

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

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

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA



كلية الهندسة  
معهد الكيمياء الصناعية

FACULTE DES SCIENCES DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

OPTION: PTEPE

Étude de la migration d'un antioxydant le  
2,6-ditertiobutyl 4-méthyl phénol à partir d'un  
biopolymère PLA au contact de deux liquides  
simulateurs d'aliments gras

Réalisé par:  
MOHAMMEDI SOUMYA

Encadré par :  
Dr C.ZEDDAM

Devant le jury composé de :

Dr. Bouzid Bachir

Président de jury.

Dr. Ghernaout Djamel

Examineur.

Dr. Chanane Kamel

Examineur.

PROMOTION: 2013

Nom du document : page de garde  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dotm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 04/11/2013 09:21:00  
N° de révision : 5  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:56:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 21 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:59:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 1  
Nombre de mots : 162 (approx.)  
Nombre de caractères : 892 (approx.)

## ***Remerciement***

*Le remerciement infini avant tous est à Allah le tout puissant qui m'a comblé des bienfaits de l'islam et de la science.*

*Tout d'abord, mes sincères remerciements sont adressés à ma promotrice de mémoire Madame C. ZEDDAM, pour son aide précieuse, ses encouragements, sa patience et son soutien favorable pour l'aboutissement de ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres de jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de mémoire.*

*Sans oublier de remercier vivement tous les enseignants et les enseignantes de pavillon de CHIMIE INDUSTRIEL, et spécialement les enseignants de PTEPE.*

*Un grand merci à l'ensemble du personnel du laboratoire de microbiologies qui m'ont apporté beaucoup d'aides et qui m'ont soutenu tout le long de la réalisation de ce travail.*

Nom du document : remercement  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 12/10/2013 19:34:00  
N° de révision : 11  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:40:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 45 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:57:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 1  
Nombre de mots : 122 (approx.)  
Nombre de caractères : 671 (approx.)

# Dédicace

A Mes Très Chers Parents

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

Qu'Allah le tout puissant vous garde et vous procure santé, bonheur et longue vie.

A mes Très Chers Frères Hichem, Rafik et Rahim

Qu'Allah vous protège et vous prête bonne santé et longue vie.

A tous mes oncles et tantes

En témoignage de mon respect et de mon amour.

A mon grand père et ma grande mère

Qu'Allah vous protège.

A mes cousins et cousines

Merci pour votre soutien.

A tous mes amis en particulier Manel.

Merci pour ton amour, ton amitié.

Que Dieu vous protège et vous procure joie et bonheur et que notre amitié reste à jamais.

A tous ceux qui ont une relation de proche ou de loin avec la réalisation du présent rapport.

Je dédie ce mémoire.

Nom du document : dédicace  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 12/10/2013 19:30:00  
N° de révision : 9  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:43:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 10 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:55:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 1  
Nombre de mots : 143 (approx.)  
Nombre de caractères : 790 (approx.)

## **Introduction générale**

L'emballage, souvent considéré comme élément accessoire, voire annexe au produit, est devenu un facteur essentiel pour la conservation, la distribution, la promotion et la vente du produit.

L'industrie du conditionnement alimentaire et pharmaceutique est amenée à utiliser des matériaux variés aussi bien dans leur nombre que dans leur composition. Cependant, l'emballage doit être inerte vis à vis du contenu dans le sens où il doit éviter les transferts réciproques entre contenu-contenant et donc une pollution de l'aliment. Le transfert des constituants de l'emballage résume en fait La migration globale et la migration spécifique [1].

La mise en évidence de ces problèmes d'interactions et migration nécessite des essais dans des conditions variées [2-4]. A titre d'exemple dans le cas des médicaments ces essais entrent dans le cadre des études de stabilité à l'issue desquelles, on définit la durée de conservation.

Sur le plan écologique, les emballages sous toutes leurs formes (papier, carton, verre, bois, métallique et plastiques) est encombrant pour l'environnement. Il rentre donc dans la chaîne des déchets solides qu'il faut éliminer. Aussi, des procédés de recyclage sont envisagés. Néanmoins, dans le domaine alimentaire le risque de contamination serait accentué dans le cas où le matériau plastique à été utilisé comme contenant des pesticides.

L'idéal serait de développer un matériau plastique biodégradable pour vivre dans un environnement propre. A cet effet, le polyacide lactique PLA s'avère un matériau alternatif. C'est la raison pour laquelle nous l'avons choisi comme matrice dans notre étude du phénomène d'interactions contenant- contenu. Des films en PLA contenant 1% d'antioxydant le BHT (2,6-ditertiobutyl 4-méthyl phénol) ont été préparés dans le laboratoire. Des tests de migration de l'additif (le BHT) ont été réalisés par immersion des films dans deux solvants organiques (éthanol et l'hexane) simulateurs d'aliments gras à quatre températures (4°C, 24°C, 40°C et 70°C).

Les spectroscopies UV-Visible et IRTF et la chromatographie liquide HPLC ont été utilisées pour mettre en évidence la migration de l'antioxydant. Les résultats obtenus seront comparés afin de voir si la spectroscopie IRTF appliquée aux films avant et après les essais de migration pourrait être proposée comme méthode adéquate pour l'étude du phénomène de migration des additifs des plastiques dans les aliments ou leurs simulants.

Nom du document : Introduction générale  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dotm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 03/11/2013 23:41:00  
N° de révision : 3  
Dernier enregistr. le : 10/11/2013 17:29:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 5 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:55:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 2  
Nombre de mots : 382 (approx.)  
Nombre de caractères : 2 104 (approx.)

### ملخص

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

**الكلمات المفاتيحية :** PLA ، المضاد للأوكسدة BHT ، الهجرة .

### Résumé:

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

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

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

### Abstract

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

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

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

Nom du document : résumer  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dotm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : chafia  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 28/10/2013 00:26:00  
N° de révision : 9  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:44:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition :83 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:57:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 1  
Nombre de mots : 350 (approx.)  
Nombre de caractères : 1 925 (approx.)

## Table de matière

Introduction.....	1
Chapitre I : Généralités sur la matière plastique	
I.1 Définition de la matière plastique.....	3
I.2 Les polymères et les plastiques.....	3
I.3 Les principaux matériaux utilisés dans l’emballage alimentaires.....	4
I.3.1 Polyéthylène basse densité (PEBD).....	4
I.3.2 Polyéthylène haute densité (PEHD).....	5
I.3.3 Polypropylène (PP).....	6
I.3.4 Chlorure de polyvinyle (PVC).....	6
I.3.5 Polystyrènes compacts (PS).....	7
I.3.6 Polyéthylène téréphtalate (PET).....	8
I.3.7 Acide poly lactique (PLA).....	9
I.4 Les additifs d’emballage.....	10
I.4.1 Lubrifiants.....	10
I.4.2 Agents absorbeurs des rayons Ultraviolets.....	10
I.4.3 Antistatiques.....	11
I.4.4. Antioxydants.....	11
I.4.4.1 Antioxydant butylhydroxytoluène (BHT).....	11
I.5 La matière plastique dans l’emballage.....	13
I.5.1 Propriétés des matières plastiques dans la fonction emballage.....	13
I.6 La réglementation fédérale sur les emballages plastiques.....	14
I.6.1.Réglementations et lois en vigueur.....	14
I.6.2.Compatibilité aliments- emballage plastique.....	16
I.7. Étude et tests de migration.....	17
I.7. 1. Conditions d’essai : durées et températures .....	17
I.7. 2. Liquides simulateurs.....	18
Chapitre II L’ACIDE POLYLACTIQUE (PLA)	
II.1 Introduction.....	20
II.2 Source de l’acide lactique.....	20
II.3 Méthodes de synthèse du PLA.....	21

II. 3.1. Polycondensation directe de l'acide lactique.....	21
II.3.2 Polymérisation par ouverture du cycle (lactide).....	21
II.4. Dégradation hydrolytique des polymères d'acide lactique.....	23
II.5. Dégradation des résidus de l'hydrolyse chimique du PLA par des microorganismes.....	24
II.6. Fabrication des produits à base de PLA.....	25
II.7. Propriétés du PLA.....	26
II. 8. Le prix du PLA.....	27
II.9. Applications.....	27
II.9.1 Applications médicales et pharmaceutiques.....	27
II.9.2 Applications comme films/emballages.....	31
II.10. Compatibilité PLA aliments et leurs simulants.....	32
Chapitre III Partie expérimentale	
III.1. Introduction.....	34
III.2. Matériaux et techniques expérimentales.....	34
III.2.1. Produits utilisés .....	34
III.2.2 Pour les films plastiques.....	35
III.3. Mise en forme des films de PLA.....	35
III. 4. Mode opératoire des essais de migration.....	35
III. 4. 1. La cellule de migration.....	35
III.4.2. Choix des liquides simulateurs d'aliments et des conditions d'essai.....	36
III.5. Techniques expérimentales d'analyses utilisées.....	36
Chapitre IV Résultats et discussions	
IV.1 Introduction.....	39
IV.2 Caractérisation spectroscopique et chromatographique du BHT et le PLA.....	39
IV. 2.1 Caractérisation du BHT dans l'ultraviolet.....	39
IV.2. 2. Caractérisation du BHT et du PLA par la spectroscopie IRTF.....	40
IV.2. 3. Caractérisation du BHT par la HPLC.....	41
IV.3. Étude de la migration du BHT dans l'hexane et l'éthanol par gravimétrie.....	42
IV.3.1. Cas des essais réalisés dans l'éthanol à 40°C et 70°C.....	42
IV.3.2. Cas des essais réalisés dans l'hexane à 24°C, 40°C et 70°C.....	43
IV.4. Étude de la migration du BHT dans l'hexane et l'éthanol par la spectroscopie IRTF.....	44

## **Table de matière**

---

IV.4.1 Cas des essais réalisés à 4°C.....	44
IV.4.2 Cas des essais réalisés à 40°C.....	47
IV.4.3 Cas des essais réalisés à 70°C.....	49
IV.5. Étude de la migration du BHT dans l'hexane et l'éthanol par la spectroscopie UV- visible et la HPLC.....	50
IV.5.1. Migration du BHT dans l'éthanol.....	50
IV.5. 2. Migration du BHT dans l'hexane par la spectroscopie UV-visible.....	56
Conclusion générale.....	58
Références bibliographiques	
Annexes	

Nom du document : Table de matière  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 12/10/2013 20:08:00  
N° de révision : 9  
Dernier enregistr. le : 10/11/2013 17:35:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 105 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:58:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 3  
Nombre de mots : 747 (approx.)  
Nombre de caractères : 4 109 (approx.)

## Listes des figures

Figure II.1 : Stéréo-isomère de l'acide lactique.....	22
Figure II.2 : Les trois formes isométriques du lactide.....	22
Figure II.3 Spectres IRF des films en PLA non dégradé et dégradés par hydrolyse biologique et chimique.....	24
Figure II.4 Processus de soufflage .....	26
Figure II.5 Accessoire de chirurgie orthopédique ( <b>Clou Expert pour tibia</b> ).....	28
Figure II .6 Stent bioresorbable .....	30
Figure II.7 Évolution de Mt/Mo rapport des masses d'antioxydant migré Mt et initiale Mo en fonction de la durée de contact.....	34
Figure IV.1. Spectres UV du BHT en solution dans l'hexane (ou l'éthanol).....	39
Figure IV.2. Spectre IRTF du BHT.....	40
Figure IV.3. Spectres IRTF des films F <sub>0</sub> et F.....	41
Figure IV.4. Chromatogramme du BHT dans l'éthanol à 0,033 g/L.....	42
Figure IV.5. Variation de la masse des films au cours des tests de migration dans l'éthanol.....	43
Figure IV.6. Variation de la masse des films au cours des tests de migration dans l'hexane.....	44
Figure IV.7. Spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 4°C à t <sub>0</sub> , t <sub>5</sub> (5 jours) et t <sub>10</sub> (10 jours).....	45
Figure IV.8. Évolution de la bande OH à 3648 cm <sup>-1</sup> dans les spectres des films au contact de l'éthanol à 4°C.....	47
Figure IV.9. Spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 40°C pendant 5 et 10 jours.....	48
Figure IV.10. Spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 70°C au bout de t <sub>4</sub> (48 mn) et t <sub>9</sub> (108 mn).....	49
Figure V.11. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'éthanol à 4°C.....	51
Figure IV.12. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'éthanol à 24°C obtenus par HPLC.....	52
Figure IV.13. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans	

l'éthanol à 40°C.....	53
Figure IV.14. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'éthanol à 70°C.....	54
Figure IV.15. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'hexane pendant 10 jours à 24°C.....	55
Figure IV.16. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'hexane pendant 2 heures à 40°C et 70°C.....	56

Nom du document : Listes des figures  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 20/09/2013 10:07:00  
N° de révision : 7  
Dernier enregistr. le : 03/11/2013 19:59:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 83 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:56:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 2  
Nombre de mots : 411 (approx.)  
Nombre de caractères : 2 265 (approx.)

## Liste des tableaux

Tableau I.1 Les propriétés physicochimiques de PEBD.....	5
Tableau I.2 Les propriétés physicochimiques de PEHD.....	5
Tableau I.3 les propriétés physicochimiques de PP.....	6
Tableau I.4 propriétés physicochimiques de PVC.....	7
Tableau I.5 propriétés physicochimiques de PS.....	8
Tableau I.6 propriétés physicochimiques de PET.....	9
Tableau I.7 propriétés physicochimiques de PLA.....	9
Tableau I.8 Les caractérisations du BHT.....	12
Tableau I.9 Conditions des essais de migration.....	18
Tableau I.10. Liquides simulateurs à utiliser pour les essais de migration.....	19
Tableau II.1. Effet de la température sur la migration de l'acide lactique et du lactide dans l'eau au contact des films en PLA.....	33
Tableau III. 1 Produits utilisés.....	34
Tableau III.2. Produits utilisés dans les films préparés.....	35
Tableau III.3. Concentrations des solutions étalons filles de BHT dans l'hexane et l'éthanol pur.....	37
Tableau IV.1. Évolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 4°C 5 et 10 jours.....	46
Tableau IV.2. Évolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF des films en PLA mis au contact de l'éthanol à 40°C.....	48
Tableau IV.3. Évolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 70°C pendant 48 et 108 mn.....	50
Tableau IV.4. Valeurs des MS du BHT dans l'éthanol et l'hexane à la fin des essais.....	57

Nom du document : Listes des tableaux  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 20/09/2013 09:54:00  
N° de révision : 8  
Dernier enregistr. le : 03/11/2013 19:59:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 28 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:56:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 1  
Nombre de mots : 261 (approx.)  
Nombre de caractères : 1 439 (approx.)

# **Chapitre I : Matières plastiques**

## **Emballage alimentaire-migration**

### **I.1. Définition de la matière plastique**

Les matières plastiques sont définies selon les normes ISO 472 (novembre 1999) et NF en ISO 472 (janvier 2002) : toute matière contenant comme ingrédient essentiel un haut polymère ou plus généralement un polymère.

Ce dernier est défini selon les mêmes normes comme un produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels), reliés en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un ou d'un petit nombre de motifs constitutionnels. C'est aussi un produit constitué de molécules de polymères de masse moléculaire élevée [4].

Les matières plastiques sont des matériaux synthétiques et modernes, dérivées du pétrole et du gaz mais qui consomment moins de quatre pour cent de nos réserves pétrolières [4].

### **I.2. Les polymères et les plastiques**

Le polymère ou résine se rapporte soit à la substance chimique pure ; soit au produit résultant du processus de polymérisation. Cependant, ils constituent une entité chimique.

Bien que la grande variété de polymères fournit une gamme étendue de propriétés, cela n'est pas suffisant pour répondre aux exigences des diverses applications. L'incorporation de diverses substances aux polymères augmente la gamme des propriétés, réduit la détérioration au cours de la fabrication et de l'utilisation, et facilite aussi la mise en forme. C'est ordinairement ce mélange physique de polymères et d'adjuvants qui constitue un plastique (plastiques=polymère+additifs ou adjuvants), de sorte qu'il est important d'établir la distinction entre un polymère et un

plastique. Bien que les deux termes soient souvent synonymes, ils désignent des substances différentes. Il existe deux grandes familles de polymères :

### **I. 2.1 Les thermoplastiques :**

Les polymères composés de chaînes macromoléculaires ou avec ramifications sont désignés sous le terme thermoplastique. Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les une par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme est figée. Exclusivement possédée par les thermoplastiques, cette caractéristique permet le recyclage de ces matières. [4]

### **I.2.2 Les thermodurcissables :**

Les polymères réticulent (contenant de nœuds entre les chaînes moléculaires) ou en réseau constituent les thermodurcissables. A l'inverse des thermoplastiques, la mobilité thermique est réduite. Plus la température est élevée plus les chaînes tridimensionnelles se figent, les liaisons ou nœuds se renforcent. L'opération est irréversible. Le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrader si la température continue d'augmenter [4].

## **I.3 Les principaux matériaux utilisés dans l'emballage alimentaires**

### **I.3.1 Polyéthylène basse densité (PEBD)**

Il appartient à la famille des polyoléfines. Le polyéthylène basse densité (PEBD) a été inventé en 1933 par les ingénieurs anglais E.W. Fawcett et R.O Gibson de la firme *impérial chemical industries*.son code d'identification est donné dans le tableau I.1.

Ce matériau domine très largement l'emballage souple dans toutes les formes de films (épaisseur inférieure à 250µm) où il apporte son excellente imperméabilité à l'humidité et sa soudabilité thermique à haute cadence.

Tableau I.1 Les propriétés physicochimiques de PEBD [5]

<b>Polyéthylène basse densité</b>	
$\left( \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	
<b>Identification :</b>  <b>PEBD</b>	
N° CAS	9002-88-4
Formule brute	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [Isomères]
Masse volumique	0,910-0,925 gcm <sup>-3</sup>

### I .3.2 Polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité (PEHD) a été synthétisé en 1953 par le chimiste et Peix Nobel allemand Karl Ziegler. La synthèse a lieu par polymérisation coordinative qui est un type de polymérisation en chaîne. Son code d'identification est ci-dessous :

Le PEHD reste le matériau de prédilection pour l'extrusion de corps creux : flacons, bouteilles, fûts. Il sera préféré quand une relative souplesse et une résistance à basse température sont requises. Ses propriétés physicochimiques sont regroupées dans le tableau I.2

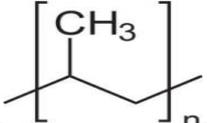
Tableau I.2 Les propriétés physicochimiques de PEHD [6]

<b>Polyéthylène haute densité</b>	
$\left( \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	
<b>Identification</b>  <b>PEHD</b>	
N° CAS	9002-88-4
Masse volumique	0,941-0,965 gcm <sup>-3</sup>

### **I.3.3 Polypropylène (PP)**

Le polypropylène (ou polypropène) isotactique, de sigle PP (ou Ppi) et de formule chimique  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ , est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation. Il résulte de la polymérisation coordinative des monomères propylènes  $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3)]$  en présence de catalyseurs. Ses propriétés physicochimiques (tableau I.3) et son code d'identification sont donnés ci-dessous :

Tableau I.3 les propriétés physicochimiques de PP [7]

<b>Polypropylène</b>	
	
<b>Identification:</b> 	
N° CAS	9003-07-0
Masse volumique	0,9 gcm <sup>-3</sup>

Le polypropylène présente plusieurs avantages :

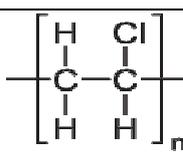
- Un rapport performances / prix avantageux ;
- Une augmentation de la rigidité et de la transparence ;
- Une adaptation toujours plus grande à tous les procédés de transformation, y compris en thermoformage et en injection soufflage.
- Le polypropylène présente également une excellente résistance à la fissuration en présence de corps gras [4, 8].

