

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

UNIVERSITE BLIDA 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Option: Matériaux et Produits Organiques Industriels

THEME

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

Présenté par:

M^{elle} ALI ABDESSEMEUD Amina

Proposé et dirigé par :

M^{me} C.Zeddami

Promotion: 2014/2015

Dédicace

Je dédie ce mémoire

*A mes parents et beaux-parents en témoignage de mon profond
Amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et
Vous accorder santé, longue vie et bonheur.*

*A mes sœurs ainsi qu'à mes belles sœurs
Pour leur tendresse, leur complicité
Et leur présence*

*A mon très cher mari
Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements
Ce travail n'aurait vu le jour.*

*Que dieu réunisse nos chemins pour un long
Commun et que ce travail soit témoignage
De ma reconnaissance et de
Mon amour sincère et
Fidèle.*

A toute ma famille ainsi qu'à mes amis.

Amina

REMERCIEMENTS

Avant tout, louange et gratitude à ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé, la force et la patience qu'il nous a donné pour l'accomplissement de ce travail et l'atteinte de cet objectif.

Je tiens très sincèrement à remercier mon enseignant, promotrice et directrice de thèse et aussi mon encadreur durant la préparation de master :

Mme. C.ZEDDAM

Sans ses encouragements et aides je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation. Il a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je remercie également Mme. JEDDRI chef de département de chimie industrielle de l'université de Blida.

Je remercie vivement les différents membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de recherche

Je tien a remercié particulièrement tous nos enseignants pour leur générosités et leur patience.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ».

Ainsi pour mes beaux parent, mes sœurs : Lamia, Hadjer, Hassina et mes belles-sœurs : Fatima Zohra, Sarah, Khadija, et toute ma famille.

Et Abdelhalim pour son soutien moral que financier et pour son sacrifice

Enfin, je remercie tous mes Ami(e)s que j'aime, Pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des figures

Figure.I.1. Voies d'obtention des biopolymères végétaux

Figure.I.2. Structure de l'acide D-lactique (à gauche ; triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan)

Figure.I.3. -a- D-Lactide (2 acides D-lactiques), -b-: L-Lactide (2 acides L-lactiques), c-:Méso-Lactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique)

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

Figure.I.5. Etapes de formation du PLA

Figure.I.6. Représentation schématique du cycle de la vie des bioplastiques

Figure.I.7. Accessoires médicaux : cages en PLA utilisées en ostéosynthèse vis pour tissu tendineux

Figure.I.8. Evolution de Mt/Mo rapport des masses d'antioxydants migré Mt et initiale Mo en fonction de la durée de contact

Figure. III.1. Spectre UV de l'Irganox 1010 en solution dans l'éthanol 96%.

Figure. III.2. Chromatogrammes de l'Irganox 1010 dans l'acétonitrile enregistrés à deux longueurs d'onde 220 et 276 nm avec un débit de 0,8mL/mn.

Figure. III.3. % de migration (-a) et MS (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré par Kg de liquide simulateur à 70°C au contact du film Fr.

Figure. III.4. % de migration (-a) et MS (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré par Kg de liquide simulateur à 4°C au contact du film Fs.

Figure. III.5. . % de migration (-a) et m't (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré à 25°C au contact d'un film souple Fs.

Figure. III.6 % de migration (-a) et m't (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré à 70°C au contact d'un film souple Fs pendant 2 heures.

Figure. III.7 % de migration (-a) et $m't$ (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré à 4 et 25°C au contact d'un film souple F_s pendant 8 heures

Figure. III.8 Evolution de $m't/m'\infty$ et $\text{Log} [(m'\infty - m't)/m'\infty]$ en fonction du temps.

Figure .III.9 Valeurs des masses $m't$ Crank et expérimentales de l'irganox 1010 en fonction du temps dans le cas des essais réalisés avec les films souples F_s .

Figure. III.10 Valeurs des masses $m't$ Crank et expérimentales de l'irganox 1010 en fonction du temps dans le cas des essais réalisés avec un film rigides F_r .

Liste des tableaux

Tableau I.1 regroupe quelques polymères biodégradables issus des ressources renouvelables.

