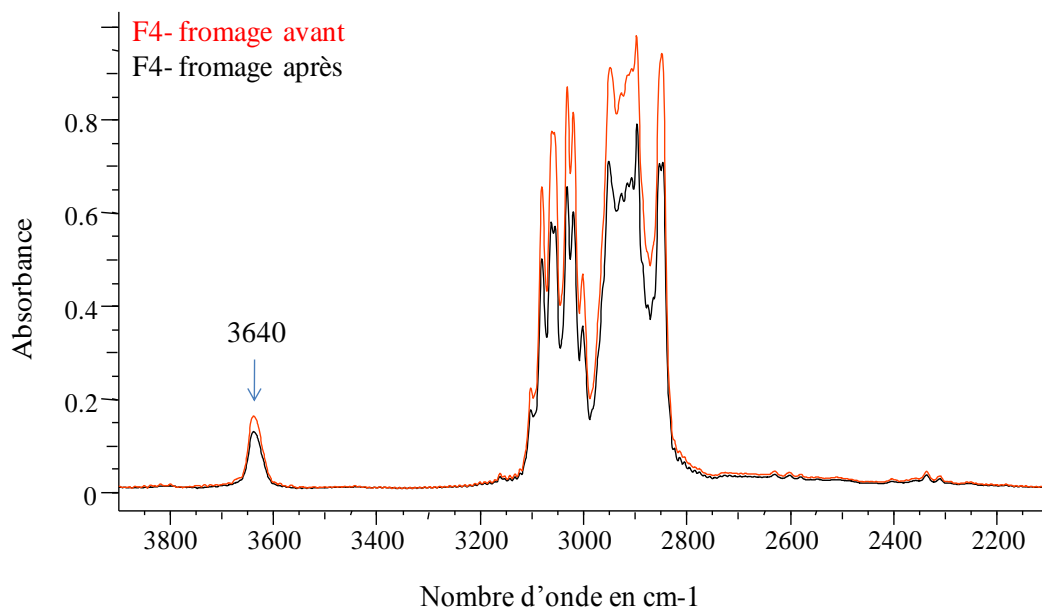


Figure 5.30. Spectres IRTF des films F_4 au contact du fromage pendant une semaine dans la zone $[2200 - 3800] \text{ cm}^{-1}$.

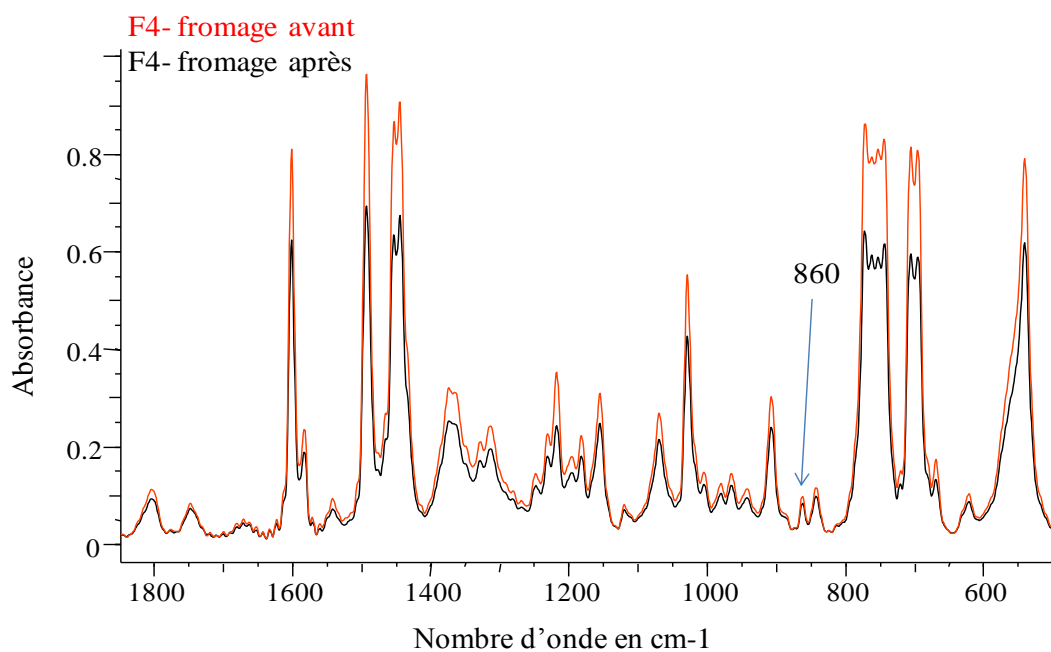


Figure 5.31. Spectres IRTF des films F_4 au contact du fromage pendant une semaine dans la zone $[600 - 1800] \text{ cm}^{-1}$.

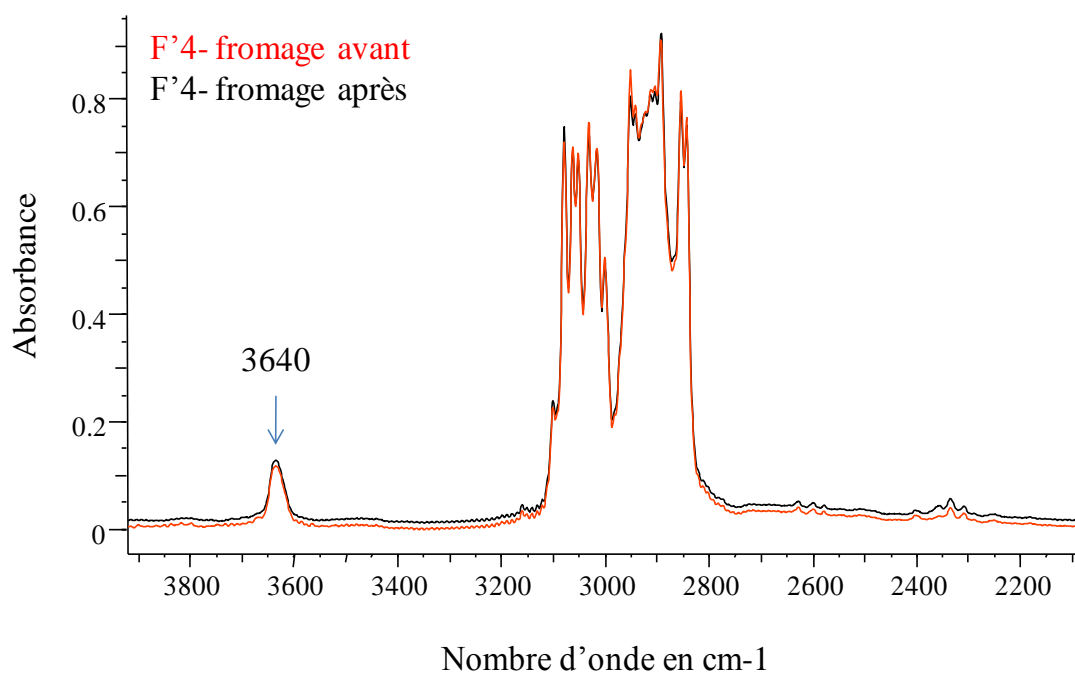


Figure 5.32. Spectres IRTF des films F'_4 au contact du fromage pendant une semaine dans la zone $[2200 - 3800] \text{ cm}^{-1}$.