### **I .3.4 Chlorure de polyvinyle (PVC)**

Le polychlorure de vinyle ou chlorure de polyvinyle est un polymère thermoplastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristallin, connu généralement sous le sigle PVC (de l'anglais polyvinyl chloride). Il est préparé à

partir de deux matières premières: à 57% de sel et à 43% de pétrole [9]. Ses propriétés physicochimiques sont regroupées dans le tableau I.4 et son code d'identification est :

Tableau I.4 propriétés physicochimiques de PVC [9]

<b>Polychlorure de vinyle</b>	
 $\left[ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	
<b>Identification :</b>  <b>PVC</b>	
N° CAS	9002-86-2
Formule brute	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$ ; n= 700 à 1500
Masse volumique	1,38 g cm <sup>-3</sup>

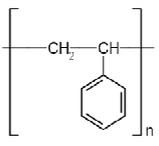
Le PVC dans l'emballage rigide a deux domaines de prédilection où il est particulièrement compétitif : le thermoformage et l'extrusion de corps creux. Il est apprécié dans les applications où la rigidité, la transparence, l'aspect brillant, les propriétés semi-barrières ou la résistance chimique sont des critères importants.

Au-delà du domaine des eaux le PVC (canalisations) est aussi utilisé sous sa forme plastifié comme films alimentaires.

### **I.3.5 Polystyrènes compacts (PS)**

Le polystyrène est issu de la pétrochimie. Il est obtenu par polymérisation du styrène; la réaction se produit dans un autoclave. Son code d'identification et ses propriétés physicochimiques sont regroupées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 propriétés physicochimiques de PS [10]

<b>Polystyrène</b>	
	
<b>Identification :</b> 	
N° CAS	9003-70-7
Formule brute	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> [Isomères]
Masse volumique	1,06 g cm <sup>-3</sup>

Le PS compact existe principalement sous deux formes :

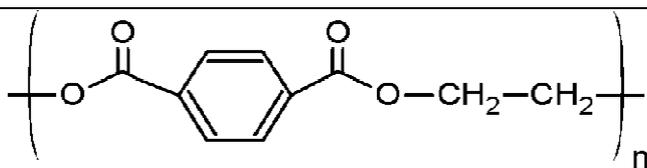
- PS cristal, homopolymère naturellement transparent et rigide ;
- Le PS « choc », homopolymère dopé par un élastomère, en général, le polybutadiène.

Le PS domine dans le conditionnement des produits laitiers frais, comme les yoghourts, desserts lactés, fromage blancs. Il est d'ailleurs le seul matériau utilisé dans la technique dite de Form Fill Seal (FFS) qui consiste à enchaîner sur une même ligne de production, le thermoformage, le remplissage et la fermeture par scellage [8]

### **I.3.6 Polyéthylène téréphtalate (PET)**

Le poly (téréphtalate d'éthylène), plus connu sous le nom anglais de polyéthylène téréphtalate ou PET, que l'on trouve également avec l'abréviation PETE, est un plastique de type polyester saturé, par opposition aux polyesters thermodurcissables. Ce polymère est obtenu par la polycondensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol. Malgré sa dénomination, il n'y a aucune similitude avec le polyéthylène et il ne contient aucun phtalate. Son code d'identification et ses propriétés physicochimiques sont regroupées dans le tableau I.6 [11].

Tableau I.6 propriétés physicochimiques de PET [11]

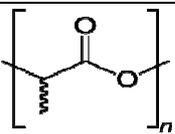
<b>Polytéréphtalate d'éthylène</b>	
	
	
N° CAS	25038-59-9
<b>Propriétés chimiques</b>	
Formule brute	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> [Isomères]
Masse volumique	1,34-1,39 g cm <sup>-3</sup>

Le PET comme le polypropylène connaît une forte croissance dans l'emballage alimentaire, et tout particulièrement dans le conditionnement des boissons. Il s'est rapidement imposé comme le seul polymère pour boissons fortement gazeuses. Les propriétés semi barrière du PET et notamment la perméabilité au gaz carbonique s'en trouvent encore améliorées [8] .

### I.3.7 Acide poly lactique (PLA)

L'acide poly lactique est un polymère entièrement biodégradable. Le tableau I.7 regroupe quelques informations sur le PLA qui seront développées dans le chapitre II.

Tableau I.7 propriétés physicochimiques de PLA [12]

<b>Acide poly lactique</b>	
	
	
N° CAS	26100-51-6 (±)
Formule brute	(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
Masse volumique	1,25 g cm <sup>-3</sup>

#### **I.4 Les additifs d’emballage**

Divers composés peuvent être ajoutés aux matériaux polymères pour améliorer leurs propriétés mécaniques, protectrices, sensorielles ou nutritionnelles [8].

##### **I.4.1 Lubrifiants**

La lubrification externe et interne des matériaux, leur démoulage ou, encore, la recherche de l’effet glissant (anti-blocking) conduisent, aujourd’hui, à une consommation toujours plus grande d’agents lubrifiants, nombreux et variés.

On peut schématiquement ranger les lubrifiants en deux catégories principales :

**a) Les lubrifiants externes**, utilisés au taux de 0,2 à 0,5%, ayant pour but de diminuer les frictions interraciales et parmi lesquels on peut citer l’acide stéarique, les paraffines, la cire Montan, les amides d’acides gras [8].

**b) Les lubrifiants internes**, employés au taux de 1%, diminuant la viscosité du haut polymère à l’état fondu et réduisant les forces de cisaillement ; on y trouve, notamment, tous les esters partiels (mono et di-fonctionnels) du glycérol, ainsi que les trihydroxstéarates [8].

##### **I.4.2 Agents absorbeurs des rayons Ultraviolets**

Les absorbeurs UV sont ajoutés aux matières plastiques à des taux allant de 0,01% à 1% et parfois davantage. On les emploie souvent en mélange avec des antioxydants phénoliques ou des complexes chélates de nickel). [4].

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

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

##### **I.4.3. Antistatiques**

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

Il importe de neutraliser ces charges ou, mieux, d'empêcher leur présence à la surface des matériaux ; ce sera précisément, le rôle des agents antistatiques [8].

#### **I.4.4. Antioxydants**

Les antioxydants forment une classe spéciale de stabilisants pour polymères dont ils préviennent l'oxydation, cette dernière se produisant sous l'influence de facteurs divers : chaleur, lumière, oxygène, ozone ou oxydants divers [8]. Un intérêt particulier sera accordé au BHT qui sera utilisé dans notre étude expérimentale.

##### **I.4.4.1. butylhydroxytoluène (BHT)**

Le BHT (2,6-ditertiobutyl 4-méthyl phénol) est un solide blanc, soluble dans les graisses et insoluble dans l'eau. C'est un antioxydant de rupture de chaîne, très efficace et peu coûteux. Il est présent dans:

- les aliments riches en matières grasses ou en huiles des concentrations allant de 0,0035 à 0,5 %,
- Emballages alimentaires,
- Les aliments : Céréales, Gomme à mâcher, Viande, Margarine, Soupes déshydratées.

Le produit n'est pas très apprécié en cosmétique, en dehors même des réserves qui sont faites quant à leur innocuité, car il peut être responsable de problème de coloration jaune en surface. Les caractérisations de BHT sont regroupées dans le tableau I.8.

##### **i. Exposition :**

Ingestion : Transfert du BHT de l'emballage vers d'aliment ou présence de BHT dans l'aliment.

Cutané : Lors de l'application de cosmétiques.

**ii. Élimination par l'organisme**

- Humain: Le BHT serait en partie éliminé : environ 50% est éliminé par l'urine dans les 24 premières heures (Lanigan et Yamarik 2002).
- Animal (poissons) : Le BHT s'accumule dans le corps des poissons (Hoolaas et al 2008).

Détection dans le corps humain :

- Au Canada en 1986 : Moyenne de 0,12 ppm de BHT dans les tissus adipeux (Lanigan et Yamarik 2002).
- Aux États-Unis et au Royaume-Uni en 1970 : Moyenne de 1,30 ppm et 0,23 dans les tissus adipeux sous-cutanés, respectivement (Lanigan et Yamarik 2002).

Tableau I.8 Les caractérisations du BHT [13]

Nom de la substance	Caractérisations
N°. CAS	BHT : 128-37-0[61-66].
LMS	3mg /kg d'aliment
DL <sub>50</sub> (souris):	2000 mg/kg
Normes d'exposition	Canada : Aucune donnée disponible International : <ul style="list-style-type: none"><li>• Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture : dose journalière acceptable maximale de 0,3 mg/kg de poids corporel (FAO 1998).</li><li>• Communauté Européenne : la dose journalière acceptable peut varier entre 0 et 0,05 mg/kg de poids corporel (Lanigan et Yamarik 2002).</li></ul>

**iii. Aspect toxicologique**

- Toxicité orale aiguë,
- Favorise le cancer des poumons,

- Congestion hypertrophie, effet hémorragique, altère le taux de cholestérol,
- Diminution de l'efficacité du système immunitaire,
- Augmente la toxicité de plusieurs composés chimiques,
- Endommage l'ADN des organes gastro-intestinaux.

#### **iv. Réglementation internationale applicable**

**Canada:** Utilisation permise dans certains aliments à des concentrations allant de 0,0035 à 0,5 %.

#### **États-Unis :**

- Californie : sur la liste des substances cancérogènes (Blasucci 2008).
- Limite de 0,02 % ou 200 ppm par rapport au contenu en matières grasses du produit.

**Japon, Australie, Roumanie et Suède :** interdiction d'utiliser le BHT (Blasucci 2008, Answers.com 2008).

**Pakistan :** Considéré comme un perturbateur endocrinien et donc interdit (Ejaz et al 2004).

### **I.5. La matière plastique dans l'emballage**

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 [14].

#### **I.5.1. Propriétés des matières plastiques dans la fonction emballage**

Les matières plastiques possèdent des avantages et des inconvénients [4].

### **I.5.1.1. Avantages.**

- ✓ Légers, les plastiques offrent des qualités appréciées par les consommateurs.
- ✓ La plupart des plastiques sont incassables et présentent de ce fait une sécurité.
- ✓ Le matériau plastique est un bon vecteur d'alerte, il se moule, se forme et se colore.
- ✓ Rigides ou souples.
- ✓ L'absence de traitement de surface.
- ✓ Bonne résistance à l'humidité.
- ✓ Possibilité d'associer les matières plastiques à d'autres matériaux.

### **I.5.1.2. Inconvénients:**

- ✓ La destruction de certains plastiques pose des problèmes d'environnement.
- ✓ La stabilité dimensionnelle, sans l'effet de la chaleur, certains polymères peuvent fluer ou gonfler provoquant ainsi des déformations d'aspect visible.
- ✓ Inflammabilité.
- ✓ Vieillesse, dégradation dans le temps due à des contraintes mécaniques et atmosphériques.

## **I.6. Réglementation sur les emballages plastiques et compatibilité alimentaire**

### **I.6.1. Réglementations et lois en vigueur**

#### **I.6.1.1. Cas de la CEE :**

L'Union Européenne avait tenté dans les années 1970 un premier rapprochement des législations avec la directive 76/893/CEE, modifiée ensuite à plusieurs reprises. Les principes généraux d'inertie des emballages ont ensuite été définis dans la directive cadre 89/109/CEE. Cette directive concerne tous les matériaux susceptibles d'entrer en contact avec des aliments (céramiques, verres, bois, papier...), qu'ils soient réglementés spécifiquement ou non. Elle insiste sur la responsabilité de celui qui conditionne l'aliment dans l'emballage, et du distributeur. Lorsqu'il existe des directives spécifiques (plastiques, céramiques, cellulose

régénérée), les pouvoirs publics prennent la responsabilité de décider ce qui est tolérable ou non pour le consommateur.

Étant données l'importance et la diversité des emballages et contenants plastiques dans le domaine alimentaire, une directive spécifique a été adoptée : 90/128/CEE.

Elle a été ensuite modifiée par les directives 92/39/CEE , 93/9/CEE , 95/3/CEE , 96/11/CEE , et 99/91/CEE , qui donnent, dans une liste dite « positive », les monomères et additifs autorisés au contact alimentaire, à l'exclusion des colorants, pigments et catalyseurs. Ces directives définissent également les limites de migration de toutes ces substances. Plusieurs modifications des directives de la CEE parues entre 1985 à 2010 ont été faites. Aussi, dans le règlement (UE) n° 10/2011 de la commission du 14 janvier 2011 publié dans le Journal officiel de l'Union européenne 15.1.2011 on trouve les dernières modifications. Il s'applique à compter du 1<sup>er</sup> mai 2011 [15, 16].

#### **I.6.1.1. Cas de l'Algérie**

A l'échelle Nationale, le journal officiel de la république algérienne JORA N°38 du 7 Rajab 1431 (20 juin 2010) aborde la problématique par une réglementation que nous résumons par les points ci-dessous: [17]

#### **Objet et domaine d'application.**

L'objet du présent règlement technique est de fixer les caractéristiques techniques des contenants utilisés pour l'entreposage, le stockage et le transport des produits de la pêche et de l'aquaculture.

Le présent règlement technique s'applique pour l'ensemble des produits de la pêche et de l'aquaculture pour l'entreposage, le stockage, le transport et la vente. A cet effet, les références NA (normes algériennes) prévoient des mesures quant aux matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires:

- **NA 15180** : Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Matière plastique - Partie 1. Guide pour le choix des conditions et des méthodes d'essai en matière de migration globale.

- **NA 15195** : Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Substances dans les matières plastiques sujettes à des restrictions :

**Partie 1** : Guide des méthodes d'essai pour la migration spécifique dans les denrées alimentaires et les simulant alimentaires de substances contenues dans les matériaux plastiques, détermination des substances dans les matières plastiques et choix des conditions d'exposition aux simulant d'aliments.

- **NA 15188** : Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Matière plastique.

**Partie 9** : Méthodes d'essais pour la migration globale dans les simulant aqueux par remplissage.

### **I.6.2.Compatibilité aliments- emballage plastique**

La compatibilité des matières plastiques et de leurs constituants avec les aliments se traduit par une inertie chimique vis-à-vis du contenu. Cependant, beaucoup d'interactions peuvent surgir affectant les propriétés organoleptiques de l'aliment (modification de l'odeur, du goût ou de l'aspect). Ces interactions sont classées en 4 types [18, 19]

- a- La migration ou transfert des constituants de l'emballage vers l'aliment au cours du stockage ou la préparation.
- b- Les interactions dues à la perméabilité de l'emballage aux gaz et à la vapeur d'eau.
- c- Les interactions dues à la sorption et à la perméabilité aux vapeurs organiques.
- d- Les interactions dues à la transparence de l'emballage aux radiations de faibles longueurs d'onde (les rayonnements ultraviolets).

### **I .6.2.1. Définition de la migration**

L'inertie, ou encore la neutralité, est exprimée par les phénomènes de migration signifiant conventionnellement : un passage de composants migrant depuis le matériau vers le produit alimentaire [18].

#### **i- La migration globale.**

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants. Elle peut être aussi définie comme la somme des migrations spécifiques [20].

#### **ii- La migration spécifique.**

La migration spécifique concerne le transfert de certaines substances très majoritaires vers l'aliment et dont la détermination basée sur des essais de migration contrôlés est effectuée par des méthodes spécialement établies à cet effet. Elle s'efforce de qualifier et d'identifier chaque élément migrant [20]. Au niveau des risques toxicologiques et / ou sensoriels, il est clair que seules les migrations spécifiques apportent des informations importantes. La migration spécifique doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable [20, 21].

## **I.7. Étude et tests de migration.**

### **I.7. 1. Conditions d'essai : durées et températures**

Les expérimentations doivent être faites sur l'emballage ou à défaut l'objet et dans les conditions d'emploi réel de cet emballage. Les conditions sont regroupées dans le tableau I.10.

Si le matériau ou l'objet peut être utilisé dans n'importe quelles conditions de durée et de température en contact de l'aliment, seuls les essais de 10 jours à 40°C et de 2 heures à 70°C seront effectués car ils sont considérés comme étant les plus sévères [21].

Tableau I.9 Conditions des essais de migration [21].

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

\* Utiliser le simulateur C à la température de reflux.

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

### **I.7. 2. Liquides simulateurs.**

Lorsqu'il y a impossibilité d'effectuer des essais de migration sur le produit alimentaire lui-même, la détermination des taux de migration se fera sur les quatre

liquides simulateurs donnés dans le tableau I.10 [21, 22]. Ces derniers donnent respectivement, les liquides simulateurs et un exemple de correspondance entre milieu simulateur et aliment réel.

Tableau I.10. Liquides simulateurs à utiliser pour les essais de migration [21, 22].

Simulants	Aliments simulés
A : Eau distillée	pour les liquides alimentaires aqueux (ex : jus de fruits
B : Acide acétique 3 %	pour les liquides alimentaires acides ou alcoolisés titrant moins de 5%
C : Éthanol 15 %	pour les liquides alimentaires alcoolisés
D : Huile d'olive ou ses substituts	pour les produits gras (ex : huiles alimentaires)
D (b) : Éthanol 50 %	pour les produits laitiers

Nom du document : Chapitre I nouveau imp  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dot  
m  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : chafia  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 28/10/2013 01:33:00  
N° de révision : 14  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:27:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 183 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:51:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 17  
Nombre de mots : 3 735 (approx.)  
Nombre de caractères : 20 543 (approx.)

## **Chapitre II: L'acide Polylactique (PLA)**

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

Le PLA (Abréviation de l'acide polylactique ou polylactide) est un matériau transparent, résistant, résultant de la fermentation de l'amidon. C'est une alternative naturelle aux polyoléfines (PEHD, PP). Il permet une utilisation de 0°C à 40°C, et convient donc à des préparations froides. D'aspect brillant transparent, il est résistant, 100% biodégradable et compostable. C'est-à-dire que dans un temps limité, le polymère peut être dégradé en oligomères ou CO<sub>2</sub> et eau, par action de l'eau, de radicaux ou bien d'enzymes...

Il n'est recommandé que pour les boissons et produits froids, il n'est pas adapté à la cuisson micro-onde et doit être stocker sans humidité et à température inférieure à 40°C.

### **II.2 Source de l'acide lactique**

L'acide lactique est un produit de fermentation du dextrose qui est une matière première 100% agricole, annuellement renouvelable, dérivée souvent du maïs. En général, la plupart des sucres simples obtenus à partir de sous-produits agricoles peuvent être utilisés pour cette production [23]. Ces sucres incluent :

- 1- le glucose, le maltose et le dextrose de maïs ou de l'amidon de pomme de terre ou de riz ;
- 2- le saccharose de la canne à sucre ou de la betterave,
- 3- le lactose du lactosérum de fromage [23]. Actuellement, le maïs est la source de dextrose, le meilleur marché, et la plus abondante [23].

La tendance future peut être d'employer les matières présentes dans la biomasse à base lignocellulosiques, telles que la paille de maïs, de riz et de blé, les herbes et la bagasse (les résidus des tiges à cannes à sucre dont on a extrait le jus) [23].

### **II.3 Méthodes de synthèse du PLA**

L'acide lactique peut être polymérisé par deux méthodes chimiques, dépendant de la masse moléculaire souhaitée.