Tableau I.2 Matières premières issues des plantes et leurs applications potentielles en polymères

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

Tableau I.4. Quelques exemples tirés de la proposition des directives sur la classification conventionnelle des aliments

Tableau I.5. Conditions des essais de migration

Tableau I.6. Effet de la température sur la migration de l'acide lactique et du lactide dans l'eau au contact des films en PLA

Tableau II.1. Liste des solvants utilisés

Tableau II.2. Concentrations des solutions étalons filles d'Irganox 1010 dans l'éthanol

Tableau II.3. Concentrations des solutions étalons filles d'Irganox 1010 dans l'acétonitrile.

Tableau III-1 Taux (%) et les masses m_t de l'Irganox 1010 ayant migré à la fin des essais correspondant au temps cours.

Tableau III-2 Valeurs des coefficients de diffusion des DC (temps courts) et D_L (temps longs).

Liste des abréviations

AFSSA : Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliment

BHT: Butyl hydroxytoluène

BHA: Butyl hydroxyanisole

C°: Degré Celsius

C: Concentration

CEE: Communauté Economique Européenne

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

CSAH: Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine

D: Coefficient de diffusion

DJA: La dose journalière admise

FDA: Agence américaine des produits alimentaires et médicamenteux

FSS: système de type forme

Fr : formation rigide

Fs : formation souple

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

LMS : Limite de migration spécifique

MS : Migration spécifique

PEG : Polyéthylène glycolique

PEHD : Polyéthylène haute densité

PG : Polymère glycolique

PLA : Poly acide lactique

PP : Polypropylène

T : Température

TBHQ : Tertiaire-Butyle Hydro Quinone

UV : ultra-violet

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة ظاهرة التفاعل محتويات/ الحاويات تحت عامل الفيزيائي (درجة الحرارة). لهذا الغرض أجرينا اختبارات لهجرة مضادة للأكسدة Irganox 1010 أضيف إلى مادة بلاستيكية PLA و Fr rigide و لينه Fs بنسبة 1٪ في الايثانول يمثل الأطعمة الدهنية، مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير درجة الحرارة على ظاهرة الهجرة. حيث أجريت الاختبارات تحت أربع درجات الحرارة 4 و 40 و 5 و 70 درجة مئوية. برهنا الإنتقال مادة Irganox 1010 من PLA إلى الايثانول. أظهرنا وجود المضاد للأكسدة في الايثانول بالتحليل الطيفي UV- VIS و عالية الأداء اللوني السائل HPLC تظهر النتائج أن الهجرة أعلى تتوافق مع ارتفاع درجات الحرارة .

الكلمات مفتاح : PLA ، المضاد للأكسدة Irganox 1010، الهجرة .

Résumé:

Le travail réalisé est une contribution dans l'étude du phénomène des interactions contenant-contenu (emballage/aliment) sous l'effet de la température. Pour cela nous avons effectué des tests de migration d'un antioxydant l'Irganox 1010 présent à raison de 1% dans des films en PLA rigide Fr et souple Fs. Ces derniers ont été mis au contact de l'éthanol à 4, 24, 40 et 70°C comme simulant des aliments gras. Le transfert de matière a été suivi dans les liquides par la spectroscopie UV-Visible a permis de mettre en évidence l'antioxydant l'Irganox 1010. Et par la chromatographie liquide à haute performance

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

Mots clé : PLA, antioxydant Irganox 1010, migration.

Abstract

This work is a contribution to the study of food packaging interactions under the physical factors (temperature). For this purpose, migration tests of antioxidant Irganox 1010 present at 1% in rigid and plasticized PLA were conducted in ethanol, as fatty foods simulant at four temperatures 4, 24, 40 et 70°C. The mass transfer was followed in liquids by UV-visible spectroscopy and high performance liquid chromatography . The obtained results show that the most important migration corresponds to the highest temperatures.