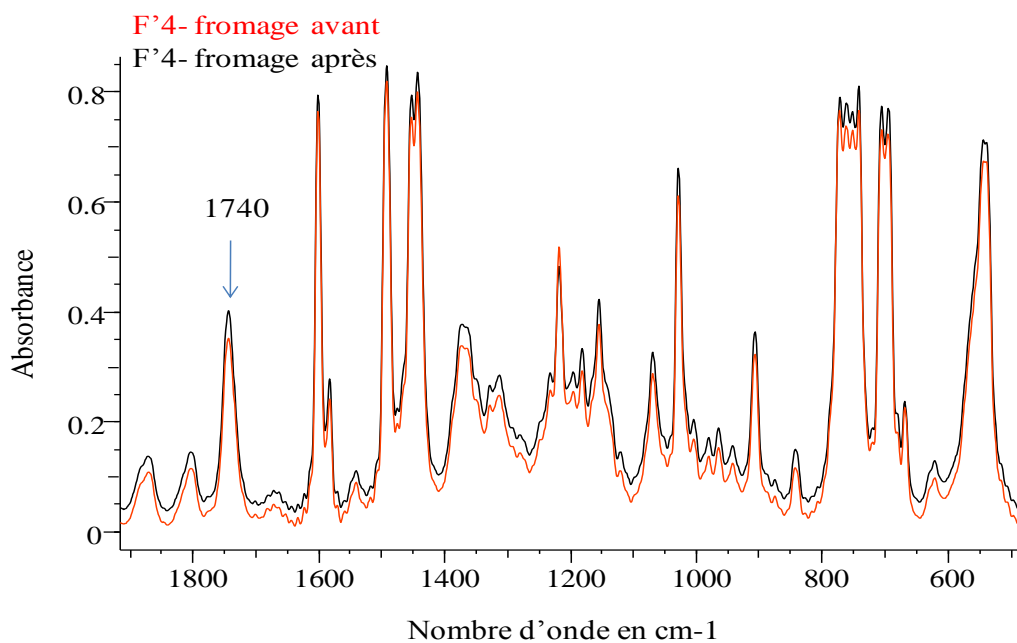


Figure 5.33. Spectres IRTF des films F'_4 au contact du fromage pendant une semaine dans la zone $[600 - 1800] \text{ cm}^{-1}$.

Par ailleurs, nous avons regroupé dans le tableau 5.13 l'évolution des bandes d'absorption caractéristiques du BHT dans les spectres du film F₄ au contact des portions de fromage après 7, 14 et 21 jours.

Tableau 5.13 : Evolution de la quantité de BHT dans les films au contact du fromage à 4°C.

	% Evolution des bandes d'absorption		
	Diminution	Diminution	augmentation
Temps (jours)	7	14	21
(3640 cm ⁻¹)	19,57	8	108
(860 cm ⁻¹)	16,62	5.4	112.36

Pour la bande 3640 cm⁻¹, les résultats obtenus montrent une diminution de 19,57 et 8 % puis une augmentation de 108 % au bout de la première, la deuxième et la troisième semaine, respectivement, ce qui traduirait une migration du BHT pendant les deux premières semaines et une diffusion importante de la matière grasse dans le film au bout de la troisième semaine. Cette diffusion aurait certainement masquée la réelle migration du BHT.

En conclusion : Dans le cas du fromage, les additifs migrent et c'est la matière grasse exsudée à la surface qui en est la cause.

La quantification de la migration n'a pu être effectuée ni par la spectroscopie dans l'UV, ni par la HPLC car l'extraction du BHT par un solvant organique comme l'hexane entrainerait la matière fromage. Ce qui rend difficile la séparation de l'additif en question.

CONCLUSION

Le travail expérimental effectué a porté sur l'étude de la migration d'un antioxydant phénolique le BHT à partir des films en PS immergés dans des liquides simulateurs d'aliments.

Des tests de migration ont été réalisés en variant la concentration de l'antioxydant dans les films (0,5%, 1%, 2,5%, 5% et 9%), la température (4°, 40° et 70°C) et la composition des liquides simulateurs d'aliments (hexane, éthanol pur et aqueux à 15, 45 et 75% et l'eau distillée).

La migration à partir des films de PS a été suivie en analysant la variation de leurs masses et les modifications de leurs spectres IRTF avant et après les essais de migrations. Ainsi, nous avons remarqué une perte de masse des films qui traduit une perte de l'additif. Cependant, dans certains cas (F₂ à 70°C au contact de l'hexane, l'éthanol pur et aqueux à 15% et l'eau distillée) nous avons noté un gain de masse du à la diffusion des liquides simulateurs dans les films que les conditions de séchage adoptées n'ont pas permis d'éliminer.

Les résultats obtenus montrent qu'à 70°C les quantités de BHT perdues sont plus importantes avec les films F₄ et F₅ dans l'hexane que dans les simulants aqueux, ceci serait lié à la bonne solubilité du BHT dans l'hexane.

A 40°C, nous avons noté un faible écart entre les quantités de BHT perdues dans les simulants à forte fraction aqueuse. Par contre, dans l'éthanol pur la perte de masse est plus importante.

A 4°C, nous avons obtenu les taux de perte masse les plus faibles par rapport à 40° et 70°C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur la migration.

Les modifications des spectres enregistrés avant et après les essais de migration ont été observées par rapport à la bande caractéristique de l'additif à 3640 cm⁻¹ correspondant au groupement OH. Les résultats obtenus à 70°C ont montré que quelle que soit la concentration du BHT dans les films, l'hexane provoque une

migration assez importante de l'additif. Dans l'éthanol pur et aqueux nous avons remarqué l'existence d'anomalies liées à l'augmentation de la concentration de l'additif dans les films, qui aurait du créer en principe un fort gradient de concentration qui aurait accéléré la migration. Cependant, nos résultats n'obéissent pas à cette règle. La spectroscopie IRTF nous a permis de déterminer l'origine de ces irrégularités liées à la diffusion de l'éthanol identifié par le développement de la bande à 3595 cm^{-1} due au groupement OH. La technique en question nous a permis aussi de distinguer dans les films la présence d'une quantité résiduelle de chloroforme ayant servi à leur préparation et qui n'a pas été éliminé au cours de leur séchage avant les essais de migration. Ces traces de solvant variant d'un film à un autre ont perturbé et masqué l'effet de la nature du milieu simulateur, la température ainsi que la concentration de l'additif sur la migration du BHT ; chose qui a été observée dans les liquides analysés par la spectroscopie UV à 276 nm. Cette dernière technique nous a permis de montrer que le polymère utilisé contenait initialement des composés de nature inconnue absorbant à 276 nm et d'estimer la migration globale,

A titre d'exemple, les taux de migration avec les films les films F₃ sont classés comme suit: ED < Ethanol aq à 15% < Ethanol aq à 45% < Ethanol pur < Ethanol aq à 75%.

Dans le cas du fromage, les additifs migrent et c'est la matière grasse exsudée à la surface qui en est la cause.

La quantification de la migration n'a pu être effectuée ni par la spectroscopie dans l'UV, ni par la HPLC car l'extraction du BHT par un solvant organique comme l'hexane entraînerait la matière fromage. Ce qui rend difficile la séparation de l'additif en question avec les conditions chromatographiques adoptées.