- ✓ La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (Oligomères).
- ✓ L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, dimère cyclique d'acide lactique qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées [24].

#### **II. 3.1. Polycondensation directe de l'acide lactique**

La polycondensation directe de l'acide lactique fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires [25]. Cette méthode possède plusieurs inconvénients.

- très onéreuse,
- permet que de produire des polymères à faible masse moléculaire ( $10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ ) [25]. De plus, il est difficile de se débarrasser de l'eau et des impuretés générées lors de cette réaction d'estérification. [25].

#### **II.3.2 Polymérisation par ouverture du cycle (lactide)**

La polymérisation par ouverture du cycle est la plus utilisée par les grands producteurs de PLA tel Nature Works LLC, Shimadzu et Dupont. Cette méthode a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement des PLA de masses moléculaires élevées, à moindre cout. Elle commence par la fermentation du sucre issu des pommes, betteraves ou du maïs, en acide lactique ; ce dernier pouvant se présenter sous deux formes isométriques : L-acide lactique ou le D-acide lactique (figure II.1).

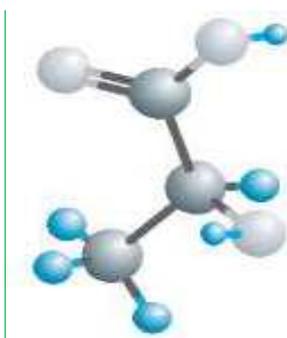


Figure II.1 Stéréo-isomère de l'acide lactique

Rappelons que la synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50 % D et 50 % L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement du L-acide lactique à 99.5 % et seulement 0.5 % de l'isomère D-acide lactique.

L'acide lactique obtenu est par la suite prépolymérisé pour donner un intermédiaire (un acide polylactique) de faible masse moléculaire. Sous faible pression et en présence d'un catalyseur, il est transformé en un mélange de lactide par dépolymérisation [25]. Le dimère cyclique est formé par la condensation de deux unités d'acide lactique contenues dans le pré polymère suivant le schéma (figure II.2)

:

- D-lactide (Association de deux molécules de D-acide lactique)
- L-lactide (Association de deux molécules de L-acide lactique)
- Mésolactide (Association d'une molécule de L-acide lactique et d'une molécule de D'acide lactique)

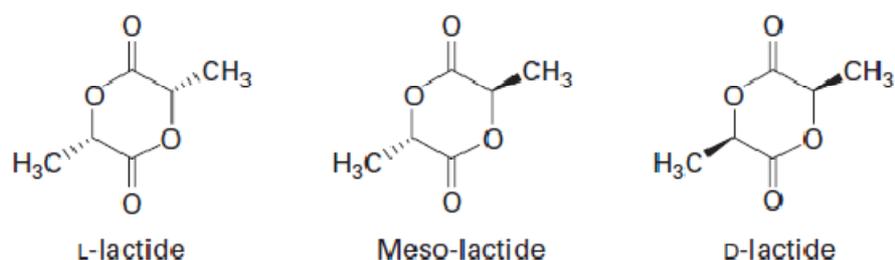


Figure II.2 Les trois formes isométriques du lactide

Le PLA final sera obtenu par ouverture du cycle du lactide via une distillation sous pression et sans solvant. On peut ainsi par cette méthode contrôler la qualité des dimères, mais aussi produire des polymères de masses moléculaires élevées et de très grande pureté [25].

#### **II.4. Dégradation hydrolytique des polymères d'acide lactique**

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

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

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

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

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

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

L'accumulation des groupes -COOH terminaux est plus importante au centre de la plaque étant donné la difficulté des chaînes à diffuser vers le milieu extérieur. Ceci déclenche un processus d'autocatalyse ayant comme résultat des oligomères qui peuvent diffuser lorsque leurs masses molaires sont suffisamment faibles pour qu'ils deviennent solubles dans l'eau. Il en résulte une coquille vide (PLA<sub>50</sub> racémiques) ou remplie d'oligomères cristallisés (PLA<sub>100</sub>) qui se dégradent beaucoup plus lentement. En fin de compte, l'hydrolyse des PLA de hautes masses conduit à des oligomères qui ensuite peuvent être dégradés jusqu'à l'unité monomère, l'acide lactique. La

dégradation du PLA par voie chimique et biologique a fait l'objet d'une étude par la spectroscopie IRTF réalisée par Westphal et all [26]. La figure II.3 illustre les spectres du PLA non dégradé et dégradé au bout de 11 jours. L'équipe de recherche que noté que le spectre du PLA correspondant à l'hydrolyse chimique ne présente aucune modification par rapport au spectre non dégradé (Virgin PLA).

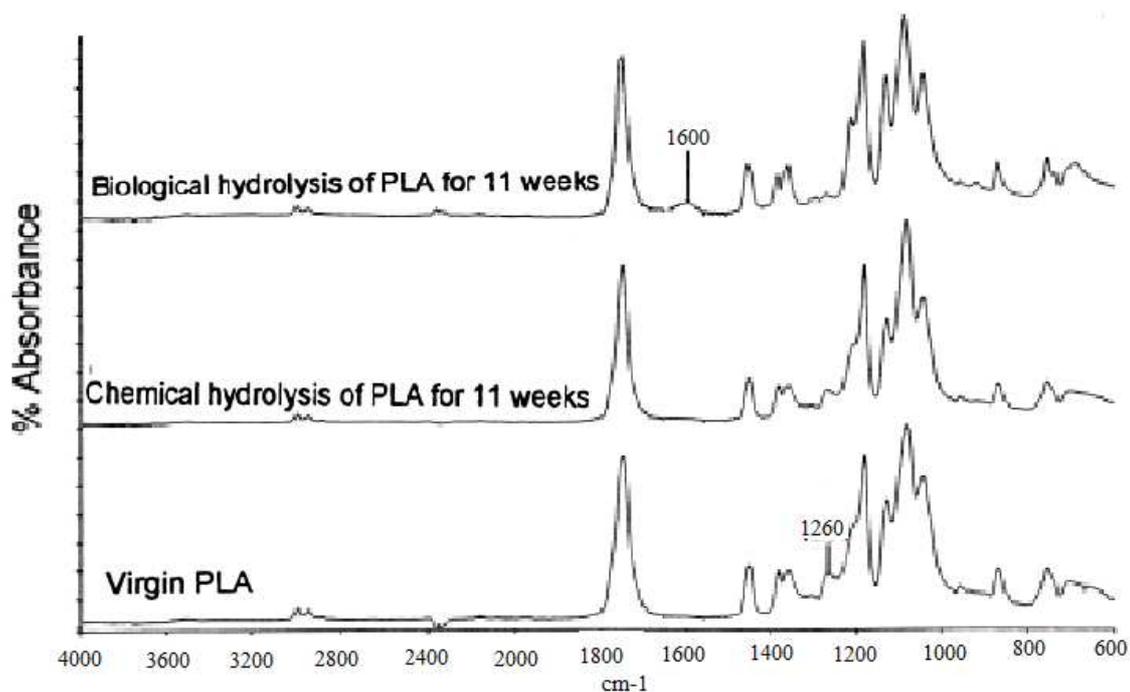


Figure II.3 Spectres IRTF des films en PLA non dégradé et dégradés par hydrolyse biologique et chimique [26].

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

## II.5. Dégradation des résidus de l'hydrolyse chimique du PLA par des microorganismes

Comme l'acide lactique est le produit ultime de la dégradation hydrolytique des PLA, il a été utilisé pour sélectionner des souches de champignons filamenteux capables de l'utiliser comme unique source de carbone et d'Énergie. De ce criblage,

une souche de *Fisarium moniliforme* a été retenue. Par ailleurs, la bactérie *Pseudomonas putida* a été choisie en prenant compte de sa puissante capacité métabolique. Ces deux microorganismes ont été cultivés premièrement dans des milieux synthétiques respectivement à base du monomère, à base du dimère et à base des oligomères d'acide L - lactique. Parallèlement, une culture mixte dans un milieu à base des oligomères de PLA<sub>50</sub> a été comparée avec les cultures pures de chaque microorganisme [27].

### **II.6. Fabrication des produits à base de PLA**

Le PLA peut être mis en œuvre à l'aide des différentes techniques telles que le

:

- moulage par injection : la matière plastique est ramollie puis injectée dans un moule, et ensuite refroidie.
- le thermoformage: est une technique qui consiste à prendre un matériau sous forme de plaque (verre, plastique...), à le chauffer pour le ramollir, et à profiter de cette ductilité pour le mettre en forme avec un moule. Le matériau durcit lorsqu'il refroidit, gardant cette forme.
- extrusion (films extrudés) : est un procédé de fabrication (thermo)mécanique par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une filière ayant la section de la pièce à obtenir. On forme en continu un produit long (tube, tuyau, profilé, fibre textile) et plat (plaque, feuille, film).
- l'extrusion-soufflage [23] : Il s'agit de gonfler un tube (paraison) obtenu par extrusion (figure II.4), en y insufflant de l'air ou un gaz inerte pour que la matière fluide vienne se plaquer contre les parois du moule de soufflage constitué de deux demi-moules. Cette technique permet de mouler en discontinu des corps creux (récipients tels que réservoirs, bouteilles et flacons)

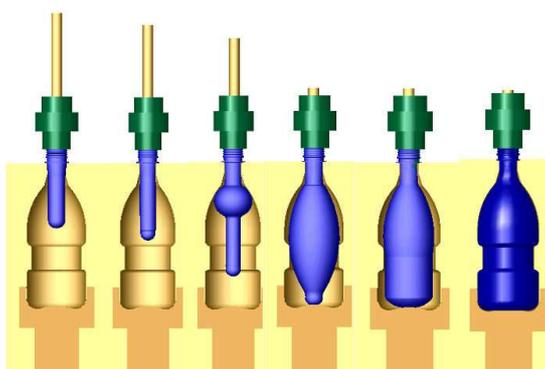


Figure II.4 Processus de soufflage

## II.7. Propriétés du PLA :

Le PLA présente de nombreux avantages et des inconvénients [28]

### II.7.1. Les avantages

- Haute rigidité (réduction d'épaisseur possible)
- Très bonnes propriétés optiques (Brillance/transparence pour le PLA Amorphe)
- Bonne barrière aux graisses et huiles.
- Très bonne barrière aux arômes.
- Haute perméabilité à l'eau (films "respirant")
- Perméabilité intermédiaire aux CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.
- Température de scellage basse
- Très haute énergie de surface (décoration)
- Pas ou peu de retrait/gauchissement (Perdre sa forme par torsion).
- Propriétés organoleptiques.

### II.7.2. Les inconvénients

- Matériau très fragile (en faible épaisseur)
- Perméabilité à l'eau / hydrolyse.

- Température d'utilisation limitée à la Tg ~60°C (PLA amorphe)
- Pas de tenue à l'état fondu.
- Pas de cristallisation à l'état pur du PLA.

## **II. 8. Le prix du PLA**

Les coûts de production élevés du PLA sont la raison principale pour laquelle sa viabilité commerciale a été limitée. Jusqu'à présent, la croissance du PLA a été bloquée par le prix élevé du polymère et la faible disponibilité des quantités requises pour le développement d'applications. Selon *Ems Inventa Fischer GmbH & Co.* [23], les coûts des matières premières et de la production représentent 51% de coût total. Les coûts des fonds fixes, des réparations et maintenance ainsi que du travail représentent le reste.

Les progrès récents dans la fermentation bactérienne de glucose obtenu à partir de maïs [23] et dans la technologie de polymérisation ont conduit à une réduction des coûts de fabrication de l'acide lactique. Toutefois, la baisse des prix sera tributaire du rythme de croissance des marchés de PLA [23]. Le prix de PLA était 2-4 €/kg en 1998, mais il a baissé à 0.94 – 1.52 €/kg en 2006[23] ce qui est toutefois toujours plus élevé que le PET en chips (0.6-0.75 €/kg).

## **II.9. Applications**

### **II.9.1 Applications médicales et pharmaceutiques**

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer :

☒ des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la

réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal [24]. Ce type de matériaux a une grande résistance initiale, qui peut diminuer après 4 semaines d'environ 10%. Après 12 mois, il peut disparaître totalement. A titre d'exemple la figure II.5 illustre une application d'un accessoire en PLA utilisé en chirurgie orthopédique. Un fin film de poly (D, L-acide lactique) (PDLA) contenant l'antibiotique, le sulfate de gentamicine, recouvre la surface du clou, y compris la canulassions [29, 30].

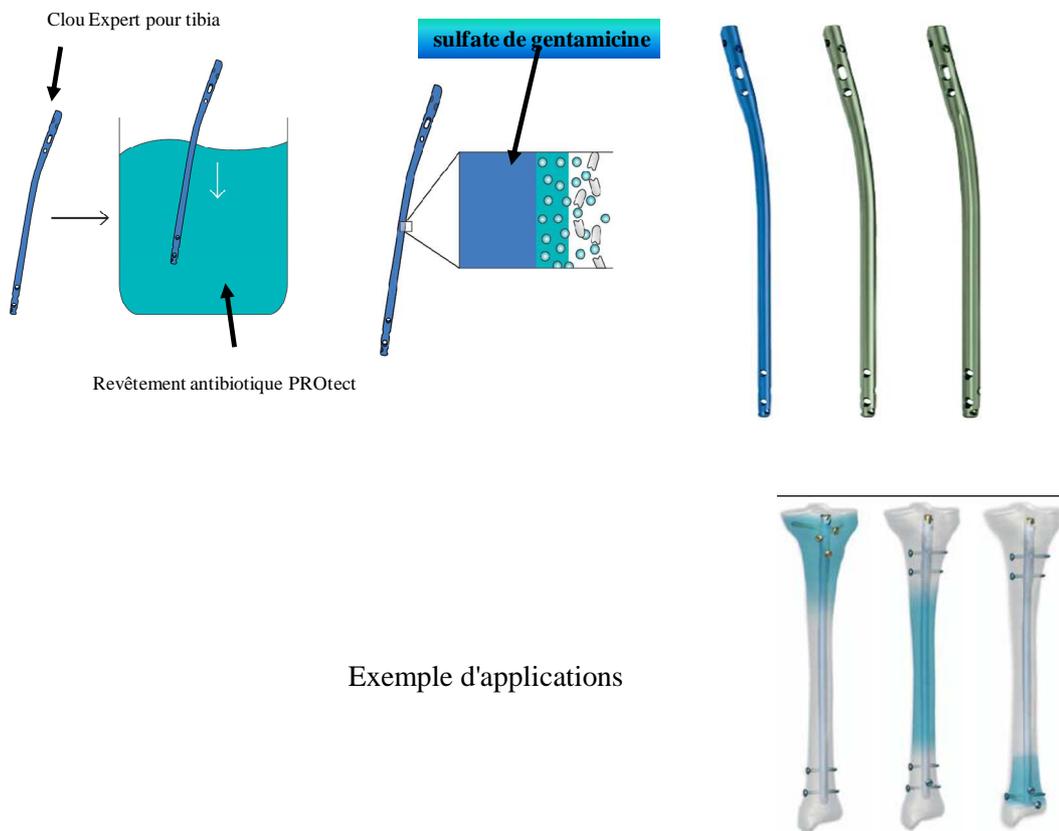


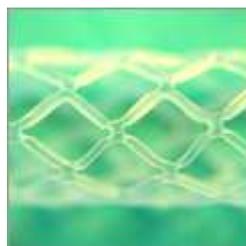
Figure II.5 Accessoire de chirurgie orthopédique (**Clou Expert pour tibia**) [29]

### Application réelle

Cas d'une blessure par écrasement de la jambe inférieure droite et fracture ouverte du troisième degré de la diaphyse tibiale avec suspicion de lésion vasculaire. Le fixateur un clou Expert pour tibia PROtect ( $\varnothing$  10 mm, longueur 390 mm) lors d'une intervention chirurgicale unique [29].



- ☒ Ce type de polymères peut aussi être utilisé pour fabriquer des fils de suture résorbables [24].
  
- ☒ En chirurgie cardio vasculaire (figure II.6) : L'angioplastie percutanée est indiquée pour traiter les occlusions ou les sténoses artérielles. Elle utilise pour cela de petits ballonnets gonflables, à usage unique, qui permettent de dilater l'artère à l'endroit du rétrécissement. Le plus souvent, le geste est complété par la mise en place d'une endoprothèse métallique (communément appelée « stent » ou *ressort*) qui reste incrustée à l'intérieur du vaisseau pour éviter la reformation d'un rétrécissement. [31]



Stent

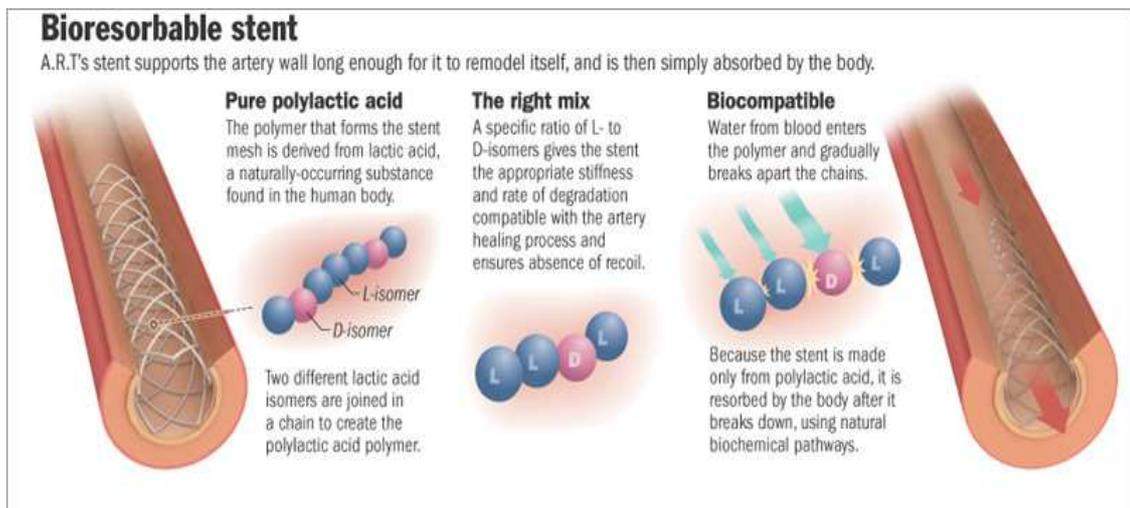


Figure II .6 Stent bioresorbale [31]

- ☒ Ingénierie tissulaire [32] : culture d'épiderme sur feuille de PLA, support de culture pour cellules vasculaires. Possibilité de produire un complexe dermal-epidermal in vitro. [33, 34]
  
- ☒ Les polymères d'acide lactique et d'acide glycolique peuvent être utilisés comme matrice dégradable pour la libération contrôlée de substances bioactives [24]. Les avantages de l'utilisation de ces polymères sont entre autres la disparition sans traces de la matrice polymère, la possibilité d'adapter le procédé de dégradation selon les applications, la prolongation du temps de demi-vie de l'agent actif (en conséquence on assure un dosage soutenu et contrôlé, en évitant des concentrations toxiques), l'incorporation de la substance active peut être obtenue à partir d'une solution à l'état fondu grâce aux propriétés thermoplastiques de ces polyesters ainsi que de sa structure polaire qui permet l'insertion de substances polaires et bioactives. Grâce à tous ces avantages, de petits réservoirs peuvent être fabriqués pour la délivrance contrôlée des principes actifs comme des gélules ou des capsules [24, 35]

### **II.9.2 Applications comme films/emballages**

Durant les dernières années, en raison de la chute du prix du PLA, il est envisagé d'utiliser ce type de polymères dans le domaine des emballages plastiques.