Key words: PLA, antioxidant Irganox 1010, migration.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1.	2
Introduction.....	2
.....	
I.2. Différentes familles des biopolymères et leurs propriétés	
.....	
I.3. Biopolymères synthétiques à partir de monomères issus de ressources renouvelables.....	3
.....	
I.3.1. Les polymères naturels biodégradable	3
I.3.2. Les polymères d'origine bactérienne	4
.....	
I.3.3. Les polymères synthétique.....	5
I.3.4. Le monomère.....	6
I.3.5. Polymérisation de l'acide lactique	8
.....	
I.3.5.1. Procédé de synthèse du PLA	9
I.4. Propriétés	10
.....	
I.5. Principes applications des biopolymères.....	11
I.5.1. Application médical.....	2
I.5.2. Emballage alimentaire	2
.....	
I.6. Compatibilité emballage en PLA-aliments et leurs simulateurs.....	2
I.6.1. Migration globale.....	1
I.6.2. Migration spécifique.....	2
I.6.3. Aspect réglementaires.....	
.....	
I.6.4. Synthèse bibliographique sur l'inertie du PLA et quelques milieux liquides.....	5
.....	

I.6.5.Approche mathématique du phénomène de migration	1
.....	
I.6.5.1.Les lois de diffusion.....	7
I.6.5.2.Intégration de l'équation de diffusion.....	1
I.6.5.3.Modèles mathématiques et prédiction de la migration.....	7
	1
Chapitre II	
Méthodologie expérimentale	
II.1.Introduction.....	8
II.2.Produits utilisés.....	2
II.2.1. Pour les films plastiques.....	0
II.3. Mise en œuvre des films de PLA.....	
II.4.Protocole des tests de migration.....	2
II.4.1.Condition d'essai	1
II.4.2.Dispositif de migration.....	2
II.5.Techniques expérimentales d'analyse utilisés.....	3
II.5.1.La spectroscopie UV-Visible.....	2
II.5.2.Chromatographie liquide à haute performance.....	4
	2
Chapitre III	
Résultats et discussions	
III.1 Introduction.....	4
III.2.Caractérisation spectroscopique et chromatographique	2
.....	5

de l'Irganox.....		
III.2.1. par la spectroscopie UV-Visible.....		2
III.2.2. Caractérisation de l'Irganox 1010 Par la HPLC.....	7	2
III.3. Étude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol 96%	7	2
III.3.1. essais correspondant aux temps courts avec des films rigides Fr...	8	2
III.3.1.1. essais réalisés à 4; 25 °C.....	9	2
III.3.1.2. essais réalisés à 70°C.....	9	2
III.3.2. essais correspondant aux temps courts avec des films souples Fs...	9	2
III.3.2.1. Essais réalisés à 4; 25 °C	9	
III.3.2.2. Cas des essais réalisés à 70°C		3
III.3.3. essais correspondant aux temps longs avec des films rigides et souples Fs.....	0	3
III.3.3.1. Essais avec des films souples rigides à 4 et 25°C.....	3	3
III.3.3.2. Essais avec des films souples à 4 et 25°C.....	3	3
III.4. Approche mathématique de la migration de l'Irganox 1010.....	3	3
III.4.1. Calcul du coefficient de diffusion D.....	4	3
III.4.2. Prédiction de la migration des essais correspondant aux	4	

temps courts avec des films rigides Fr et souples	
Fs.....	3
III.4.2.1. Cas des essais des temps courts et longs à 4, 25	6
et 70°C avec les films souples Fs et rigide	
Fr.....	3
Conclusion	6
générale.....	
...	
Références	
bibliographique.....	
.....	
Annexe.....	
.....	

Introduction générale

Introduction

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

Les polymères sont principalement des matériaux synthétiques de commodité utilisés dans les applications les plus diverses de la vie quotidienne. Pour améliorer les propriétés des matériaux plastiques comme la souplesse par exemple on leur incorpore des plastifiants [2,5]. Par ailleurs, une dégradation se manifeste au cours de leur mise en forme et/ou pendant leur durée de vie [2]. Cette instabilité se traduit en général par une perte de leurs propriétés optiques et/ou mécaniques. Aussi des stabilisants comme les antioxydants sont alors ajoutés. Cependant, le rôle de l'emballage plastique est d'assurer la protection du produit, sans le polluer ni l'altérer. Ceci impliquerait une interaction contenu/contenant la plus minime possible, voire nulle dans le cas idéal [3].

Sur le plan écologique, les emballages plastiques ne devraient pas être encombrants pour l'environnement, ce qui nécessiterait une chaîne de traitement spécifique pour ce genre de déchets solides [4]. L'idéal serait de développer un matériau plastique biodégradable pour vivre dans un environnement propre.