APPENDICE A

LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATION

PS	: Polystyrène
BHT	: Butylhydroxytoluène
IRGANOX 1010	: Pentaerythritol tétrakis[3-(3,5-di-tert-butyl,4-hydroxyphényl) propionate]
CEE	: Communauté Economique Européenne
ISO	: International Standard Organisation
UV	: Ultra violet
IRTF	: Infrarouge à transformée de Fourier
HPLC	: Chromatographie liquide haute performance
%	: Pourcentage
Abs	: Absorbance
C (g/l)	: Concentration en gramme par litre
mg	: Milligramme
Kg	: Kilogramme
dm	: Décimètre
mn	: Minute
h	: Heure
t	: Temps
T	: Température
°C	: Degré Celsius
R	: Réalisé
NR	: Non réalisé
Thé	: Théorique
Exp	: Expérimentale

APPENDICE B

COURBES D'ÉTALONNAGE DU BHT DANS LES MILIEUX LIQUIDES SIMULATEURS PAR UV

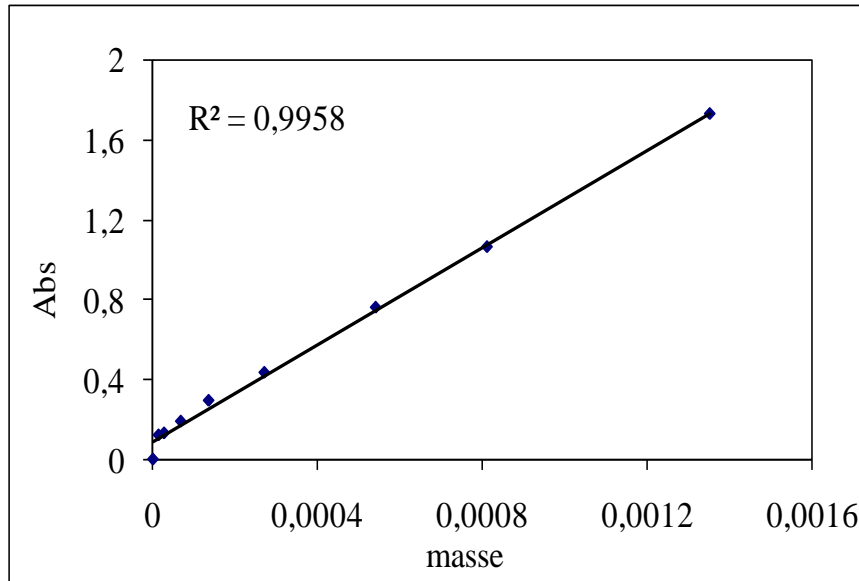


Figure B.1. Courbe d'étalonnage du BHT dans l'eau distillée.

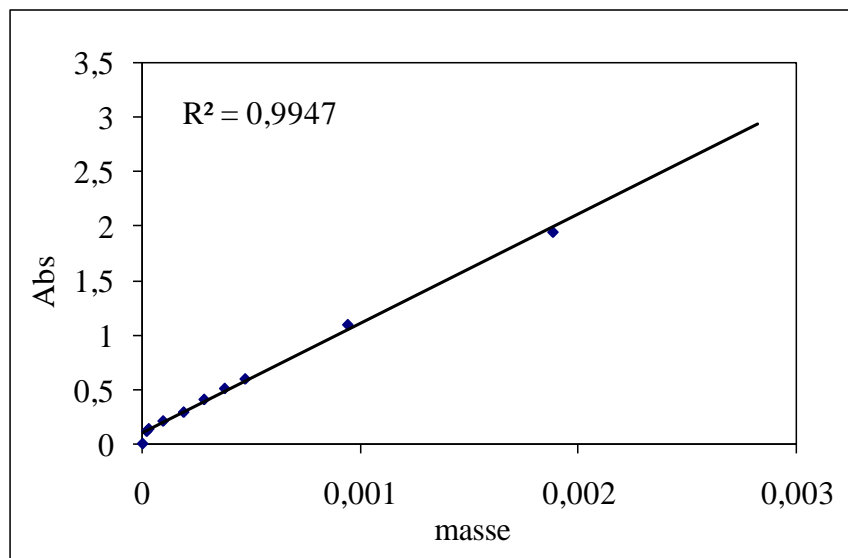


Figure B.2. Courbe d'étalonnage du BHT dans l'éthanol aqueux à 15%.

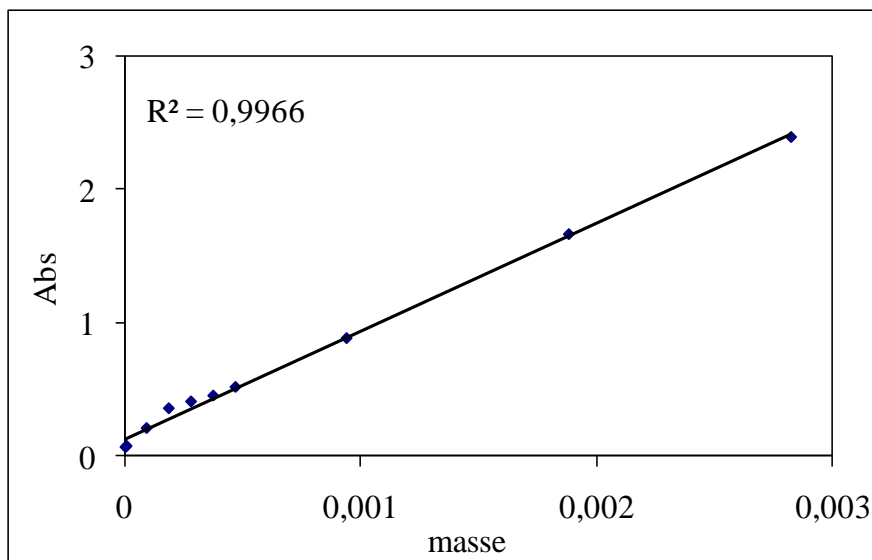


Figure B.3. Courbe d'étalonnage du BHT dans l'éthanol aqueux à 45%.

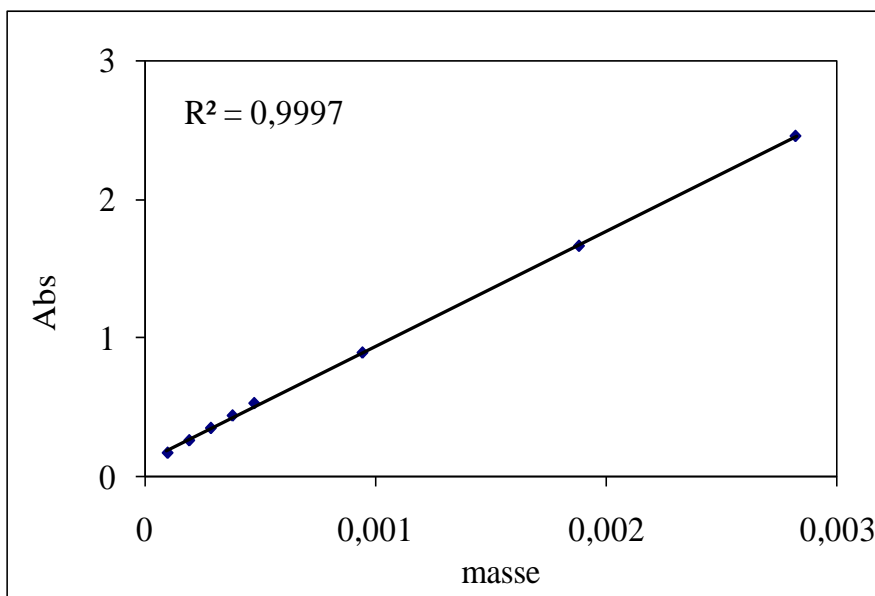


Figure B.4. Courbe d'étalonnage du BHT dans l'éthanol aqueux à 75%.