- i. Dans le cas de la fabrication des films pour emballage, il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz.
- ii. Le PLA intervient dans la fabrication des ustensiles jetables (vaisselle plastiques)



- iii. Il est possible aussi de fabriquer des films par coulage ou des feuilles à plat par extrusion qui peuvent être transformés après par thermoformage.



- iv. Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier.

[24]



### **Remarque**

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

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

### **II.10. Compatibilité PLA aliments et leurs simulants.**

Une étude d'interaction films PLA/ liquides simulateur a été réalisé par une équipe de chercheur de École nationale supérieure d'agronomie et des industries alimentaires de Nancy [36]. Quatre antioxydants ont été utilisés (PG, TBHQ, BHA et BHT) de poids moléculaire respectifs (212.20; 166.22; 180.25; 220.54). Des films correspondant à quatre formulations F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub> contenant chacune un antioxydant à raison de 2% ont été considérées. Les tests de migration ont été effectués dans l'éthanol aqueux à 50 % et l'éthanol 95% à deux températures (20°C et 40°C). Les résultats obtenus sont exprimés par le rapport des masse d'antioxydant migré à l'instant t et les masse initiale à t<sub>0</sub> sont illustrés par la figure II.7. Elle montre que l'antioxydant le plus lourd (le BHT) migre faiblement par rapport aux trois autres d'une part. D'autre part, l'effet de la température sur la migration est bien observé dans l'éthanol aqueux à 50%. Dans le cas du BHT on remarque que le rapport Mt/M<sub>0</sub> est plus élevé à 40°C qu'à 20°C.

Une autre étude réalisée par une équipe japonaise a permet de mettre en évidence la migration de l'acide lactique, le lactide dans l'eau mis au contact des films en PLA à différentes températures. Les quantités migrantes exprimées en µg/ cm<sup>2</sup> de film sont regroupées dans le tableau II.1. On remarque que la migration la plus élevées correspond à 95°C [37].

Tableau II.1. Effet de la température sur la migration de l'acide lactique et du lactide dans l'eau au contact des films en PLA [37].

Temperature °C	Quantités migrées/cm <sup>2</sup>	
	acide lactique	Lactide
20	0.24	-
40	0.24	-
60	0.22	0.24
80	0.2	0.64
95	0.36	4.12

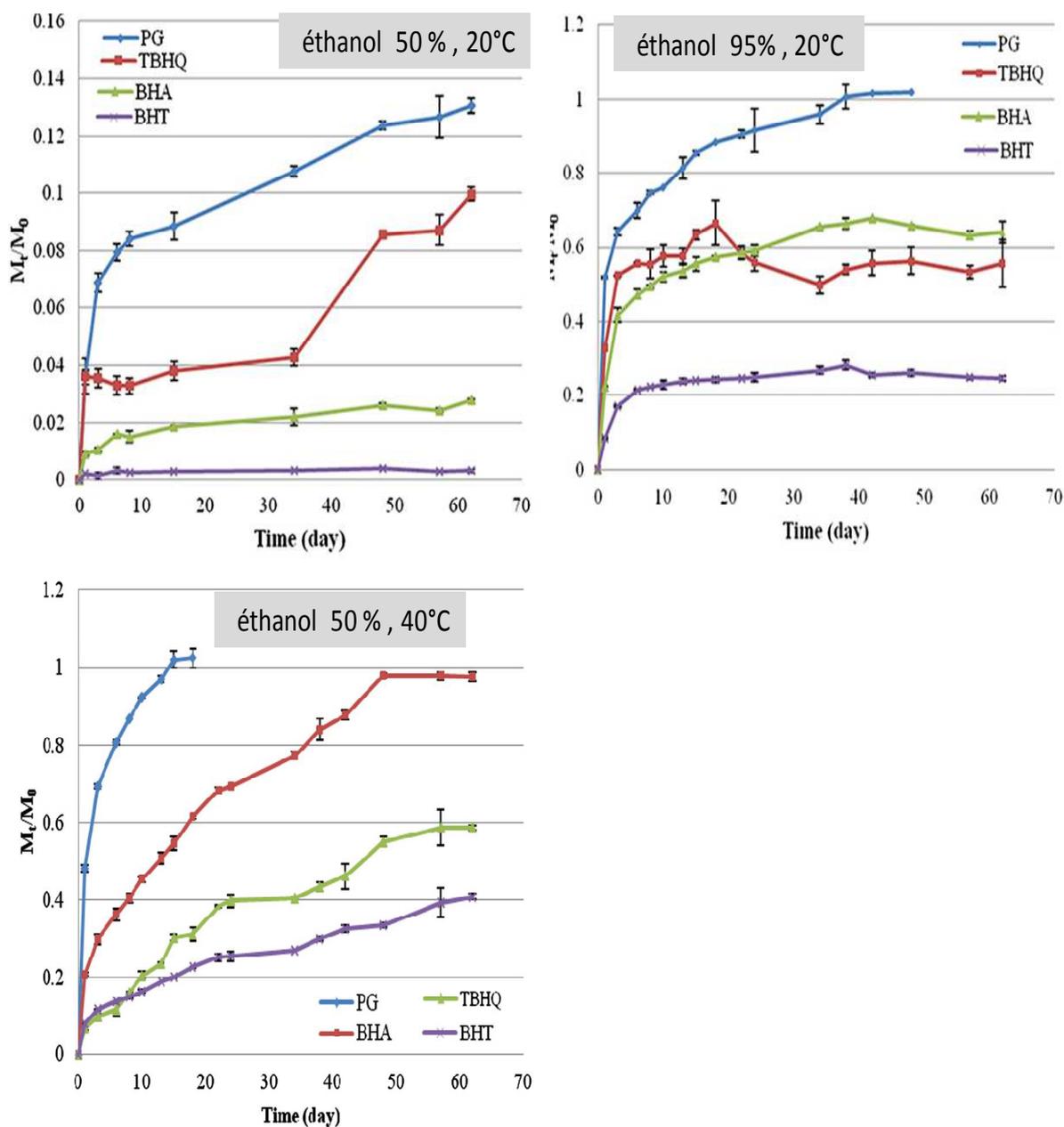


Figure II.7 Évolution de  $M_t/M_0$  rapport des masses d'antioxydant migré  $M_t$  et initiale  $M_0$  en fonction de la durée de contact [37].

Nom du document : Chapitre II PLA IMP  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dot  
m  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : chafia  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 26/10/2013 20:20:00  
N° de révision : 16  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:29:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 85 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:53:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 15  
Nombre de mots : 2 880 (approx.)  
Nombre de caractères : 15 841 (approx.)

## Chapitre III: Partie expérimentale

### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation expérimentale du transfert de masse par migration de différentes solutions dans des films de PLA. Ce couple emballage/produit est utilisé dans plusieurs industries telles que : la pharmacie, l'agroalimentaire, la cosmétique, l'emballage alimentaires...etc. Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées soit pour quantifier la migration ou pour étudier les propriétés des emballages.

### III.2. Matériaux et techniques expérimentales

#### III.2.1. Produits utilisés

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

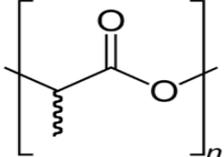
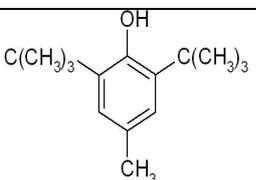
Tableau III. 1 Produits utilisés

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

#### III.2.2 Pour les films plastiques

Les films plastiques sont composés d'un bioplastique Acide poly lactique dont le nom commercial NatureWorks est produit par Cargill Dow aux USA; l'antioxydant (BHT), produit par Sigma Aldrich. Ces caractéristiques sont données ci-dessous (tableau III.2) :

Tableau III.2 Produits utilisés dans les films préparés.

Produit	Nature et Aspect	Nom commercial	Fournisseur
Poly (acide lactique)		NatureWorks	Cargill Dow USA
2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol		BHT	LLUCH Essence Espagne

### III.3. Mise en forme des films de PLA

#### III.3.1. Préparation des films

Les films sont préparés par un mélange de 10 g de PLA et 1% d'additif, l'ensemble est dissout dans 80 ml de trichlorométhane. Une solution M homogène incolore est ainsi obtenue, des quantités liquides de même masse sont versées sur un support en verre (boîte de pétri). Celles-ci sont placées sous hotte mise en marche pour évaporer le solvant pendant 24 heures à la température ambiante. Les films secs sont par la suite détachés du support en verre et déposés sur une feuille de papier filtre. Dans les films bien secs nous avons découpé des carrés de dimensions ( $2 \times 2\text{cm}^2$ ).

### III. 4. Mode opératoire des essais de migration.

#### III. 4. 1. La cellule de migration.

Elle est constituée d'une série de 10 tubes en verre, d'une série de 10 films de même masse et de 50 ml de liquide simulateur. Dans chaque tube nous avons introduit 5 ml de liquide et un film carré ( $2 \times 2\text{cm}^2$ ).

### **III.4.2. Choix des liquides simulateurs d'aliments et des conditions d'essai.**

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser deux liquides (l'éthanol pur et l'hexane) comme simulateurs d'aliments gras pour étudier la migration du BHT à partir du PLA.

### **III.5. Techniques expérimentales d'analyses utilisées**

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

#### **III.5.1. La Spectroscopie UV-Visible:**

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

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

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

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

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

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

Tableau III.3 Concentrations des solutions étalons filles de BHT dans l'hexane et l'éthanol pur.

<b>Dénomination des solutions</b>	<b>CM</b>	<b>CF1</b>	<b>CF2</b>	<b>CF3</b>	<b>CF4</b>	<b>CF5</b>	<b>CF6</b>
<b>Concentrations (g/l)</b>	0,040	0,030	0,020	0,010	0,004	0,002	0,0004

### **III.5.2 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)**

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

- Caractériser le BHT, broyés avec du KBr spectroscopique.
- Caractériser le PLA utilisé sous forme de films avec et sans additif.
- Étudier la cinétique de la migration de BHT à partir des films analysés avant et après les essais de migration.

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

Les conditions opératoires sont telles que:

- Resolution: 2  $\text{cm}^{-1}$
- Nombre de scans: 10
- Domaine de fréquence: 400-4000  $\text{cm}^{-1}$

### **III.5.3 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) :**

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

Les conditions opératoires sont telles que:

- colonne C18
- Phase mobile Acétonitril
- Débit: 1 ml/mn.
- Longueur d'onde 276 nm.
- Volume d'injection 25 $\mu$ l.

Nom du document : Chapitre III IMP  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : chafia  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 10/09/2013 23:57:00  
N° de révision : 26  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:30:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 184 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:53:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 4  
Nombre de mots : 906 (approx.)  
Nombre de caractères : 4 987 (approx.)

## Chapitre IV: Résultats et discussions

### IV.1 Introduction

Notre travail consiste à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le phénomène de migration du BHT présent dans le PLA mis au contact de l'hexane et l'éthanol. Il s'agit de la température et de la nature du milieu liquide au contact des films plastiques. La migration du BHT dans les liquides a été suivie par la spectroscopie UV-Visible et la HPLC. Dans le cas des films, c'est la variation de la masse et les modifications des spectres IRTF avant et après les tests de migration qui vont nous renseigner sur la diffusion de l'additif. Les résultats obtenus par les trois techniques analytiques seront alors comparés.

### IV.2 Caractérisation spectroscopique et chromatographique du BHT et le PLA

#### IV. 2.1 Caractérisation du BHT dans l'ultraviolet

Le BHT a été mis en solution séparément dans l'hexane (ou dans l'éthanol) à raison de 0,044 g/l. Chaque mélange a été analysé par un balayage de la zone spectrale comprise entre [200; 400] nm. Les spectres enregistrés et illustrés par la figure IV.1 montrent un maximum d'absorption commun à 276 nm attribué aux insaturations du noyau aromatique constituant la structure chimique [38]

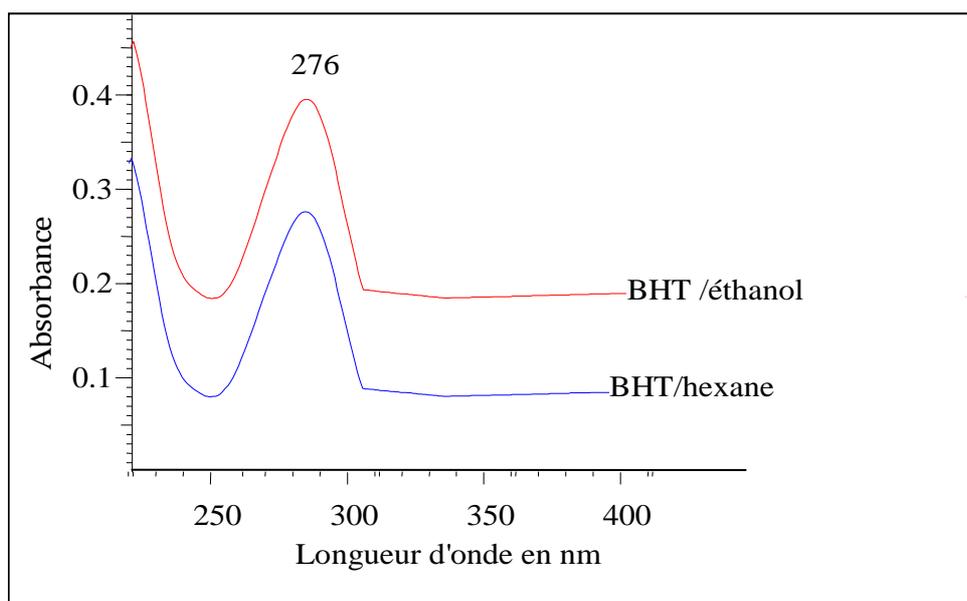


Figure IV.1. Spectres UV du BHT en solution dans l'hexane (ou l'éthanol)

### IV.2.2. Caractérisation du BHT et du PLA par la spectroscopie IRTF

Les spectres du BHT et des films en PLA avec et sans additif enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont illustrés par la figure IV.2 et IV.3, respectivement.

#### IV.2.2.1 Cas du BHT

La figure IV.2 correspond au spectre IRTF du BHT enregistré entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , elle met en évidence trois bandes caractéristiques à 3626  $\text{cm}^{-1}$ , 1230  $\text{cm}^{-1}$  et 866  $\text{cm}^{-1}$  associées à un groupement OH phénolique, C-O et C-H aromatique, respectivement.[39]

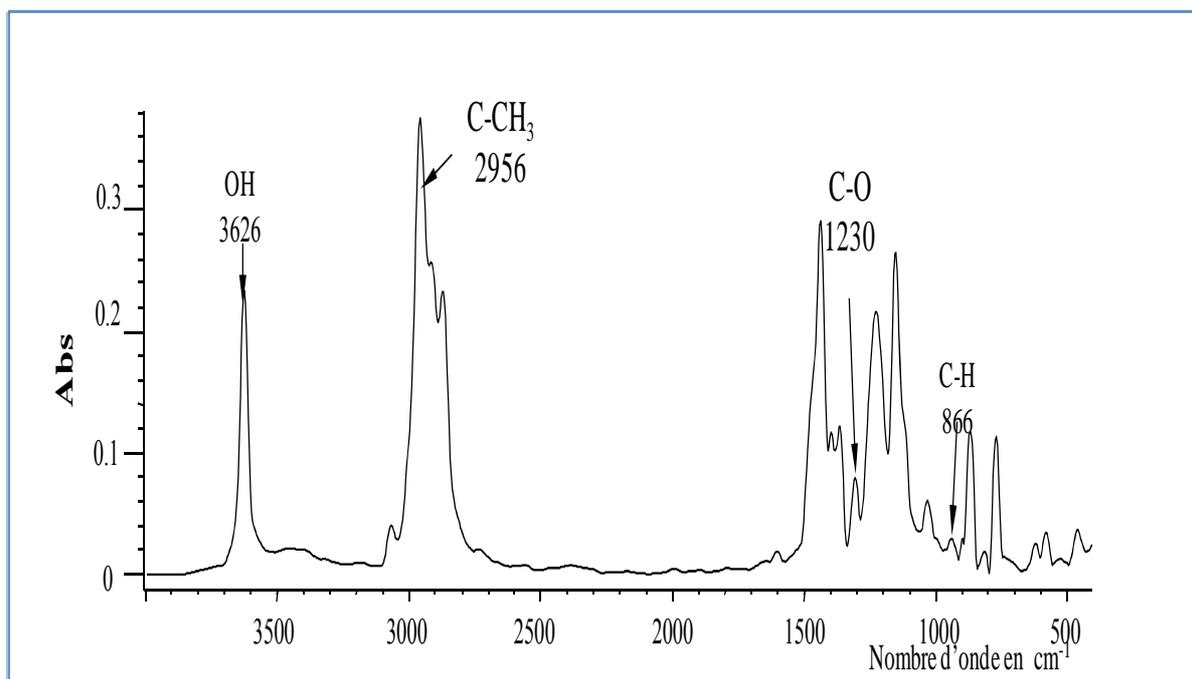


Figure IV.2. Spectre IRTF du BHT

#### IV.2.2.2 Cas du PLA

Les spectres des films (F) avec et sans additif (F<sub>0</sub>) montrent la présence des bandes OH acide dans la zone comprise entre 3500 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  (figure IV.3). Les fonctions acides C=O et C-O sont marqués par la bande large entre 1700 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  et 1456  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement.

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

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

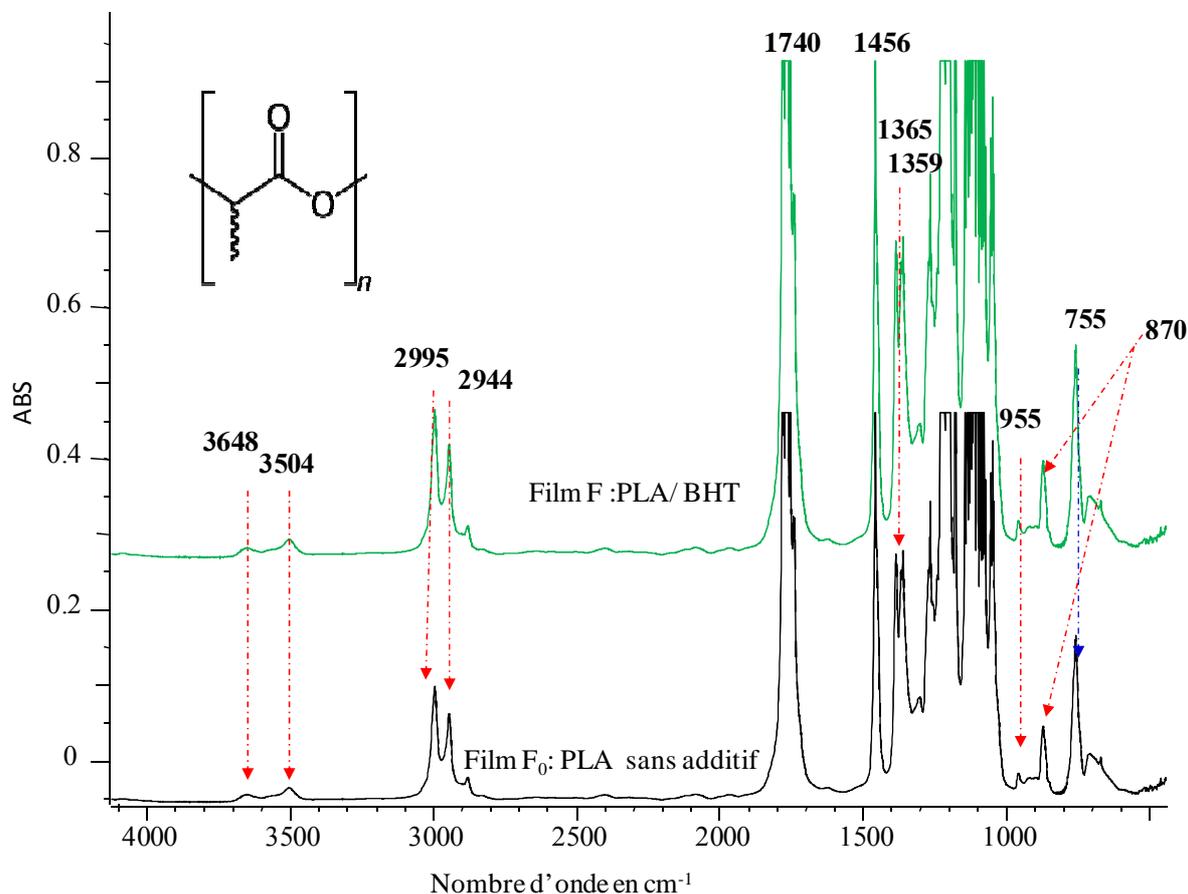


Figure IV.3. Spectres IRTF des films F<sub>0</sub> et F.