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

L'appellation bioplastique regroupe sous un nom général les plastiques issus de ressources renouvelables végétales ou animales et les plastiques biodégradables qui peuvent être issus de ressources renouvelables ou d'origine fossile [4].

Parmi les matières premières végétales utilisées se trouvent notamment : les céréales (maïs, blé, pois), les tubercules (patate douce, betterave sucrière), les plantes sucrières (canne à sucre), les oléagineux (huile de ricin), les co-produits (épluchures de pommes de terre, par exemple) [4].

Le PLA pourrait être un polymère complémentaire aux polymères d'origine fossile tels que le PS, le PP et le PE. C'est la raison pour laquelle nous l'avons choisi comme matrice dans notre étude du phénomène d'interactions contenant- contenu. Des films en PLA rigides Fr et Fs plastifiés par le PEG 400 et contenant 1% d'un antioxydant l'Irganox 1010 ont été préparés dans le laboratoire. Des tests de migration de l'Irganox 1010 ont été réalisés par immersion des films dans éthanol simulateur d'aliments gras à quatre températures (4°C, 25°C et 70°C).

Les spectroscopies UV-Visible et la Chromatographie liquide à haute performance HPLC ont été utilisées pour la caractérisation et la mise en évidence de la migration de l'antioxydant.

Le présent mémoire comporte trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui comporte des généralités sur les interactions contenant /contenu (migration, réglementation et analyse du risque). La méthodologie expérimentale est présentée dans le deuxième chapitre. Les résultats et leur discussions sont données dans le chapitre trois. Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

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

I.2. Différentes familles des biopolymères et leurs propriétés

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

les polysaccharides [5] ;

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

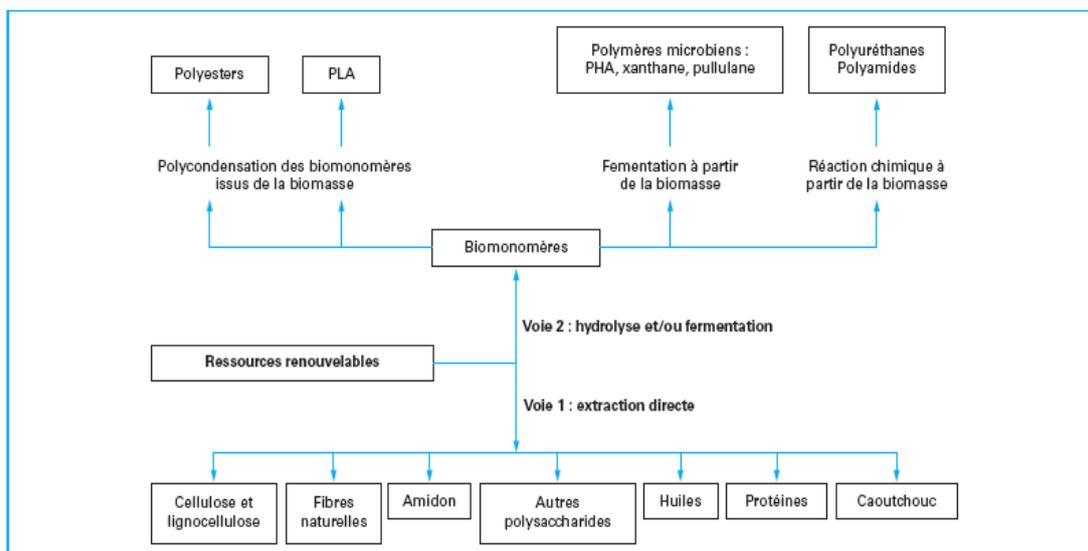


Figure I.1 – Voies d'obtention des biopolymères végétaux [5].

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

Dans une optique écologique, le secteur des matières plastiques s'intéresse de plus en plus à la synthèse de polymères à partir de matières premières renouvelables [5], d'autant plus que le coût élevé du pétrole et la diminution des stocks deviennent problématiques. L'engouement pour ces nouveaux polymères réside en leur biodégradabilité.