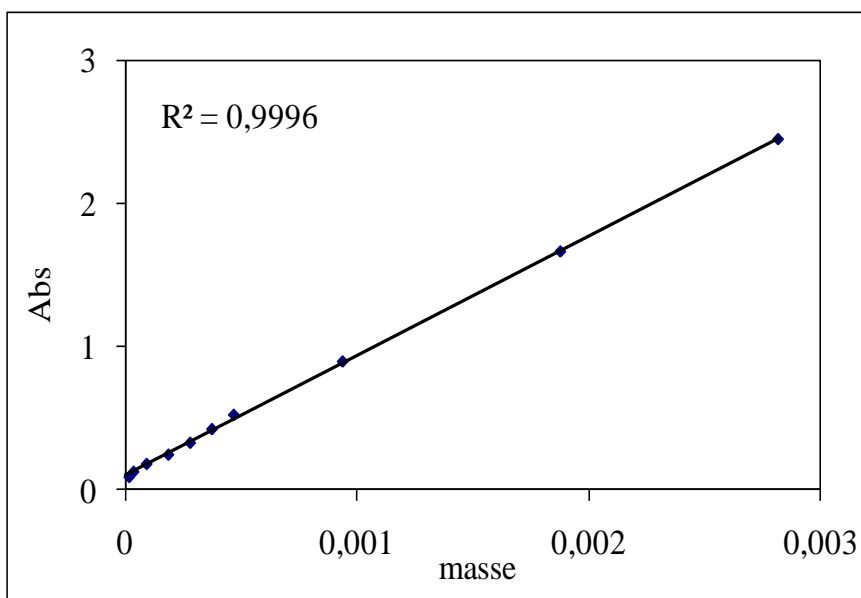


Figure B.5. Courbe d'étalonnage du BHT dans l'éthanol pur.

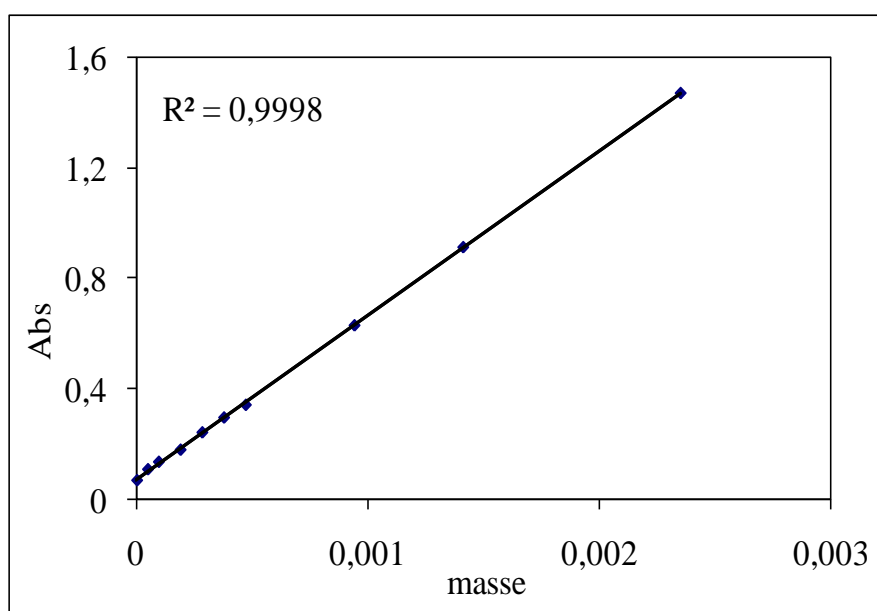


Figure B.6. Courbe d'étalonnage du BHT dans l'hexane.

APPENDICE C

COURBES D'ETALONNAGE DU BHT DANS LE METHANOL PAR HPLC

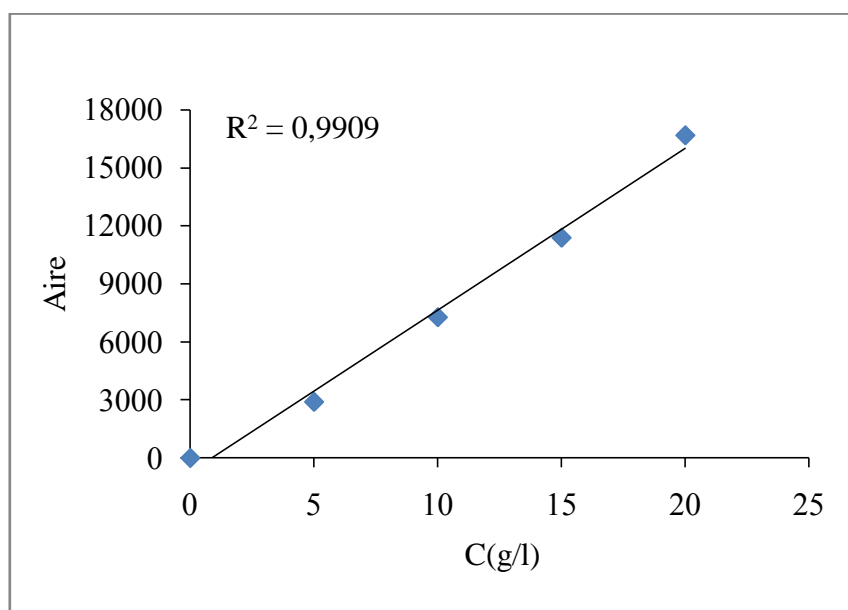


Figure C.1. Courbe d'étalonnage du BHT dans le méthanol (détection à 276 nm, pic à $t_r = 2,90$ mn).

APPENDICE D

VARIATION DU % DE MIGRATION DU BHT PAR LA SPECTROSCOPIE IRTF

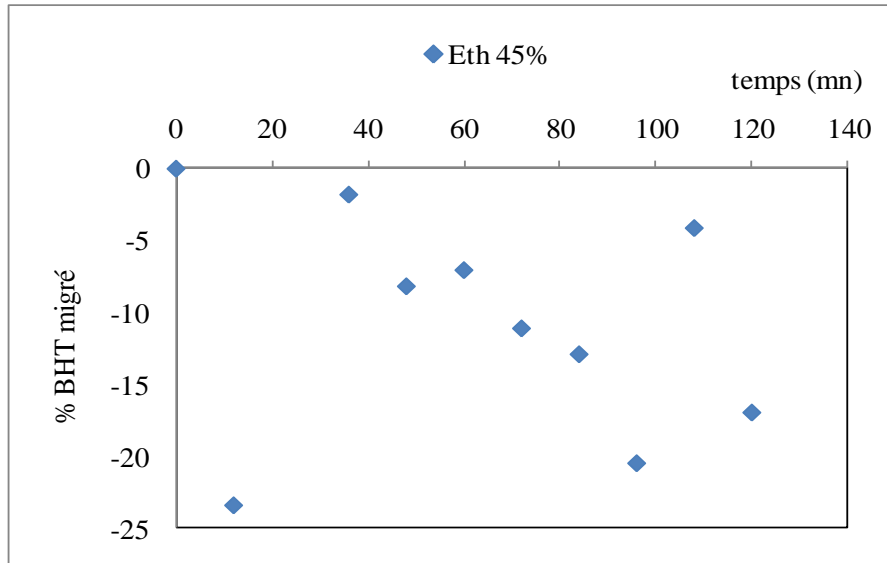


Figure D.1. Variation du % de migration du BHT dans l'éthanol aqueux à 45% au contact du film F₅ pendant deux heures à 70°C.