### IV.2. 3. Caractérisation du BHT par la HPLC.

Des mélanges éthanol/BHT ont été analysés par la HPLC à différents concentrations (gamme d'étalonnage Annexe A 1). Les chromatogrammes enregistrés mettent en évidence un pic caractéristique à 0,90 mn dont l'aire est proportionnelle à la concentration du BHT, ce qui signifie que le composé est pur. La figure IV.4 illustre à titre d'exemple le chromatogramme d'une solution la plus concentrée 0.033 g/L.

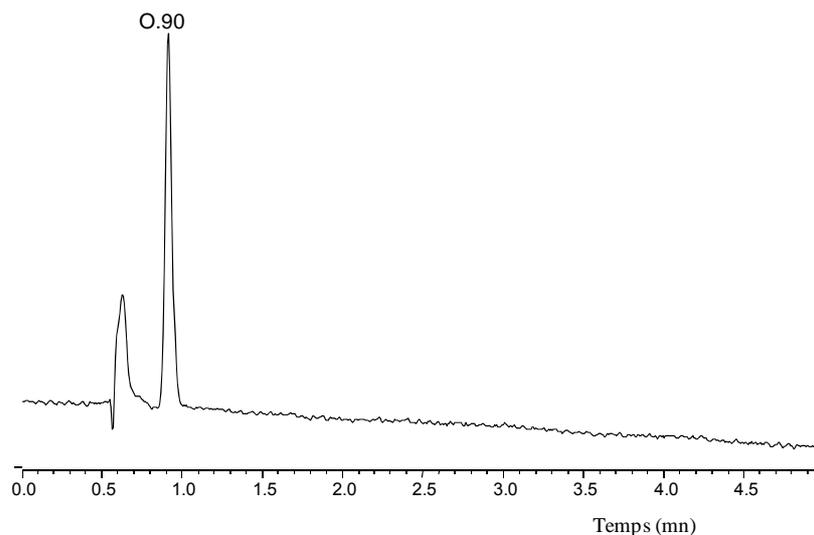


Figure IV.4. Chromatogramme du BHT dans l'éthanol à 0,033 g/L.

### IV.3. Étude de la migration du BHT dans l'hexane et l'éthanol par gravimétrie

Les films utilisés dans les tests de migration ont été séchés ensuite pesés avant et après les essais. La variation de la masse des films exprimés par l'équation IV.1. Peut se traduire par :

$$\delta = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{équation IV. 1})$$

Où,

$m_t$  : masse du film après le test de migration à l'instant  $t$ .

$m_0$  : masse du film avant le test.

$t$  : durée de contact entrée film et le liquide.

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

#### IV.3.1. Cas des essais réalisés dans l'éthanol à 40°C et 70°C

Les pesées des films avant et après les tests de migration ont permis d'obtenir les résultats représentés par la figure IV.5. Ainsi, nous avons remarqué une perte de masse des films dans le cas des essais réalisés aux deux températures (40°C et 70°C). Pour chaque situation étudiée nous avons mentionné sur la figure IV.5 la masse moyenne du BHT ( $M_{\text{add moy } T^{\circ}\text{C}}$ ) présente dans les films à  $t_0$ . De ce fait, nous avons observé que les plus petites masses perdues pour l'ensemble des films utilisés sont 10 fois plus élevées que

$M_{add\ moy\ T^{\circ}C}$ . A titre d'exemple, au bout de 60 mn les pertes de masse notées à 40°C et 70°C sont de 0.0009 g >  $M_{add\ moy\ 40^{\circ}C}$  et 0.0016 g >  $M_{add\ moy\ 70^{\circ}C}$ , respectivement. Nous rappelons que les valeurs de  $M_{add\ moy}$  à 40°C et 70°C sont de 0.00028g et 0.0002 g dans cet ordre de classement. Ce résultat serait associé à une migration globale (additif et solvant résiduel: chloroforme non éliminé au cours du premier séchage des films avant leur immersion dans les simulant liquide).

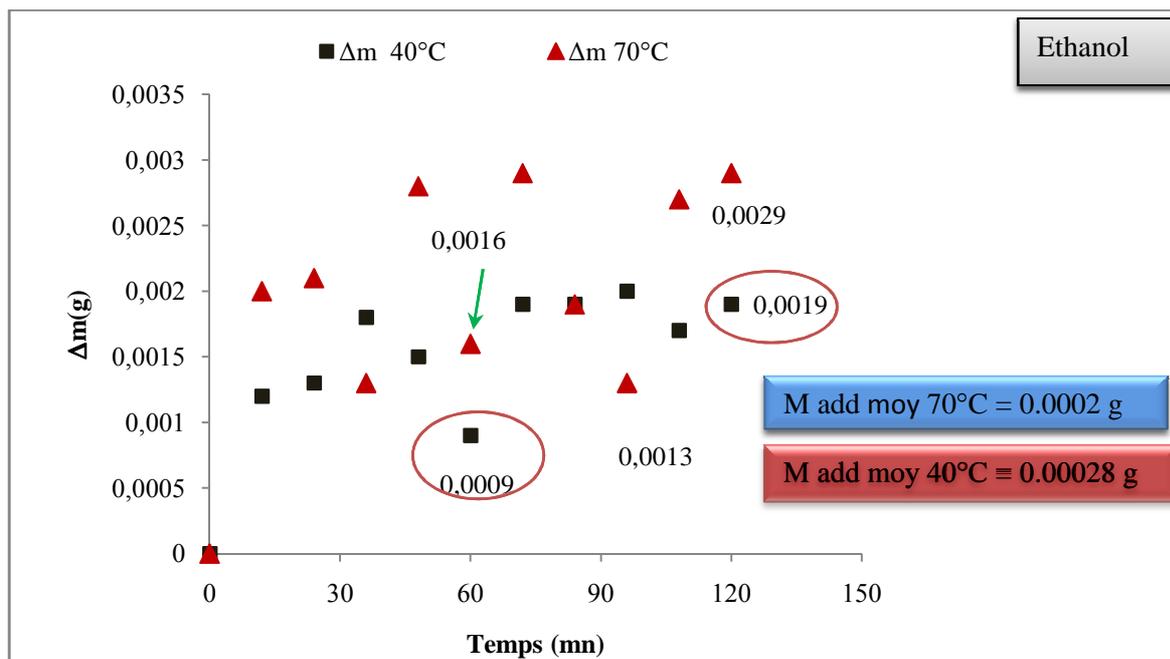


Figure IV.5. Variation de la masse des films au cours des tests de migration dans l'éthanol.

### IV.3.2. Cas des essais réalisés dans l'hexane à 24°C, 40°C et 70°C

Comme précédemment nous avons noté une perte de masse des films en PLA mis au contact de l'hexane (figure IV.6). Toutefois, les masses perdues restent dans tous les cas considérés plus élevées à celles du BHT présentes initialement ( $M_{add\ moy\ T^{\circ}C}$ ) dans les films utilisés pour les tests de migration. Ce qui supposerait qu'en plus du BHT, il y aurait la migration d'autres composés, notamment le chloroforme résiduel.

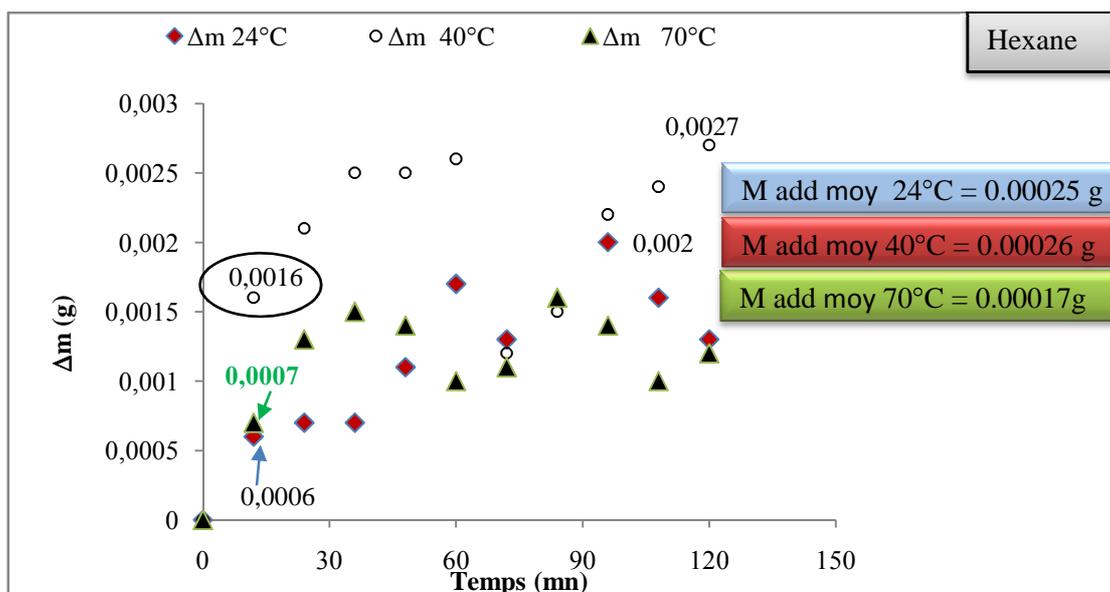


Figure IV.6. Variation de la masse des films au cours des tests de migration dans l'hexane.

#### IV.4. Étude de la migration du BHT dans l'hexane et l'éthanol par la spectroscopie IRTF.

Des tests de migration ont été effectués pendant 10 jours à (4°C, 40°C) et 2 heures à 70°C dans l'éthanol et l'hexane. Les films utilisés ont été séchés puis analysés par la spectroscopie IRTF avant et après les essais de migration. Les modifications spectrales vont nous renseigner sur une éventuelle perte d'additif. Celle-ci devrait se traduire par une diminution de la bande OH commune au BHT et le PLA au cours du temps. Par ailleurs, la diffusion des simulants liquides dans les films en PLA serait marquée par l'augmentation de l'ensemble des bandes d'absorption. Les figures IV.7-10. illustrent le phénomène d'interaction PLA-éthanol à 4°C, 40°C et 70°C.

##### IV.4.1 Cas des essais réalisés à 4°C

Les modifications spectrales observées entre  $t_0$ ,  $t_5$  (5 jours) et  $t_{10}$  (10 jours) sont représentées par la figure IV.7 qui met en évidence la régression de certaines bandes et l'augmentation d'autres.

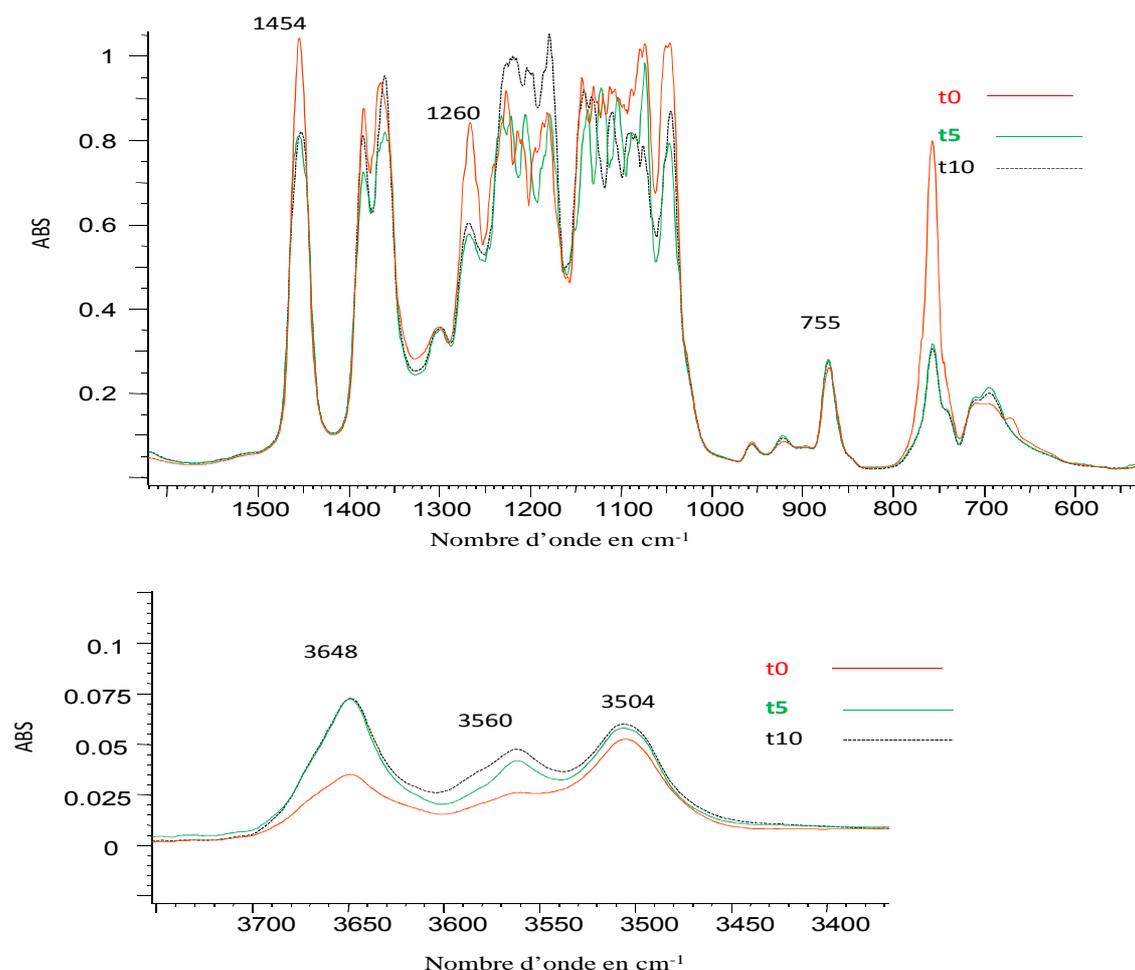


Figure IV.7. Spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 4°C à  $t_0$ ,  $t_5$  (5 jours) et  $t_{10}$  (10 jours).

Comme les bandes du BHT ( $866\text{ cm}^{-1}$ ,  $1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $3626\text{ cm}^{-1}$ ), et PLA ( $870\text{ cm}^{-1}$ ,  $1266\text{ cm}^{-1}$ ,  $3648\text{ cm}^{-1}$ ) du chevauchent il serait difficile d'observer la régression des bandes caractéristiques de l'additif. A cet effet, nous avons essayé de sélectionner quelques bandes (tableaux IV.1) dont nous avons suivi l'évolution. Aussi, nous avons remarqué une régression considérable (39,8 % à  $t_5$ ) de la bande  $755\text{ cm}^{-1}$  commune au PLA et au chloroforme [Annexe A2]. Le solvant a été utilisé pour la préparation des films, sa présence à l'état résiduel dans ces derniers serait due à leur court séchage avant les tests de migration. Le chloroforme étant plus léger que le BHT, il va migrer le premier entraînant avec lui l'antioxydant et les composés de faibles poids moléculaires de natures inconnues qui pourrait être présents éventuellement dans le PLA.

Tableau IV.1. Évolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 4°C 5 et 10 jours.

Maximum d'absorption cm-1	% à t <sub>5</sub>	% à t <sub>10</sub>
755	39.8	44.17
1266	28.26	17.81
1454	4.71	9.79
3504	1.11	-24.13
3648	-73.82	-75.01

La migration de l'antioxydant pourrait être attribuée à la régression de la bande 1266 cm<sup>-1</sup>. Les résultats montrent qu'au bout de 5 et de 10 jours l'additif serait perdu à 28,26 % et à 17,81 %. Théoriquement, la migration augmenterait avec la durée de contact. Cependant, nous observons l'inverse. En effet, ceci serait dû à la diffusion du liquide dans le film qui fait que l'épaisseur de ce dernier devient plus importante. Ce qui augmenterait l'aire de l'ensemble des bandes d'absorption, notamment, la bande OH à 3648 cm<sup>-1</sup> commune à l'éthanol, PLA et le BHT créant un masquage de la réelle migration de l'additif. La représentation graphique de cette progression est liée est illustrée par la figure IV.8

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

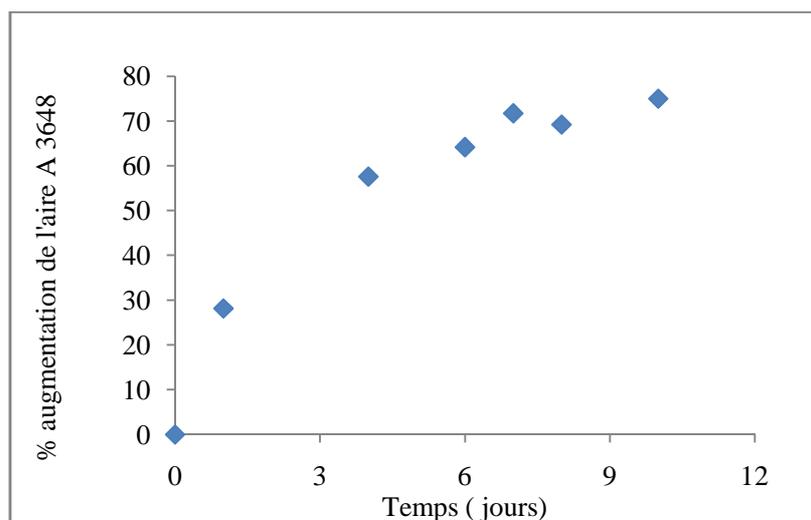


Figure IV.8. Évolution de la bande OH à  $3648\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des films au contact de l'éthanol à  $4^{\circ}\text{C}$ .