I. 3.1. Les polymères naturels ou biopolymères

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées). [5,6]

I.3.2. Les polymères d'origine bactérienne

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

I.3.3. Les polymères synthétiques

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

La nouvelle voie qui est de plus en plus développée est la polymérisation enzymatique. Le monomère (exclusivement l'acide lactique) nécessaire à la synthèse du PLA est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables.

Le tableau I.1 regroupe quelques polymères biodégradables issus des ressources renouvelables. [6]

Composition	Nom commercial	Fournisseur
Amidon granulaire	Ecopolym Polychim	Italie
Amidon de pomme de terre	Solanyl	Rodenburg, Pays-Bas

Acétate de cellulose	Biocet a	Mazzucchelli, Italie
Amidon / Acétate de cellulose	Mater-Bi, classe Y	Novamont, Italie
PHA (Polyhydroxyalcanoate)	Biomer	Biomer, Allemagne
PLA	EcoPI a devenu Natureworks	Cargill Dow, USA

I.3.4. Le monomère

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

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

(Figure II.2)

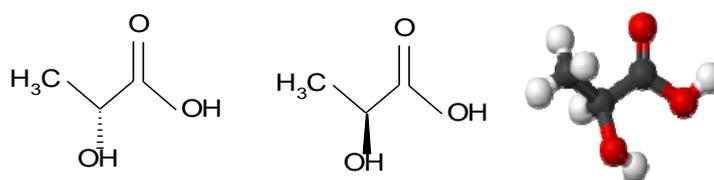


Figure I.2. Structure de l'acide D-lactique (à gauche ; triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan) [7].

I.3.5. Polymérisation de l'acide lactique

L'acide lactique peut être polymérisé par deux méthodes chimiques [6, 7]:

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

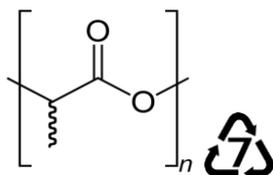
b) L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, dimère cyclique d'acide lactique qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées.

Les matériaux polymères obtenus par la deuxième méthode peuvent trouver des applications médicales, pharmaceutiques et le conditionnement. Certaines applications sont reprises dans le tableau I. 2.

Tableau I.2 – Matières premières issues des plantes et leurs applications potentielles en polymères [5].

Matières premières	Transformation chimique/	Intermédiaires chimiques	Applications
	Enzymatique /physique		
Saccharose	Fermentation par Lactobacillus	Acide lactique	Polymères d'acide lactique
Amidon	Traitement thermique en présence de plastifiant		Film d'amidon thermoplastique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide lactique	Polymères d'acide lactique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide glycolique	Polymères d'acide glycolique
	Hydrolyse/Fermentation	Acide succinique	Polyesters
	Hydrolyse/Fermentation	Acide hydroxybutyrate	Polyhydroxybutyrate
	Hydrolyse/Fermentation	1, 3 Propanediol	Polyesters
	Hydrolyse + hydrogénation	Sorbitol	Polyuréthanes, résines alkydes
Cellulose Fibre	Estérification	Acétate de cellulose, nitrate de cellulose	Fibre de renfort
			Cellophane, Acétate de cellulose
Pectines			Polymères films
Gommes végétales			Polymères alimentaires

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



L'acide lactique existe sous deux formes énantiomériques L et D. Les unités de répétition présentes dans les chaînes de PLA peuvent être également de configurations L et/ou D. Ceci permet d'aboutir à des polymères ayant des propriétés mécaniques, physiques et biologiques différentes et d'adapter ces propriétés aux utilisations particulières par intermédiaire de la copolymérisation et de la stéréo copolymérisation. En effet, un polymère à base de 100% d'unité L (PLA100) est semicristallin alors que celui à base d'un mélange racémique est amorphe [6, 7].

I.3.5.1. Procédé de synthèse du PLA

La première étape du procédé consiste à produire à partir d'acide lactique le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide (Figure I.3). Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en PLA [7].