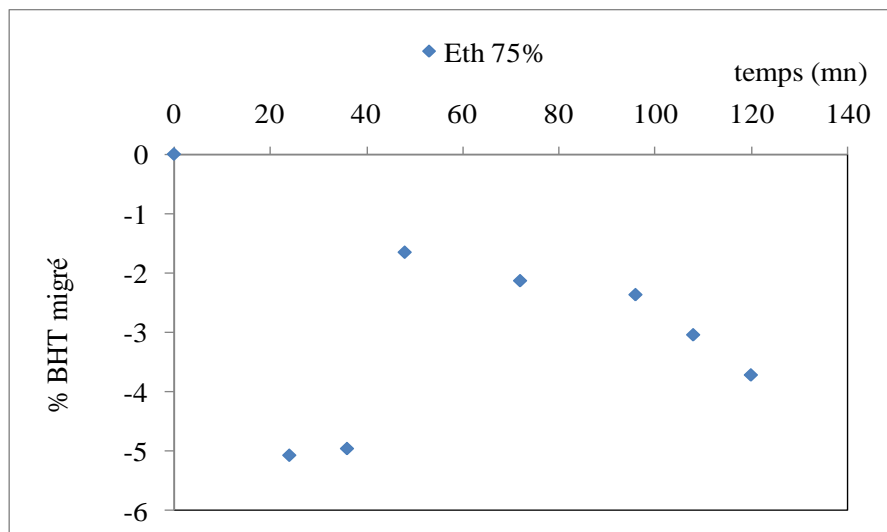


Figure D.2. Variation du % de migration du BHT dans l'éthanol aqueux à 75% au contact du film F₄ pendant deux heures à 70°C.

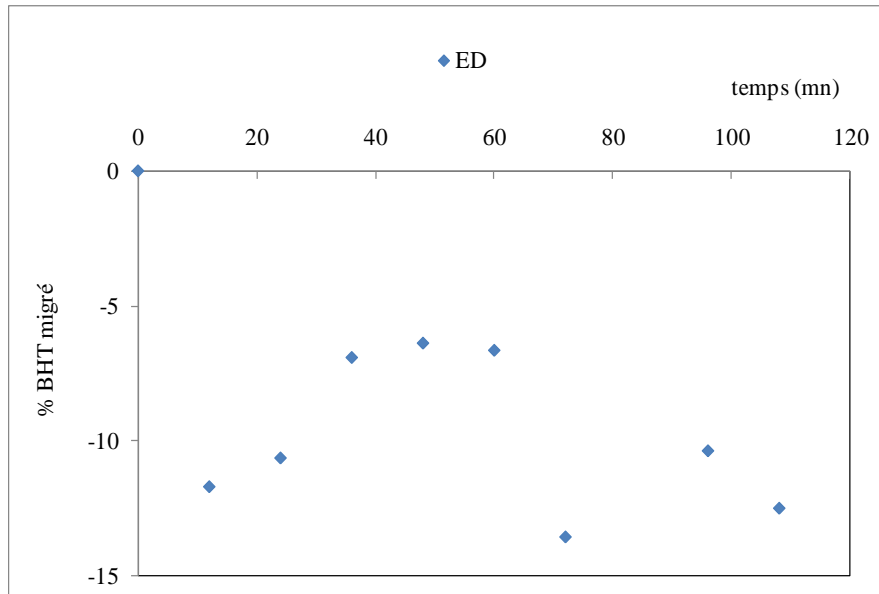


Figure D.3. Variation du % de migration du BHT dans l'eau distillée au contact du film F₂ pendant deux heures à 70°C.

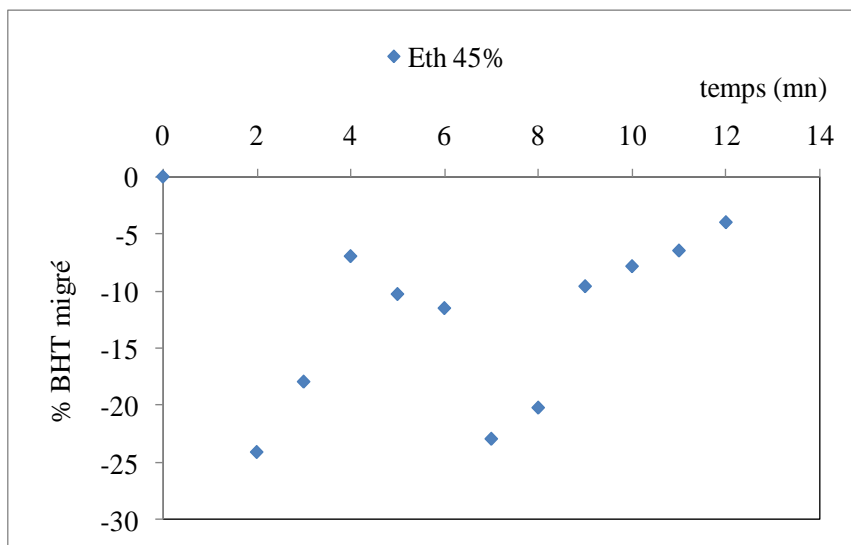


Figure D.4. Variation du % de migration du BHT dans l'éthanol aqueux à 45% au contact du film F₃ pendant dix jours à 40°C.

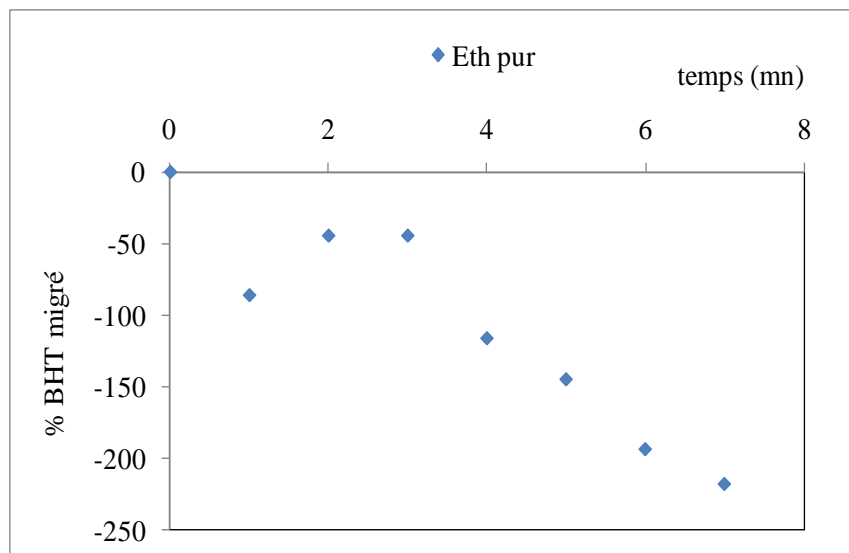


Figure D.5. Variation du % de migration du BHT dans l'éthanol pur au contact du film F₅ pendant dix jours à 40 °C.

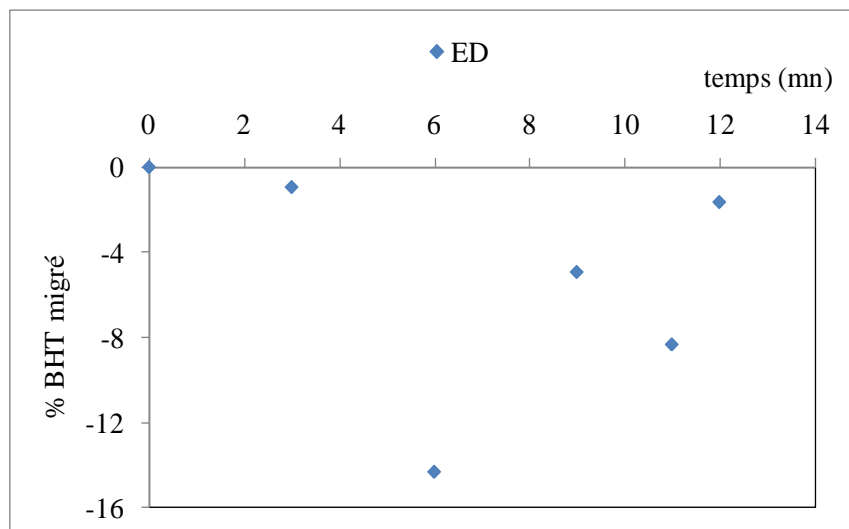


Figure D.6. Variation du % de migration du BHT dans l'eau distillée au contact du film F₂ pendant dix jours à 40 °C.