Comme il est mentionné dans la littérature [40], le phénomène de migration est déclenché par un gradient de concentration dans les milieux étudiés. De ce fait, on assiste à la diffusion des simulants liquides mis au contact des films plastiques d'une part. D'autre part, les constituants des films (additifs et adjuvants) de bas poids moléculaire migrent rapidement et en grande quantité dans les liquides. La migration est accélérée par la l'augmentation de la température et la teneur en matière grasse des aliments conditionnés dans les emballages plastiques. [40]

#### IV.4.2 Cas des essais réalisés à $40^{\circ}\text{C}$

L'étude des spectres enregistrés à  $t_5$  et  $t_{10}$  (figure IV.9) a montré que une diminution similaire à celle obtenue à  $40^{\circ}\text{C}$ , elle est de 39,84 et 45,9 % de la l'aire de la bande  $755\text{cm}^{-1}$ . Quant à la bande  $1266\text{ cm}^{-1}$ , nous avons noté qu'après 10 jours de contact la diminution de l'aire est supérieure à celle obtenue au bout de 5 jours (tableau IV.2), ce qui concorde avec les données de la littérature [40]. La diffusion de l'éthanol est également observée par l'augmentation des bandes de la zone d'absorbance  $[3700; 3400]\text{ cm}^{-1}$ .

Tableau IV.2. Évolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF des films en PLA mis au contact de l'éthanol à 40°C.

Maximum d'absorption $\text{cm}^{-1}$	% à $t_5$ (5 jours)	% à $t_{10}$ (10 jours)
755	39.84	45.9
1266	25.69	33.97
1454	-18.55	-20.89
3504	18.46	32,41
3649	-87.81	-116.32

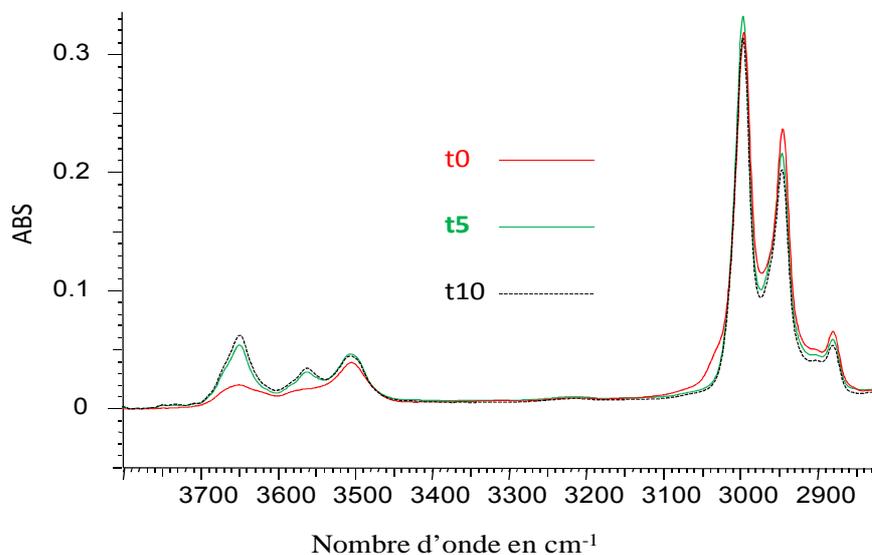
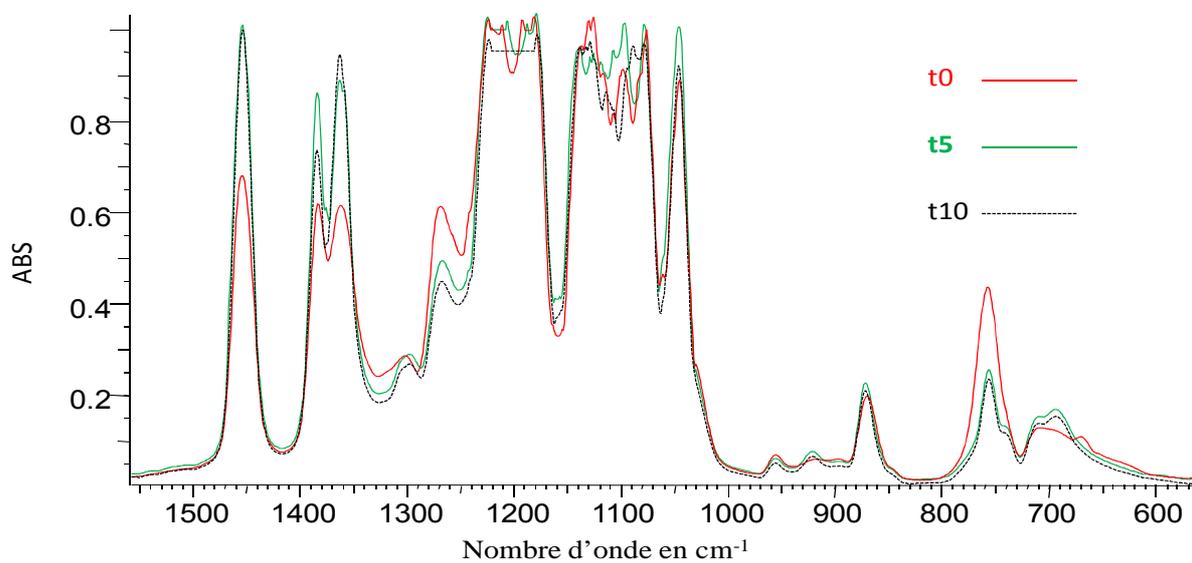


Figure IV.9. Spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 40°C pendant 5 et 10 jours.

#### IV.4.3 Cas des essais réalisés à 70°C

A 70°C les résultats obtenus pour la bande 755  $\text{cm}^{-1}$  sont du même ordre de grandeur que les deux cas précédents (tableau IV.3). Par ailleurs, on a remarqué qu'au bout de 108 mn la % de régression de la bande 1266  $\text{cm}^{-1}$  est inférieur à celui observé après 48 mn contrairement aux données de la littérature. C'est la diffusion de l'éthanol qui est importante à 70°C comme le montre (la figure IV.10) et qui en est la cause, créant ainsi un effet de masquage de la réelle diminution de la bande considérée et la migration du BHT.

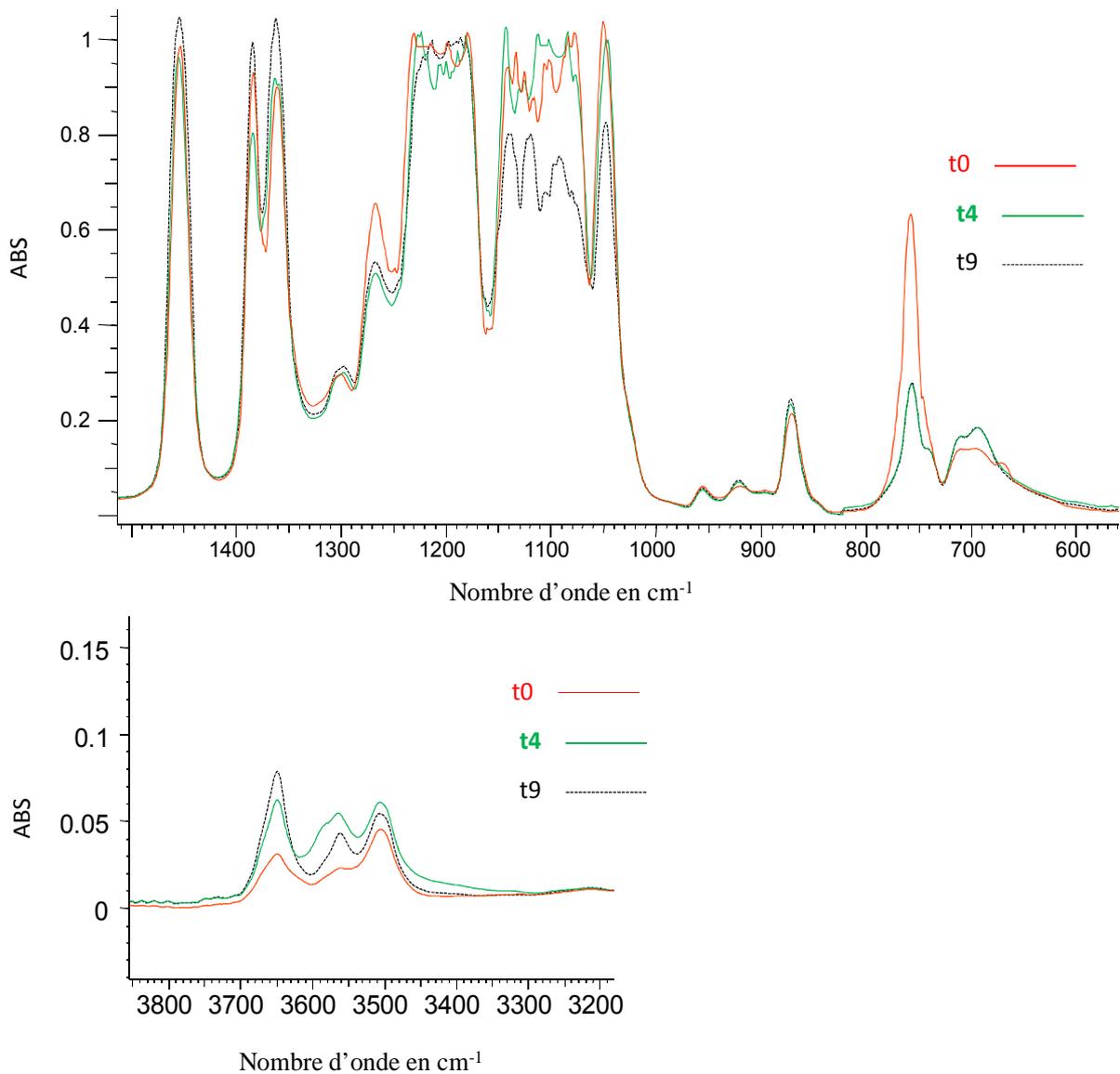


Figure IV.10. Spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 70°C au bout de  $t_4$  (48 mn) et  $t_9$  (108 mn).

Tableau IV.3. Évolution des bandes d'absorption dans les spectres IRTF d'un film en PLA mis au contact de l'éthanol à 70°C pendant 48 et 108 mn.

Maximum d'absorption $\text{cm}^{-1}$	% à $t_4$ (48 mn)	% à $t_9$ (108 mn)
755	33.04	47.64
1266	21.67	17.57
1454	10.88	-6.21
3504	-75.38	-14.72
3649	-54.56	-103.63

#### IV.5. Étude de la migration du BHT dans l'hexane et l'éthanol par la spectroscopie UV-visible et la HPLC.

L'ensemble des échantillons liquides mis au contact des films en PLA aux quatre températures 4°C, 24°C, 40°C et 70°C ont été analysés à 276 nm. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures IV.11, 12. Ainsi, on n'a observé la présence du BHT dans les liquides dû au phénomène de migration :

##### IV.5.1. Migration du BHT dans l'éthanol

###### IV.5.1.1 Cas des essais réalisés à 4°C:

Les taux de migration exprimé en % augmentent avec la durée de contact. Les valeurs détectées par la spectroscopie UV-visible à 276nm et la HPLC sont de 6,72 % et 9,8 % au bout de 5 jours, respectivement (figure IV.11). Les quantités migrantes de BHT désignées par

migration spécifique **MS** et détectées par ces deux techniques (UV-visible, HPLC) sont de 4,28 mg/ kg et 6.29 mg/ kg de simulant d'aliment gras dans l'ordre de classement précédent. Ces valeurs sont relativement supérieures à la limite de migration spécifique **LMS** du BHT qui est fixée par la réglementation à 3 mg/ kg d'aliment [13].

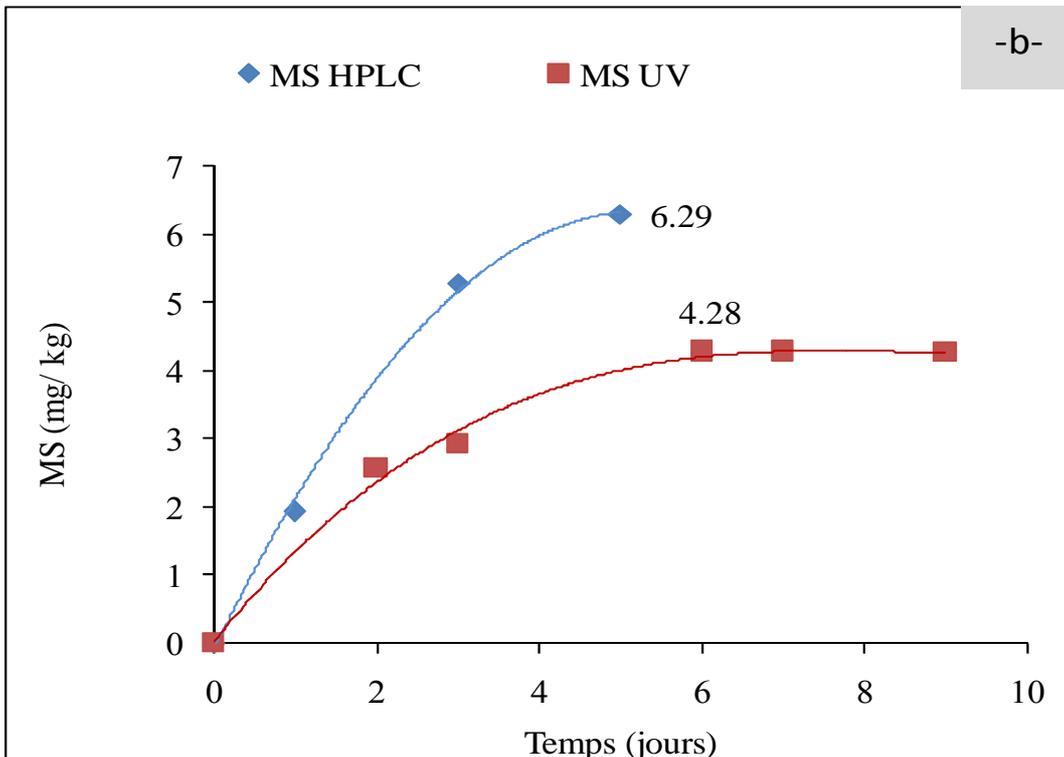
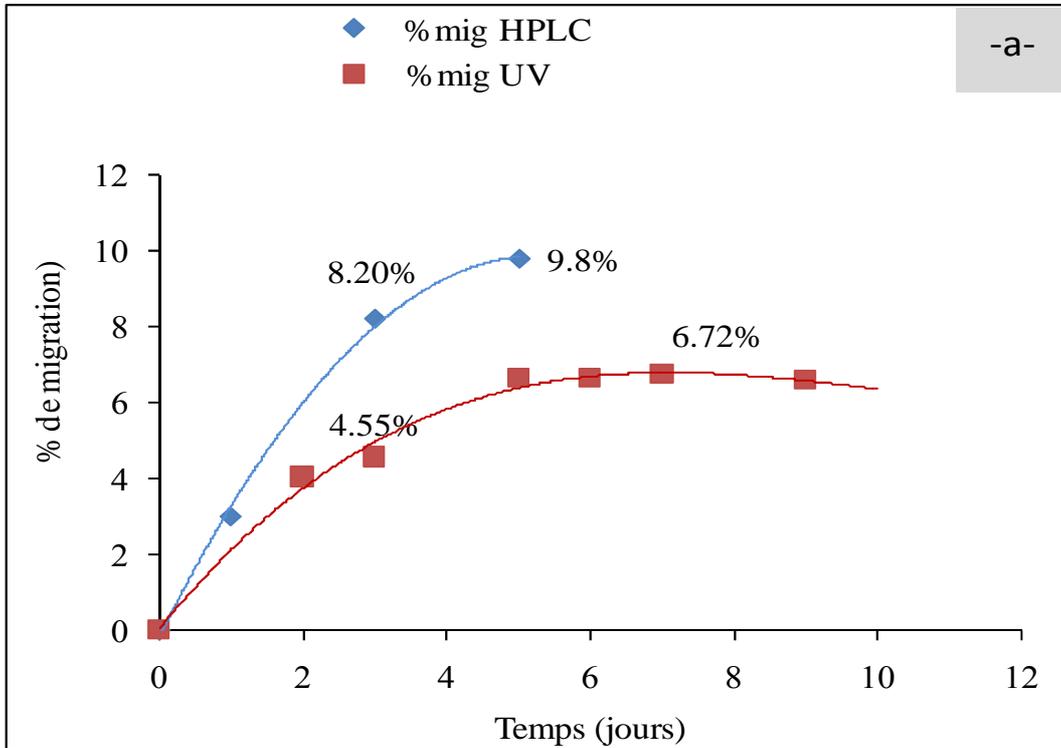


Figure V.11. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'éthanol à 4°C.

#### IV.5.1.2 Cas des essais réalisés à 24°C

Aucune trace de BHT n'a été détectée par la spectroscopie UV-visible à 276 nm. Nous tenons à signaler que l'essai à été réalisé dans 10 ml d'éthanol. De ce fait le milieu est assez dilué pour que les traces de BHT migrées puissent être détectées. Cependant, la HPLC a détecté un % de migration de 8,93 % au bout de 72 mn (figure IV.12), ce qui correspond à une migration spécifique **MS** de 3.35 mg/ kg de simulant alimentaire qui est très proche de la **LMS** (3 mg/kg de simulant alimentaire).

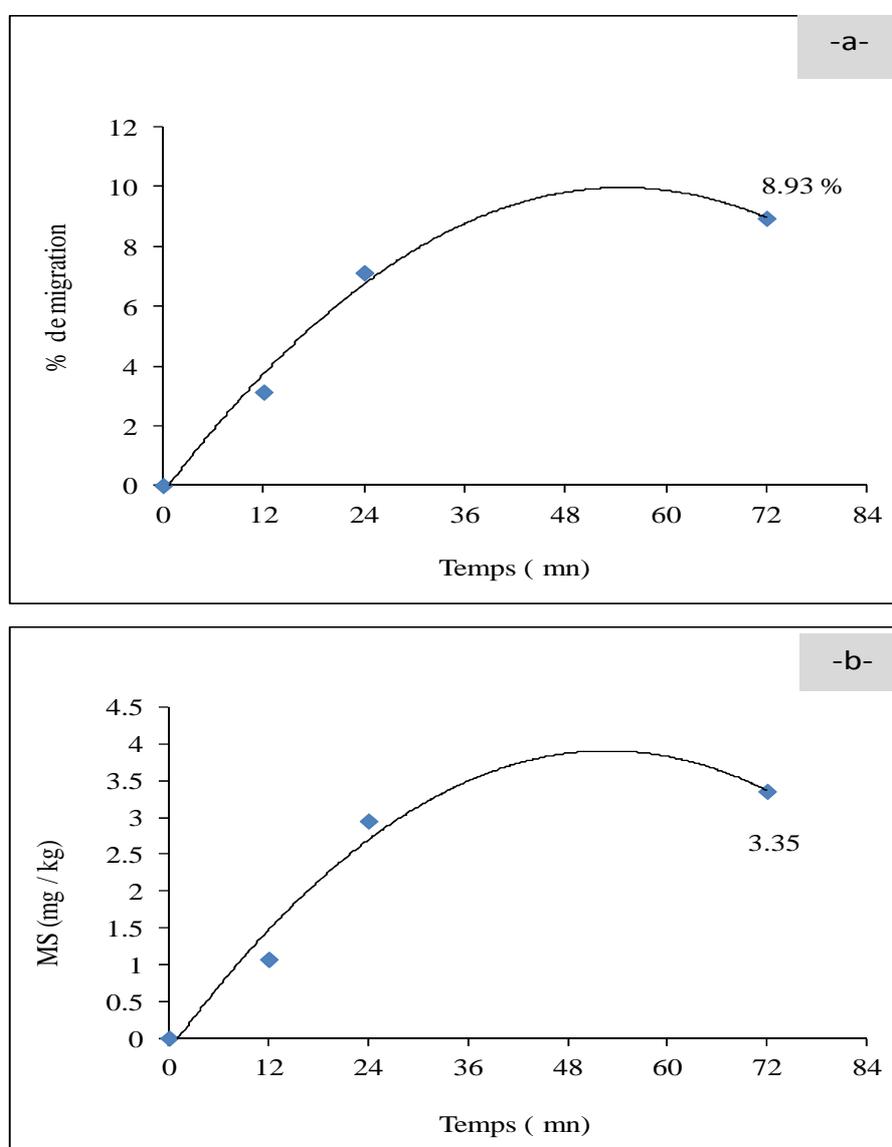


Figure IV.12. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'éthanol à 24°C obtenus par HPLC.