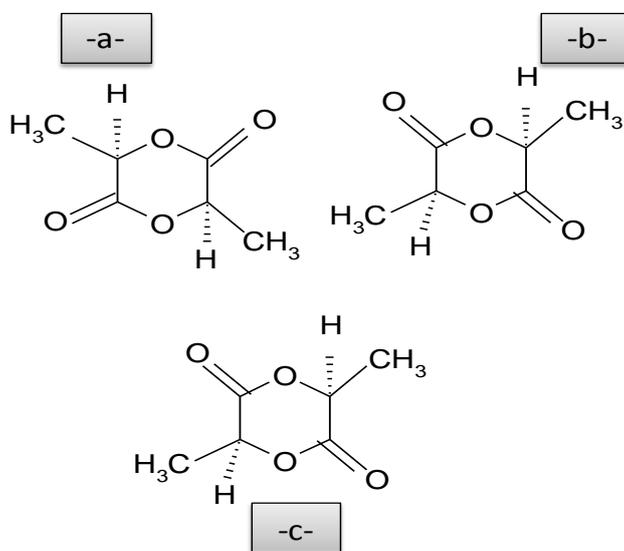


Figure I.3. –a- D-Lactide (2 acides D-lactiques), -b-: L-Lactide (2 acides L-lactiques), c-:Méso-Lactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique) [6, 7].

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

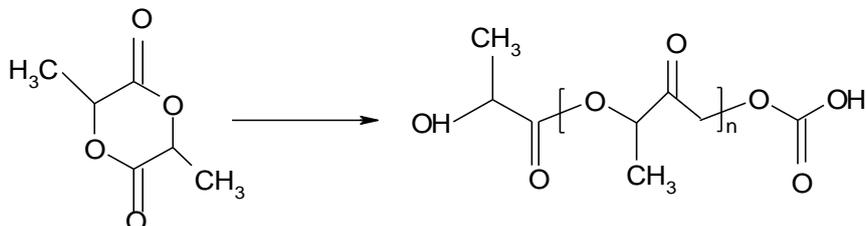


Figure I.4. Obtention du PLA à partir du lactide [6,7].

Pour résumer la formation du PLA la figure I.5 illustre les procédés de synthèses adoptés [7].