APPENDICE E

SPECTRES IRTF DES FILMS AVANT LES ESSAIS DE MIGRATION AU CONTACT DE QUELQUES LIQUIDES SIMULATEURS

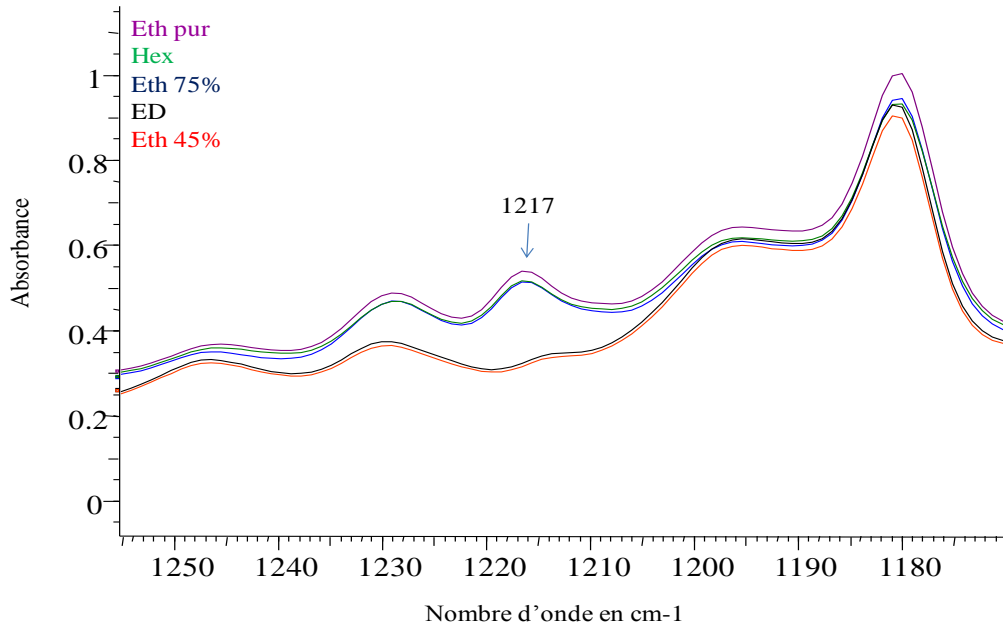


Figure E.1. Spectres IRTF des films F₂ avant les essais de migration au contact de quelques liquides simulateurs à 70°C.

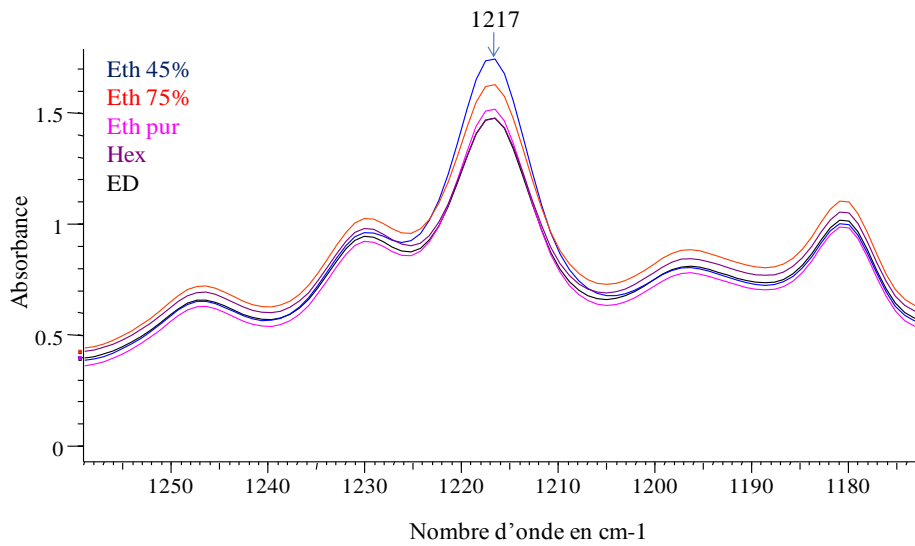


Figure E.2. Spectres IRTF des films F₄ avant les essais de migration au contact de quelques liquides simulateurs à 70°C.

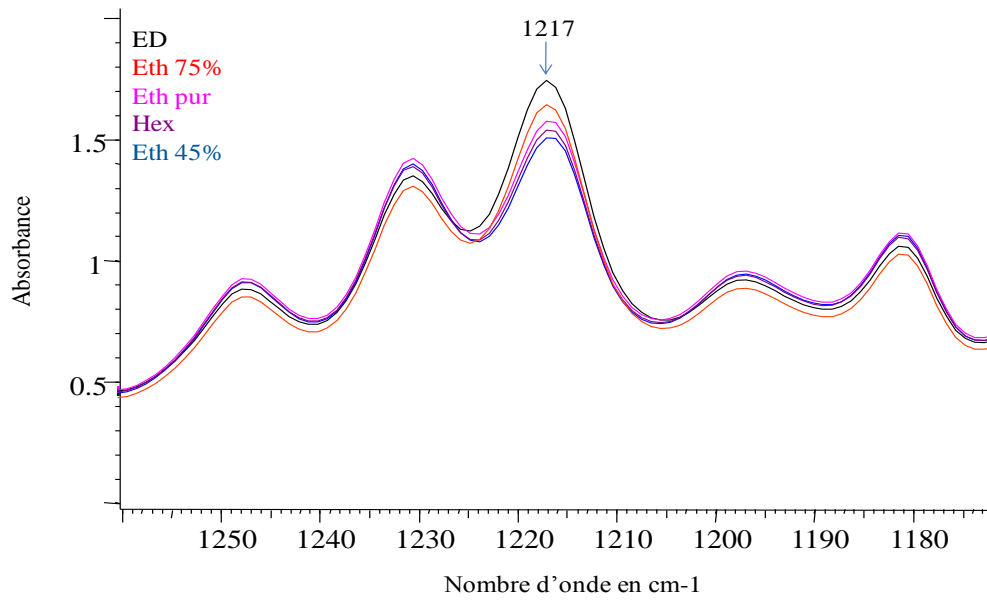


Figure E.3. Spectres IRTF des films F_5 avant les essais de migration au contact de quelques liquides simulateurs à 70°C.

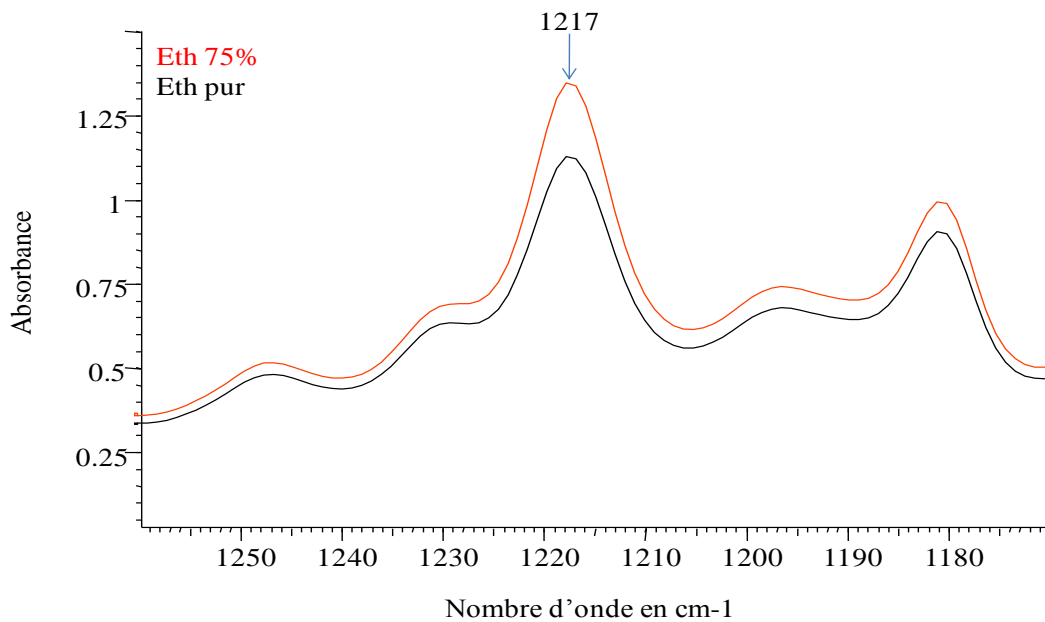


Figure E.4. Spectres IRTF des films F_3 avant les essais de migration au contact de l'éthanol aqueux à 75% et l'éthanol pur à 40°C.