**IV.5.1.3 Cas des essais réalisés à 40°C :**

Les taux de migration exprimé en % augmentent avec la durée de contact (figure IV.13 a). La spectroscopie UV-visible et la HPLC ont donné lieu à des % de migration respectifs de 7.68 % et 5,5 % à la fin de l'essai qui s'est effectué au bout de 2 heures. Les quantités migrantes MS de BHT sont de l'ordre de 5,32 mg/ kg et 4,553 mg/ kg de simulant d'aliment gras, elles sont relativement supérieures à la limite de migration spécifique LMS [13]. Il est important de signaler que l'écart entre les MS (HPLC) et MS (UV 276 nm) n'est pas très élevée (figure IV.13 b).

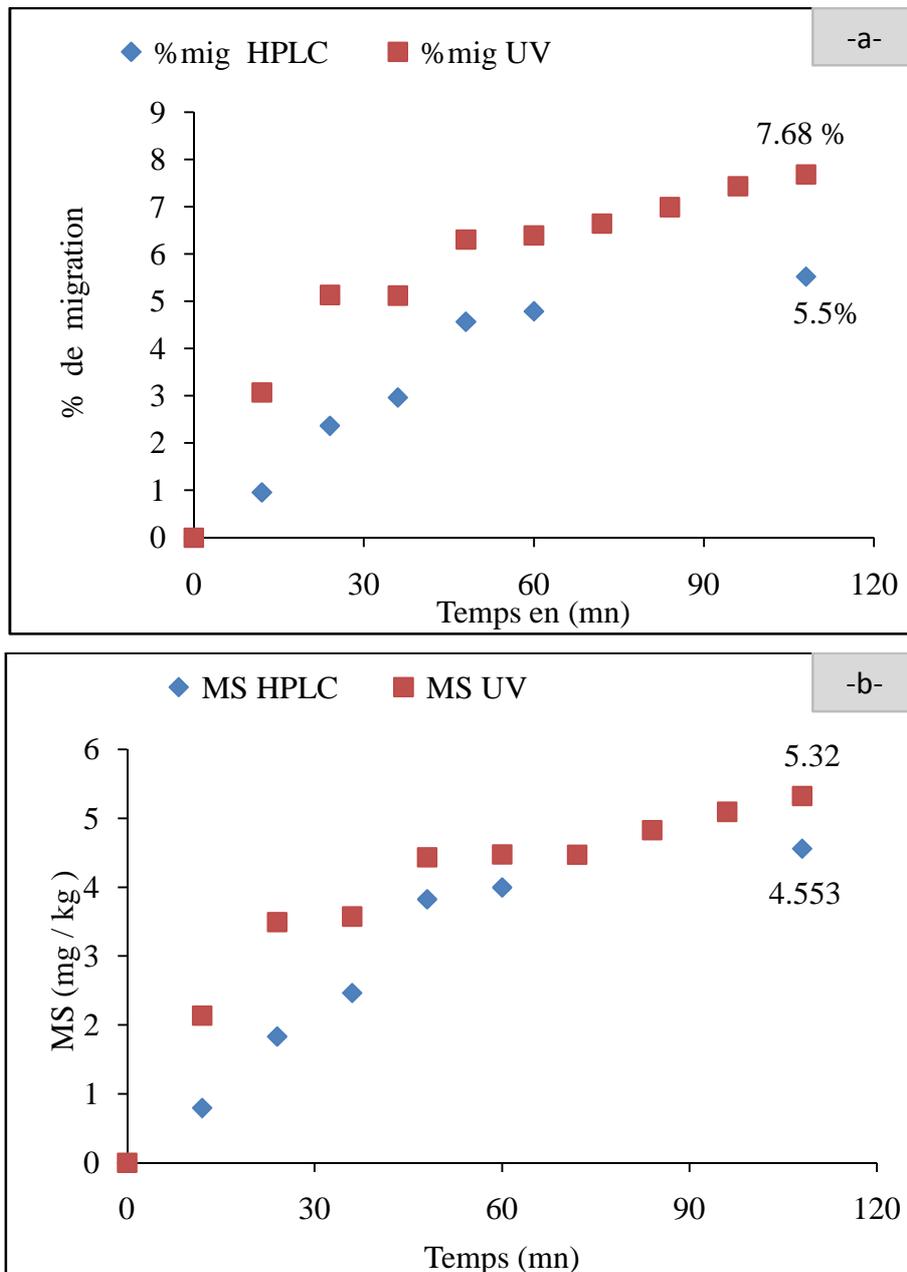


Figure IV.13. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'éthanol à 40°C.

**IV.5.1.4 Cas des essais réalisés à 70°C :**

Par la HPLC nous avons observé que 45,6 % de la quantité d'additif présente initialement dans le film migre dans l'éthanol au bout de deux heures. Alors que la spectroscopie UV-visible à 276 nm a permis de détecter une perte d'antioxydant de 9,1%. Les MS correspondantes sont de 41,9 mg/kg et 5,54 mg/kg simulant d'aliment gras, respectivement (figure. IV.14 a, b).

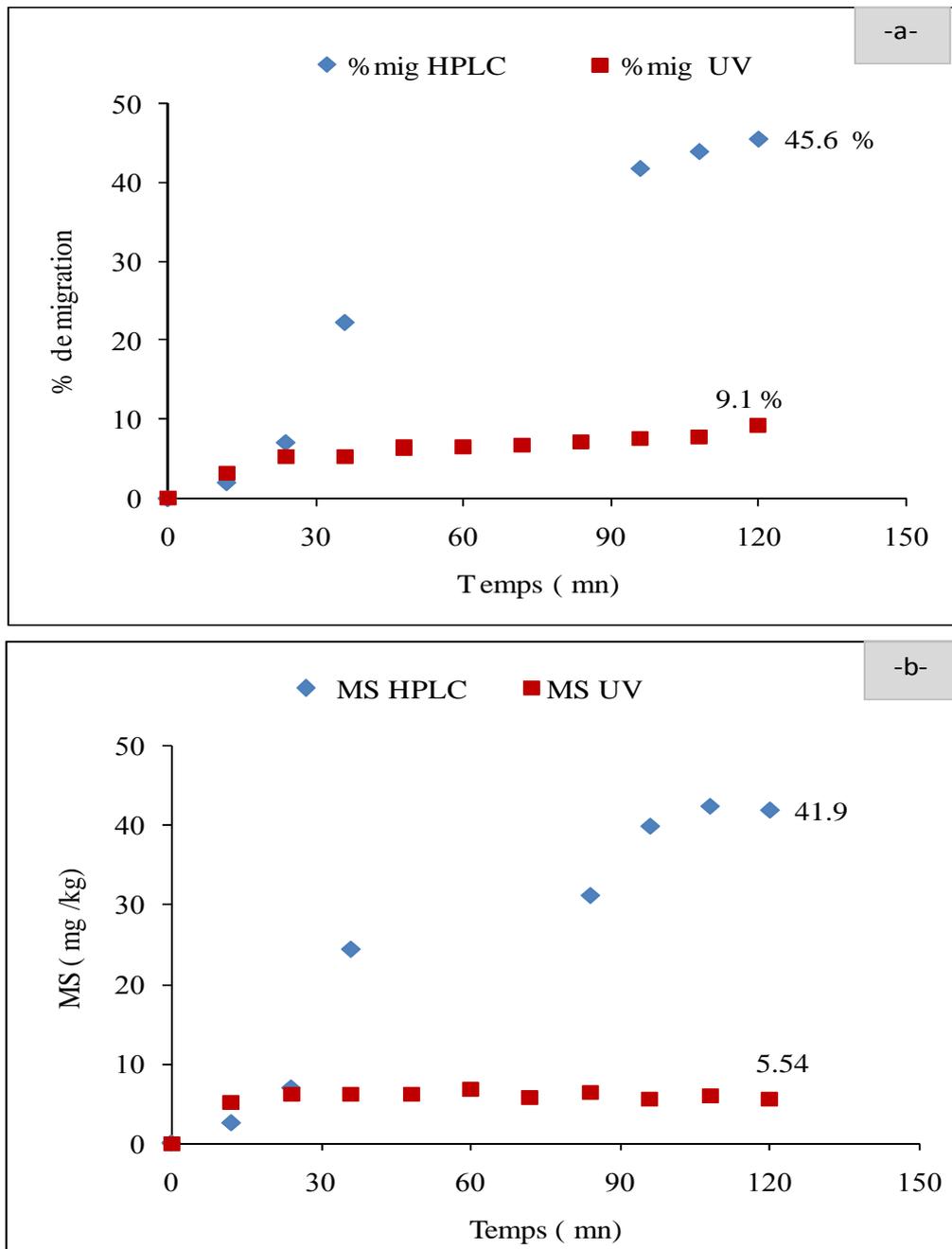


Figure IV.14. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'éthanol à 70°C.

Cet important écart serait associé uniquement à l'évaporation du liquide qui a fait augmenter la concentration des échantillons avant l'analyse. Nous tenons à signaler que l'analyse chromatographique a été effectuée un mois après celle faite par la spectroscopie UV-visible à 276 nm.

#### IV.5. 2. Migration du BHT dans l'hexane par la spectroscopie UV-visible

##### IV.5.2.1 Cas des essais réalisés à 24°C.

La migration du BHT dans l'hexane pendant 10 jours à 24°C a atteint les 15%, ce qui donne une valeur de la MS de l'ordre de 11,46 mg / kg de simulant alimentaire. Cette valeur est presque 4 fois plus élevée que la LMS du BHT (figure IV.15 a, b).

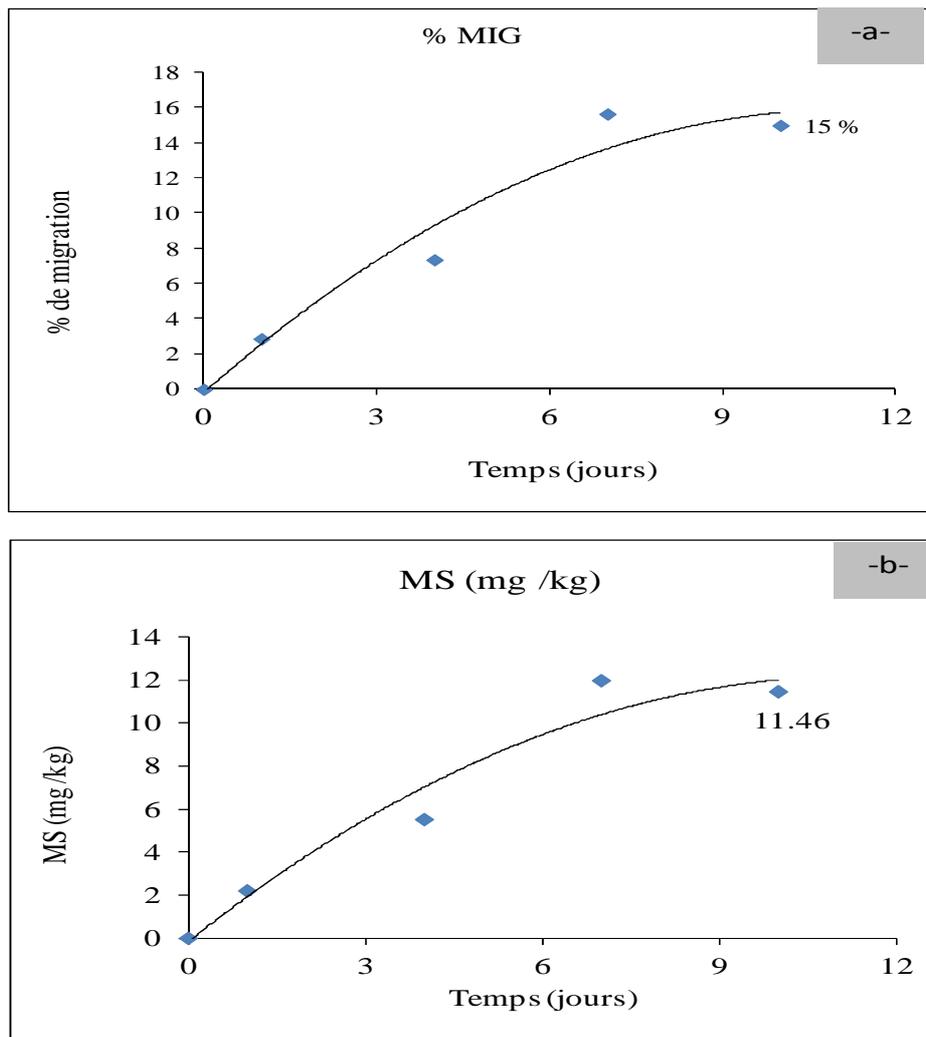


Figure IV.15. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'hexane pendant 10 jours à 24°C

**IV.5.2.2 Cas des essais réalisés à 40°C et 70°C :**

Les résultats d'essais réalisés à 40°C et 70°C dans l'hexane montrent une augmentation avec la durée de contact et la température conformément aux données de la littérature (figure IV.16 a, b). [ ] Ainsi, à 40°C le taux de migration atteint les 37,37% à la fin de l'essai. Ce qui donne une quantité de BHT migrée MS de l'ordre 30,38 mg/kg. Ce résultat est 10 fois plus grand que la LMS (3mg/ kg).

A la fin des essais effectués à 70°C, le taux de migration est de 46,24 % de la quantité présente initialement dans le film. La valeur de la migration spécifique MS du BHT serait équivalente à 39,78 mg de BHT/kg de l'hexane. Cette valeur obtenue est 13 fois supérieur a la limite de migration spécifique (LMS).

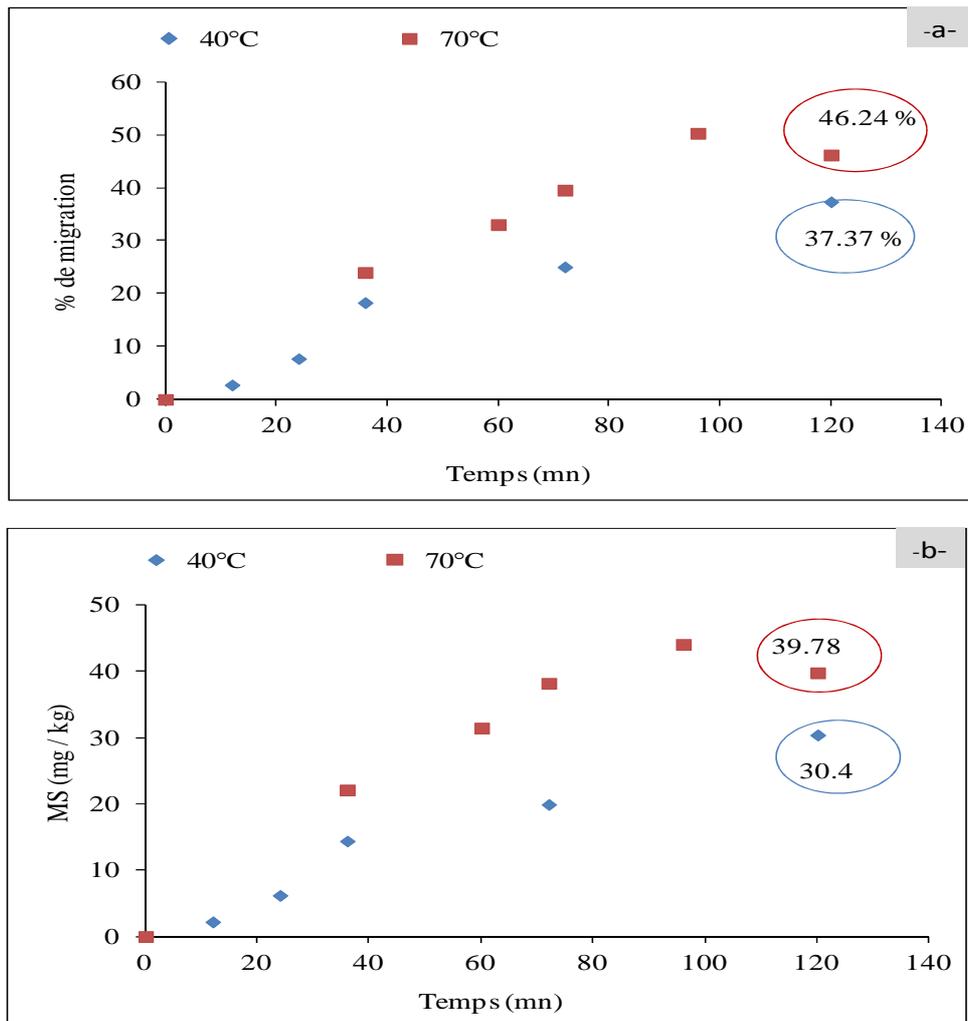


Figure IV.16. Évolution des % de migration (-a-) et de MS (-b-) du BHT dans l'hexane pendant 2 heures à 40°C et 70°C.

En comparant les résultats obtenus dans les deux simulants alimentaires liquides à 4°C ; 24°C, 40°C et 70°C (tableau IV.4), nous remarquons que la migration est accélérée par l'augmentation de la température dans l'hexane.

Tableau IV.4. Valeurs des MS du BHT dans l'éthanol et l'hexane à la fin des essais.

Température		4°C	24°C	40°	70°C
Éthanol MS (mg /kg)	UV 276 nm	4,28	0	5,52	5,54
	HPLC	6,29 (10 jours)	3,35 (2 heures)	4,533 (2 heures)	41,9 (2 heures)
Hexane MS (mg /kg)	UV 276 nm	---	11,46 (10 jours)	30,4 (2 heures)	39,78 (2 heures)
	HPLC	---	---	---	---

Nom du document : Chapitre IV resultats discussion  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 14/09/2013 23:38:00  
N° de révision : 41  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:32:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 1 842 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:54:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 19  
Nombre de mots : 2 635 (approx.)  
Nombre de caractères : 14 495 (approx.)