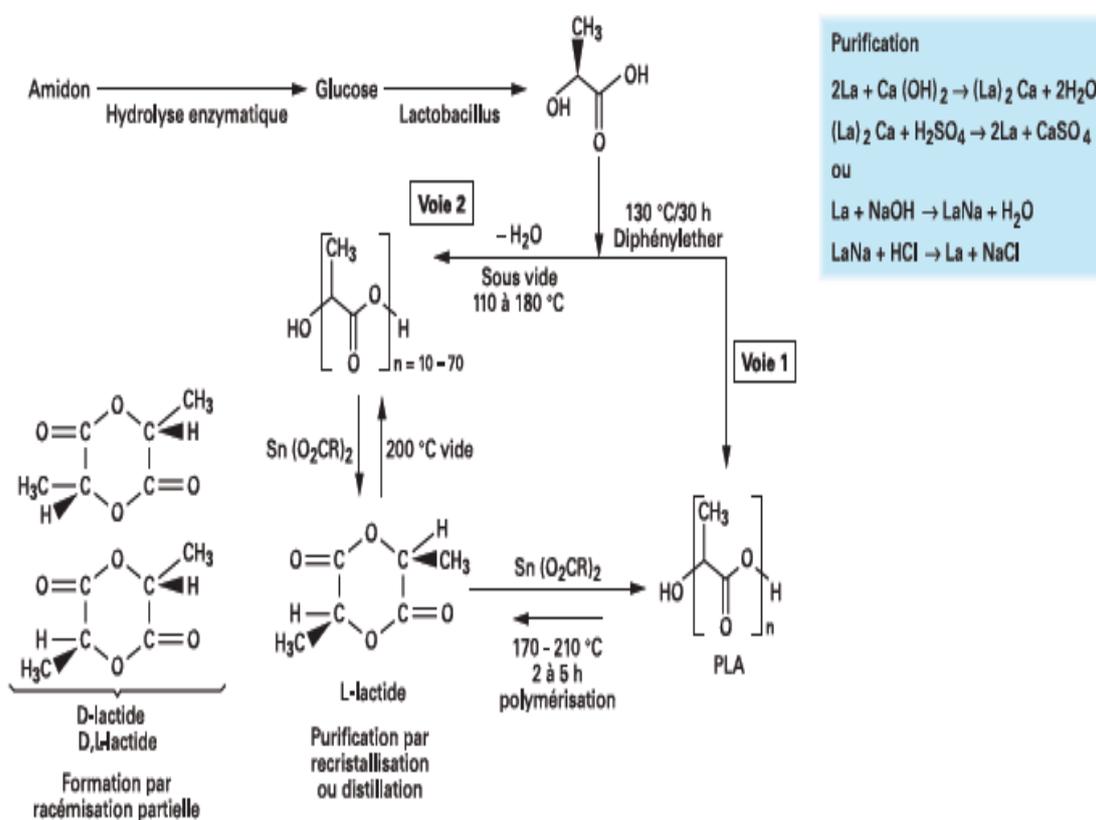


Figure I.5. Etapes de formation du PLA [6].

I.4. Propriétés

Le LPLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (T_g) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module

d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa [7]. Le tableau I.3 donne une idée sur les propriétés que doit avoir quelques polyesters utilisés dans le domaine médicale.

Le PLA présente également les propriétés applicatives suivantes [5]:

- une rigidité importante ;
- de très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance;
- de bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
- des propriétés de barrière aux gaz (O₂, CO₂) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
- une tension superficielle permettant une impression facile ;
- une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises;
- le désavantage du PLA traditionnel est sa faible résistance à la chaleur.

Tableau II.3 – Propriétés de quelques polyesters typiques à usage médical [5].

Polymères	Température de fusion Tf °C	Température de transition vitreuse Tg °C	Module de traction (Mpa)	Temps de dégradation (Mois)
Polymère d'acide glycolique (PGA)	225 à 230	35 à 40	7,0	6 à 12
Polymère d'acide lactique (L-PLA)	173 à 178	60 à 65	2,7	24
Polymère d'acide lactique (DL-PLA)	Amorphe	55 à 60	1,9	12 à 16
85/15 Poly (DL-lactide-co-glycolide)	Amorphe	50 à 55	2,0	5 à 6

I.5. Principales applications des biopolymères

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables [5].

Les applications des biopolymères reposent donc sur leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable. Comme le montre la figure II.6, l'avantage des plastiques dégradables réside dans la disparition de la matière au cours du temps, ce qui ne laisse aucun fragment qui pourrait polluer la planète. A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs compositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO_2 et d' H_2O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH_4 , CO_2 et d' H_2O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse (humus) [5].

Trois grands domaines d'application des biopolymères émergent :

- le domaine médical;
- le domaine agricole;
- l'emballage.