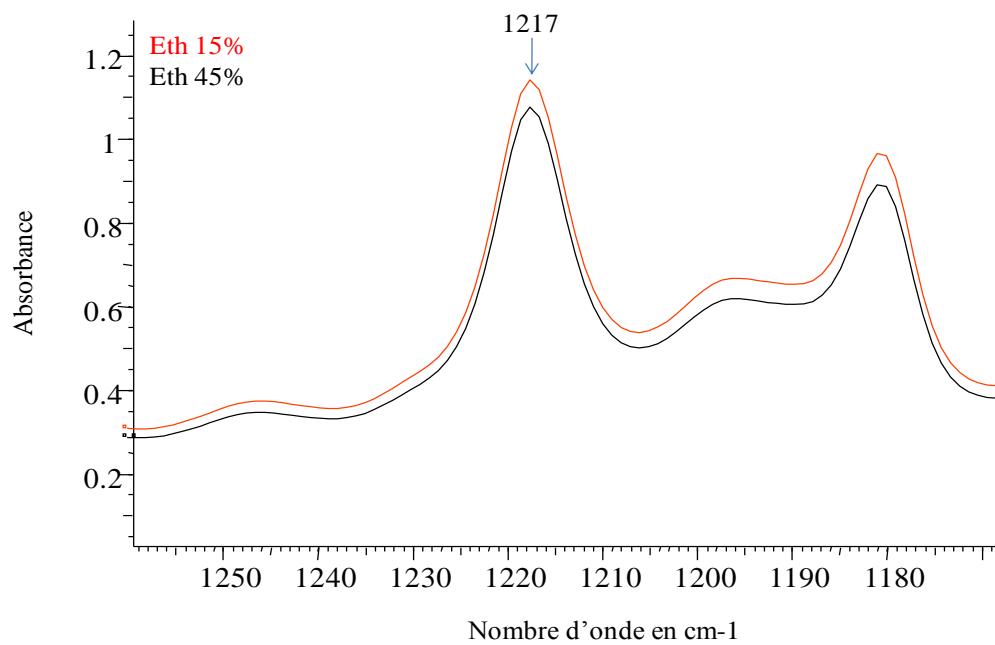


Figure E.5. Spectres IRTF des films F₁ avant les essais de migration au contact de l'éthanol aqueux à 15% et 45% à 40°C.

REFERENCES

1. Chagnon, M.C., "Evaluation et gestion des risques, Exemple des matériaux d'emballage à contact alimentaire", Lettre Scientifique IFN (Institut Français pour la nutrition), n° 145, (Juin 2010), 1-8.
2. Bureau, G., "La neutralité des emballages alimentaires: Les évolutions réglementaires", Ind. Alim. Agr, n° 4, (Avril 1996), 185 – 188.
3. Saint-Gemain, J.P., "Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement", Collection Electra, Dopée 85, Paris, (1993), 556 p.
4. Karthausser, R., "Compt-rendu de la 2^{ème} journée de Forum Scientifique Traitant des besoins de recherche sur les emballages alimentaires", Pôle Technologique Agro-alimentaire asbl, n°8, IRNA de Reims, (Mai 2006), 23 p.
5. Lox, F., Pascat, B., Qualité des emballages: Migration, "L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation", 2^{ème} édition, Edition Technique & Documentation – Lavoisier, Paris, (1998), 1000 p.
6. Riquet, A.M., "Emballages alimentaires et sécurité du consommateur", Unité de recherches sur la sécurité et la qualité des aliments emballés, INRA, (Mars 1998), 1 – 4.
7. Champs, F., "Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé", Technique de l'ingénieur, AM 3840, (1999), 2 – 9.
8. Marcel, H., "Fonction emballage", Techniques de l'ingénieur, AG 6000, (2002), 3 – 14.
9. Gouffi, M., " L'emballage, Variable du Marketing-Mix", Robson, N.C., Editions Techniques de l'entreprise, Alger, (1995), 173 p.
10. Pothet, J.P., "Emballage et environnement", Technique de l'ingénieur, A 9730, (1998), 3 - 12.
11. Canus, P., "Contrôle qualité des emballages", Ind. Alim. Agr, n°4, (Avril 1996), 203 - 205.
12. Reyne, M., "Les plastiques dans l'emballage", édition Hermès, Paris, (1991), 189 p.
13. Kazazian, T., "Le cycle de l'emballage, le conditionnement de qualité environnement", Masson, Collection Ingénierie de l'environnement, Paris, (1995), 172 p.

14. Boyle, S.H., Horn, J., Przybylski, M., "Plastics in packaging", CE 435, (April 2001).
15. Fontanille, M., Gnanou, Y., "Chimie et physico-chimie des polymères", Editions Dunod, Paris, (2002), 586 p.
16. Ryne, M., "Emballages plastiques", Techniques de l'ingénieur, A 9780, (1993), 2 - 21.
17. Duthoit, M., Gratiot, R.J., "L'industrie de l'emballage plastique", La plasturgie, SESSI, n°64, (Mai 1996).
18. Duval, C., "Matières plastiques et environnement", Edition Dunod, Collection Techniques et Ingénierie, (2004), 310 p.
19. Martini, M.C., Seiller, M., "Actifs et Additifs en cosmétologie", 3^{ème} édition, Edition Techniques & Documentation - Lavoisier, Paris, (2006), 1051 p.
20. Carette, L., "Adjuvant des plastiques", Techniques de l'ingénieur, V. A3232, (1996).
21. Lefaut, R., "Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire", Edition de la compagnie Française, Paris, (1972), 540 p.
22. Multon, J.L., "Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires", 3^{ème} édition, Editions Techniques & Documentation – Lavoisier, Paris, (2002), 746 p.
23. Wolff, J.P., "Manuel des corps gras", Tome 2, Karleskind, A., Techniques & Documentation – Lavoisier, Paris, (1992), 787 p.
24. Carette, L., "Antistatiques – Lubrifiants – Antichocs", Techniques de l'ingénieur, A 3236, (1993), 2 – 7.
25. Barran, B., "Polystyrène, polymérisation en continu", Techniques de l'ingénieur, J 6550, (1984), 1 – 5.
26. Heim, P., Linarés, O., Hym, L., "Polystyrène et copolymères de styrène", Techniques de l'ingénieur, AM 3340, (2002), 2 – 8.
27. Bost, J., "Matières plastiques, chimie et applications", 2^{ème} édition, Technique & Documentation – Lavoisier, Paris, (1985), 456 p.
28. Demogeot, A., "Polystyrène", Techniques de l'ingénieur, J 6551, (1993), 1 – 5.
29. Béghin, B., "Polystyrène expansé", Techniques de l'ingénieur, A 3341, (2008), 2 – 12.
30. Corbet, C., "Matières plastiques, matériaux et outillages de mise en forme", Edition Casteilla, Paris, (2001), 160 p.