## Références bibliographiques

- [1] J. H. Hottchkiss, "An overview of food and packaging interaction", Food Packaging Interaction, ACS symposium series, ACS Books Advisory Board, (1988), 1-10.
- [2] E.L. Bradley, L. Castle, J.S. Daya, I. Ebner, K. Ehlertc, R. Hellingd, S. Kosterc, J. Leak and K. Pfaff, Comparison of the migration of melamine from melamine–formaldehyde plastics ('melaware') into various food simulants and foods themselves Food Additives and Contaminants, Vol. 27, No. 12, 2010, 1755–1764
- [3] N. von Goetz , L. Fabricius , R. Glaus , V. Weitbrecht , D. Günther, K. Hungerbühler, Migration of silver from commercial plastic food containers and implications for consumer exposure assessment, Food Additives & Contaminants: Part A, Vol. 30, No. 3, 2013, 612–620.
- [4] F. GERARDI, J. COUCHOUDI, Les emballages rigides en matière plastique pour les denrées agroalimentaires, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2<sup>ème</sup> édition, Paris, Technique et Documentation Lavoisier ; 1998
- [5] <http://fr.wikipedia.org/> Polyéthylène basse densité.
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/> Polyéthylène haute densité.
- [7] <http://fr.wikipedia.org/wiki/> Polypropylène.
- [8] M. REYNE, les plastiques dans l'emballage, édition HERMES, Paris (1991)
- [9] <http://fr.wikipedia.org/wiki/> Polychlorure\_de\_vinyle
- [10] <http://fr.wikipedia.org/wiki/> Polystyrene
- [11] <http://fr.wikipedia.org/wiki/> Polyethylene téréphtalate
- [12] <http://fr.wikipedia.org/wiki/> Acide\_polylactique
- [13] National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review, Compiled by OMRI for the USDA National Organic Program Butylated Hydroxytoluene (BHT) Crops, 2002, 30, September.
- [14] F. Mammeri, Étude de la migration du BHT un antioxydant phénolique du polystyrène vers quelques milieux simulateurs d'aliments, mémoire de magistère, Université de Blida (2012). Pp 10

- [15] P.Y. Pennarun, Migration à partir des bouteilles en PET recyclé. Élaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, Thèse de doctorat, université De Reims Champagne-Ardenne (2001). Pp 65
- [16] Journal officiel de l'Union européenne, 15.1.2011, Règlement (UE) No 10/2011 de la commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.
- [17] JORA N°38 du 7 Rajab 1431 (20 juin 2010.)
- [18] G. BUREAU, La neutralité des emballages alimentaires: les évolutions réglementaires, 1996, Ind. Alim. Agr, N°4, Pp185-188.
- [19] B. Marcato, S. Guerra, M. Vianello, S. Scalia, Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastics into oleaginous vehicles. 2003, International Journal of Pharmaceutics. 257, pp 217–225.
- [20] V. Ducruet, Riquet, A. M., Feigenbaum, A., 1992, Les liquides simulants, contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires: interaction du PVC rigide avec les esters d'acides gras, Revue Française des corps gras, N° 11-12 Novembre- Décembre, pp 317-324.
- [21] A. Feigenbaum, Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, L'emballage des denrées alimentaires de grandes consommations, 1998, Edition Technique & Documentation -Lavoisier, Paris.
- [22] 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.
- [23] B. Mohammad-Bassem, Étude Des Correlations Structure-Propriétés tinctoriales Des Fibres D'acide Polylactique (Pla), Thèse de doctorat, Université De Haute Alsace Ensisa-Lpmt (2010). Pp 10-
- [24] S. CHAOUI, Élaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif. Pp 34-
- [25] L. SAMBHA'A, Contribution A L'étude De La Structure Et De La Texture Du Pla. Effet De La Dégradation Hydrothermale, Thèse de doctorat, L'université De Haute Alsace (2011). Pp 39-41
- [26] C. Westphal, C. Perrot, S. Karlsson, Py-GC/MS as a means to predict degree of degradation by giving microstructural changes modelled on LDPE and PLA, Polymer Degradation and Stability 73 (2001) 281-287.
- [27] A. torres de dominguez, S. roussos, M. Vert, S.M. LI, C. Son col, Bioconversion de l'amidon en acide L(+) lactique, synthèse chimique du poly (acide lactique) et dégradation par

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

[28] E. Maziers, Le PLA dans l'emballage alimentaire, Innovaction – 01/03/2011 – Villers-le-Bouillet

[29] [www.synthes.com/lit](http://www.synthes.com/lit), SYNTHES, PROtect Antibiotoc Coating, instrument et implants approuvés par l'AO foundation

[30] N. GINSAC, Caractérisation de matériaux composite polyacide lactique-bioverre pour application dans la réparation osseuse, thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2010).

[31] Arterial Remodeling technologies, <http://www.art-stent.com/>

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

[33] J. RAMIER, Structures fibreuses tridimensionnelles de biopolymères pour l'ingénierie tissulaire, thèse de doctorat, École doctorale « Sciences, Ingénierie et Environnement », Université Paris-Est (2012).

[34] S. FRANÇOIS, Optimisation De La Structure Textile Des Prothèses Vasculaires Pour Un Développement En Monocouche Des Cellules Endotheliales, Thèse Phd, Université Laval (2010)

[35] L. SINDJI, Transplantation de cellules fœtales associées ou adhérees à des microsphères libérant du GDNF (Glial cell line-Derived Neurotrophic Factor) : Effets sur la survie, la différenciation et l'intégration du griffon, mémoire Ingéniorat, École Pratique Des Hautes Études (2007)

[36] M. Jamshidian, E. Arab Tehrany, S. Desobry, Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly lactic acid (PLA) Film, Food Control 28 (2012) 445e455

[37] M. Mutsuga a , Y. Kawamura & K. Tanamoto a, Migration of lactic acid, lactide and oligomers from polylactide food-contact materials, Food Additives and Contaminants Vol. 25, No. 10, 2008, 1283–1290

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

[39] G. SOCRATES, Infrared characteristic group frequencies, Wiley publication, New York (1980)

[40] M. Vergnaud, Liquid transport processes in polymeric materials, modeling and Industrial applications, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992).

Nom du document : références bibliographiques  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre : Références bibliographies  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 28/10/2013 01:35:00  
N° de révision : 16  
Dernier enregistr. le : 12/12/2013 08:23:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 110 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:56:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 3  
Nombre de mots : 1 056 (approx.)  
Nombre de caractères : 5 814 (approx.)

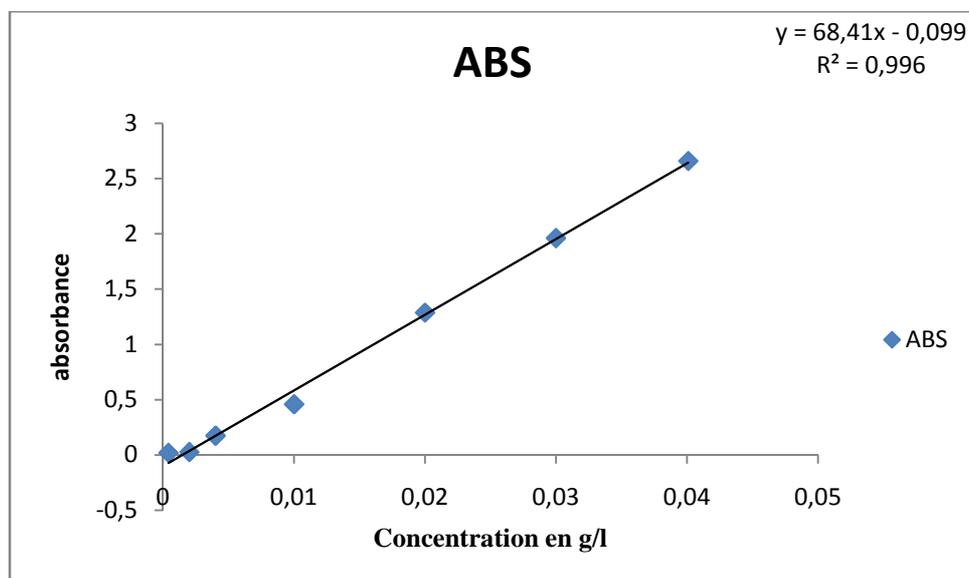
## **Abréviation**

<b>ADN :</b>	Acide Désoxyribonucléique
<b>BHA :</b>	Hydroxyanisole Butyle
<b>BHT :</b>	Butylhydroxytoluène
<b>CEE :</b>	Communauté Économique Européenne
<b>DL<sub>50</sub> :</b>	Dose Létale Médiane
<b>FAO:</b>	Food And Agriculture Organization
<b>HPLC:</b>	High-Performance Liquid Chromatography
<b>IRTF :</b>	Infrarouge À Transformée De Fourier
<b>ISO:</b>	International Organization For Standardization
<b>JORA :</b>	Journal Officiel De La République Algérienne
<b>LMS :</b>	Limite De Migration Spécifique
<b>M<sub>0</sub> :</b>	Masse D'additif Initiale
<b>M add moy T°C :</b>	La Masse D'additif Moyenne correspondant au test de migration réalisé à T °c
<b>MS :</b>	Migration Spécifique
<b>Mt :</b>	Masse D'additif migré à l'instant t
<b>NA :</b>	Normes Algériennes
<b>NF :</b>	Norme Française
<b>PDLLA :</b>	Poly (D, L-Acide Lactique)
<b>PEBD :</b>	Polyéthylène Basse Densité
<b>PEHD :</b>	Polyéthylène Haute Densité
<b>PET :</b>	Polyéthylène Téréphtalate
<b>PG :</b>	Propyl Gallate
<b>PLA :</b>	Acide Polylactique
<b>PP :</b>	Polypropylène
<b>PS :</b>	Polystyrènes
<b>PVC :</b>	Chlorure De Polyvinyle
<b>TBHQ :</b>	Tert-Butyl Hydroquinone
<b>Tg :</b>	Température De Transition Vitreuse
<b>UE :</b>	Union Européenne
<b>UV :</b>	Ultraviolet

Nom du document : abréviation  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 03/11/2013 23:02:00  
N° de révision : 4  
Dernier enregistr. le : 10/11/2013 17:24:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 18 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:45:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 1  
Nombre de mots : 165 (approx.)  
Nombre de caractères : 909 (approx.)

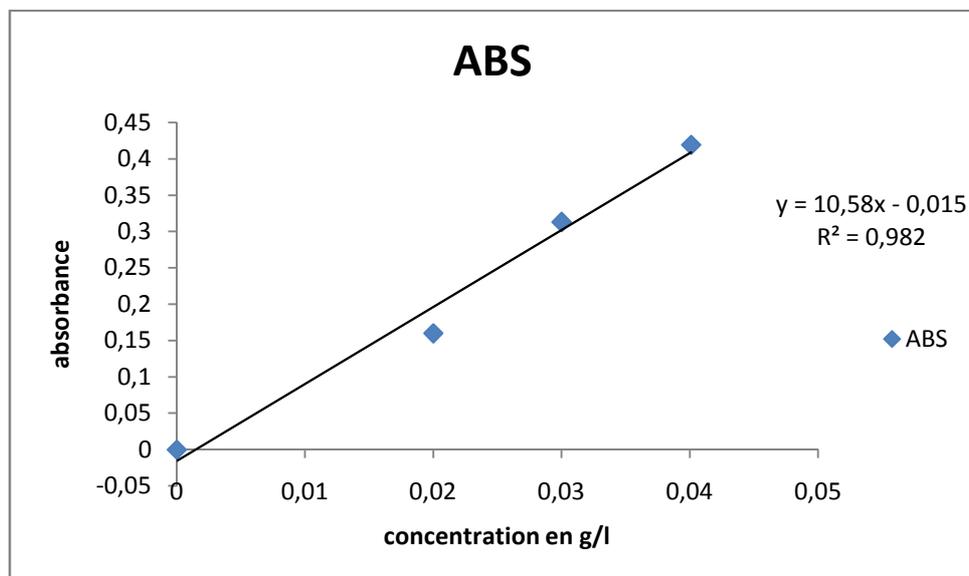
## Annexe A1

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



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

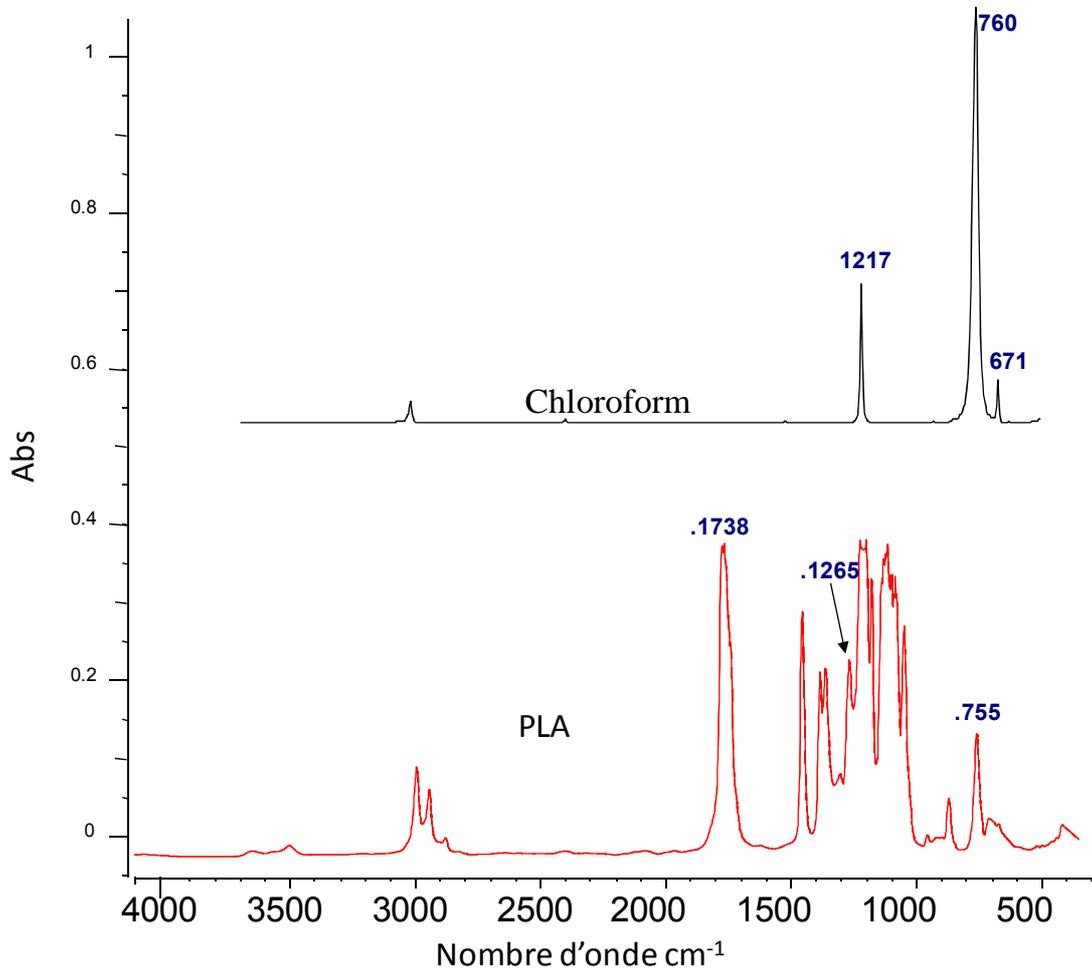
La gamme d'étalonnage dans l'hexane établie par UV-Vis



**Courbe d'étalonnage de BHT dans l'hexane établie par la spectroscopie dans l'UV-Visible à 276 nm**

## Annexe A2

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



**Calcul de la masse spécifique MS:**

**Pour l'éthanol :**

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

**Pour l'hexane :**

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

Où,

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

Nom du document : Annexe  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.do  
tm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 04/11/2013 00:01:00  
N° de révision : 2  
Dernier enregistr. le : 04/11/2013 12:00:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 31 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:48:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 2  
Nombre de mots : 92 (approx.)  
Nombre de caractères : 511 (approx.)

## Conclusion générale

Notre travail consiste à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le phénomène de migration d'un antioxydant le BHT présent à 1% dans des films en PLA mis au contact de l'hexane et l'éthanol. Il s'agit de la température et la nature du milieu liquide.

L'étude du transfert du BHT des films vers les liquides a été effectuée :

- Dans un premier lieu par la gravimétrie ou les films ont été pesés avant et après les tests de migration. Une perte de la masse des films a été observée mis au contact des deux liquides simulateurs et cela dans l'ensemble des cas considérés. Néanmoins, les valeurs trouvées sont supérieures à la masse moyenne du BHT ( $M_{add, T^{\circ}C}$ ) initialement introduite dans les films. Ce qui supposerait qu'en plus du BHT, il y aurait la migration d'autres composés, notamment le chloroforme résiduel. Ce dernier a persisté dans les films suite à un mauvais séchage des films avant les tests de migration.

Dans un second lieu nous avons analysé les films avec et sans BHT par la spectroscopie IRTF avant et après les tests de migration réalisés dans l'éthanol. La comparaison des spectres des films Fo (0% BHT) et F (1% BHT) n'a pas permis d'observer les bandes caractéristiques du BHT dont la régression après les tests exprimerait le transfert de l'additif dans les liquides. Ceci est dû au chevauchement des bandes d'absorption communes au BHT et au PLA, notamment dans la zone d'absorbance des hydroxyles OH alcool pour BHT et acide pour le PLA. Toutefois, nous avons considéré la bande  $1266\text{ cm}^{-1}$  pour suivre la migration éventuelle du BHT. Aussi, nous avons pu noter l'influence de la température sur la migration du BHT. Au bout de 10 jours à 4 et  $40^{\circ}\text{C}$ , les taux de régression de la bande en question seraient de 17,81%, 33,97%, respectivement. A  $70^{\circ}\text{C}$ , la diminution de la bande  $1266\text{ cm}^{-1}$  atteint les 17,57 % au bout de 108 min.

La dernière phase concerne les quantités de BHT migrées qui ont été mises par la spectroscopie UV-Visible et la HPLC dans l'éthanol et l'hexane. Les résultats obtenus nous ont permis de se prononcer sur les points suivants :

- la spectroscopie UV-Visible n'a pas détecté les faibles concentrations de BHT ayant migré à la fin d'un test réalisé dans 10 ml d'éthanol à 24°C mis au contact des films pendant une heure. Alors que la HPLC a révélée une teneur de  $2,24 \cdot 10^{-2}$  mg/
- la HPLC a donné des concentrations de BHT dans l'éthanol légèrement élevées par rapport à la spectroscopie UV-Visible dans le cas des tests réalisés à 4°C, 40°C et 70°C dans 5mL d'éthanol,
- La spectroscopie IRTF appliquée aux analyse des films est une méthode simple économique puisqu'elle n'exige au réactif, il serait intéressant de pouvoir la proposer comme méthode alternative de la spectroscopie UV-Visible et la HPLC. Pour cela, nous avons comparé les quantités de MS de BHT (mg/ kg de simulant) détectées par les trois les techniques dans l'éthanol à 70°C au bout de 108 mn. Ainsi, les valeurs de MS trouvées par les spectroscopies IRTF, UV-Visible et la HPLC sont de 3,125 mg/ kg, 5,92 mg/ kg et 42,39 mg/ kg, respectivement. Vu ces résultats, notre hypothèse ne pourrait pas être fondée pour le moment.

Le dernier point à signaler concerne l'influence de la nature du liquide simulateur. Il s'avère que l'hexane est le simulant ou la migration semble être la plus élevée.

Nom du document : Conclusion générale  
Répertoire : C:\Users\bitcho\Desktop\chapitre couriger  
Modèle : C:\Users\bitcho\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dotm  
Titre :  
Sujet :  
Auteur : bitcho  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 03/11/2013 23:46:00  
N° de révision : 5  
Dernier enregist. le : 12/12/2013 08:34:00  
Dernier enregistrement par : bitcho  
Temps total d'édition : 20 Minutes  
Dernière impression sur : 12/12/2013 12:55:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 2  
Nombre de mots : 517 (approx.)  
Nombre de caractères : 2 846 (approx.)