31. Piringer, O.G., Baner, A.L., " Plastic packaging, Materials for food", Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
32. Soto - Cantu, C.N., Graciano - Verdugo, A.Z., "Release of Butylated Hydroxytoluene from an active film packaging to Asadero Cheese and its effect on oxidation and odor stability", Journal of Dairy Science, V. 91, n° 1, (2008), 11 – 19.
33. BHT from Merisol Antioxydants, Bureau Veritas Certification, ISO 9001 RCMS* , (January 2008).
34. 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol (BHT), SIDS Initial Assessment Report For SIAM 14, Paris, (26 – 28 March 2002), 1-8.
35. Note d'information n° 2003 – 27, Direction générale de la concurrence de la consommation et de la répression des fraudes, Ministère de l'Economie des Finances et de l'Industrie, Paris, (24 Mars 2003), 1 – 15.
36. Van Aardt, M., "Controlled Release of Antioxidants Via Biodegradable Polymer Films into Milk and Dry Milk Products", Food Science and Technology, Blacksburg, (November 21, 2003), 173 p.
37. Phénols et composés phénoliques, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, 104. Aide-Mémoire des produits chimiques.
38. Soubra, L., "Evaluations Scientifiques des risques toxiques lies à certaines substances chimiques (additifs alimentaires) et contaminants (mycotoxines)", Thèse de doctorat, l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), (22, Février 2008), 224 p.
39. Thallinger, N., "Directive alimentaire", Fiche Technique Emballage, Fiche n° 26, CNRT Emballage - Conditionnement, (Janvier 2005), 1 - 2.
40. Feigenbaum, A., Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, "L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation", 2^{ème} édition, Edition Technique & Documentation – Lavoisier, Paris, (1998), 1000 p.
41. Camus, P., "Inertie des matériaux au contact des produits alimentaires", Ind. Alim. Agr, n° 4, (Avil 1996), 191 – 194.
42. Vitrac, O., Joly, C., "Bases physicochimiques pour l'évaluation de la conformité des matériaux au contact des aliments", Article 2, Version 2.Doc, (Juillet 2007), 71 p.
43. Directive 89/109/CEE, Journal officiel français n° L 040 du 11/02/1989 p 38 – 44.

44. "Rapport sur les listes positives de substances entrant dans la composition des matériaux au contact de l'eau destinée à la consommation humaine", Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA), (Septembre 2007), 29 p.
45. Directive 1999/91/CE, matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Journal officiel français n° L 310 du 04/12/1999, p 41 –55.
46. Directive 2002/72/CE de la Commission du 6 août 2002 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Journal officiel français n° L 220 du 15/08/2002, p 18 - 58.
47. Directive 2008/39/CE, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Journal officiel français n° L 63 du 07/03/2008, p 06 – 13.
48. Directive 82/711/CEE, 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. Journal officiel français n° L 297 du 23/10/1982, p 26.
49. Directive 2007/19/CE de la Commission du 30 mars 2007 portant modification de la directive 2002/72/CE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires et de la directive 85/572/CEE du Conseil fixant la liste des simulants à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Journal officiel français n° L 91 du 31/03/2007, p 17 – 36.
50. Alimentarité: Intégrez l'expertise SGS Multilab, SGS (Société Générale de Surveillance), n° 2, (avril 2004), p 1 - 4.
51. Directive 85/572/CEE du conseil du 19 décembre 1985 fixant la liste des simulants à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Journal officiel français n° L 372 du 31/12/1985, p 14 – 21.
52. Directive 97/48/CE, 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. Journal officiel n° L 222 du 12/08/1997, p 10 – 15.

53. Widén, H., Leufvén, A., Nielsen, T., "Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier", *Food Additives and Contaminants*, V.21, n° 10, (October 2004), 993-1006.
54. O'Brien, A., Goodson, A., Cooper, I., " Polymer additive migration to foods – a direct comparison of experimental data and values calculated from migration models for high density polyethylene (HDPE)", *Food Additives and Contaminants*, V.16, n° 9, (1999), 367-380.
55. Maragou, N.C., Marki, A., Lampi, E.N., "Migration of bisphenol A from polycarbonate baby bottles under real use conditions", *Food Additives and Contaminants*, (2007), 1-11.
56. Piergiovanni, L., Fava, P., Schiraldi, A., "Study of diffusion through LDPE film of Di n buthyl phtalate", *Food Additives and Contaminants*, V.16, n° 08, (1999), 353-359.
57. Vitrac, O., Challe, B., Leblanc, J.C., "Contamination of packaged food by substances migrating from a direct-contact plastic layer: Assessment using a generic quantitative household scale methodology", *Food Additives and Contaminants*, V.24, n° 01, (January 2007), 75-94.
58. Till, D.E., Ehntholt, D.J., Sidman, K.R., "Migration of BHT and Irganox 1010 from low density polyethylene (LDPE) to foods and food simulating liquids", *Food Chem Toxicol*, (April 1987), 17-26.
59. Pennarun, P.Y., " Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles", thèse de doctorat, Université de Reims Champagne – Ardenne, (2001).
60. Kontominas, M.G., Goulas, A.E., Badeka, A.V., "Migration and sensory properties of plastic-based nets used as food-contacting materials under ambient and high temperature heating conditions" *Food Additives and Contaminants*, V.23, n° 06, (June 2006), 634-641.
61. Brandsch, J., Mercea, P., Ruter, M., "Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging", *Food Additives and Contaminants*, V.19, Supplement, (2002), 29-41.
62. Zerarka .T.C, méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques, OPU, Alger 1994.

63. Dopico-Garcia, M.S., Lopez-Vilarino, J.M., Gonzalez-Rodriguez, M.V., "Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants", *Journal of Chromatography A*, V.1018, (2003), 53-62.
64. Socrates, G., "Infrared characteristic group frequencies", (John Wiley & Sons, New York 1980), chap.166p.
65. Bio-red laboratories., IR Search Master 6.0, saddler suit version 1.0, copyright (1998-1999).
66. Sammona, C., Yarwooda, J., Everall, N., "A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols", *Polymer*, V.41, (2000), 2521-2534.
67. Tonge, M.P., Gilbert, R.G., "Testing free volume theory for penetrant diffusion in rubbery polymers", *Polymer*, V.42, (2001), 1393-1405.
68. Vergnaud, M., "Liquid transport processes in polymeric materials: modelling and industrial applications", Prentice-Hall, Englewood cliffs, New Jersey, (1991), 362 p.
69. Choi, J.O., Jitsunari, F., Asakawa, F., "Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food simulants", *Food Additives and Contaminants*, V.22, n° 07, (July 2005), 693-699.
70. Belhaneche-Bensemra, N., Zeddami, C., Ouahmed, S., "Study of the migration of additives from plasticized PVC", *Macromolecules, Symposia*, V.180, n° 01, (2002), 191-202.
71. Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., "FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride)", *European Polymer Journal*, V.41, n° 04, (2005), 707-714.
72. Boussoum, M.O., Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., "Interactions between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food simulants", *Polymer Degradation and Stability*, V.91, (2006), 579-584.
73. Heirlings, L., Siro, I., Devlieghere, F., "Influence of polymer matrix and adsorption onto silica materials on the migration of α -tocopherol into 95% ethanol from active packaging", *Food Additives and Contaminants*, V.21, n° 11, (December 2004), 1125-1136.
74. Crank, J., "Mathematics of Diffusion", second ed, Oxford Science Press, Oxford, (1975), 414p.

75. National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review Compiled by OMRI for the USDA National Organic Program, Butylated Hydroxytoluene (BHT) Crops, (2002), 1-12.