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

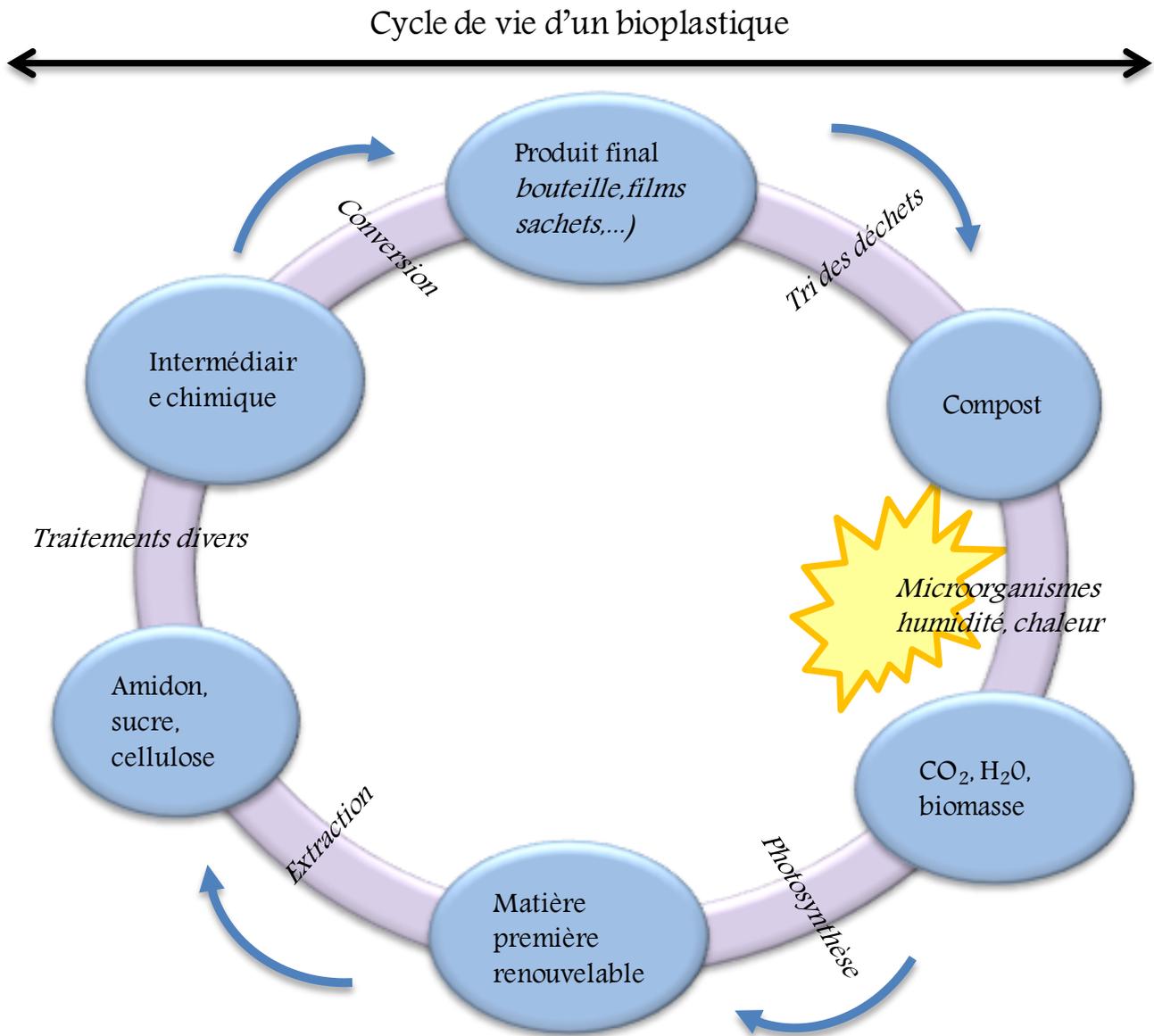


Figure I.6. Représentation schématique du cycle de la vie des bioplastiques. [5]

I.5.1. Applications médicales

Les biopolymères ont été développés comme [5,8]:

- implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire ;
- matrice pour faire de la libération contrôlé de médicaments;
- fils chirurgicaux résorbables.
- Ostéosynthèse (prothèses et implants, attaches, vis et broches, ligaments artificiels) : Le PLA est utilisé pour la fabrication d'accessoire comme les cages

résorbables dans le traitement discopathique du rachis lombaire, les vis pour tissu tendineux et vis d'interférences et de fixation mécaniquement équivalente aux vis métalliques (figure I.7).



Figure I.7. Accessoires médicaux : cages en PLA utilisées en ostéosynthèse vis pour tissu tendineux [8].

Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;

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

I.5.2. Emballage alimentaire [5]

- Raviers, boîtes et pots,



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



- emballage film;

I.6. Compatibilité emballage en PLA- aliments et leurs simulant.

Le choix d'un emballage plastique à usage alimentaire implique la connaissance de la composition du matériau. Aussi, le PLA nécessite des additifs 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

Pour un contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration. Nous donnerons dans ce qui suit un rapide aperçu sur le phénomène de migration. Il concerne le transfert de substances provenant essentiellement de la paroi des emballages vers le produit emballé. Il peut être effectué selon deux voies [9, 10].

- la migration globale.
- La migration spécifique

I.6.1. Migration globale

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur .Elle peut être aussi définie comme la masse des migrations spécifiques [9,10].

I.6.2.Migration spécifique

La migration spécifique concerne le transfert de certaines substances très majoritaires vers l'aliment et dont la détermination basée sur des essais de migration contrôlés est effectuée par des méthodes spécialement établies à cet effet. Elle s'efforce de qualifier et d'identifier chaque élément migrant [9,10].

I.6.3.Aspect réglementaire

Plusieurs organismes et commissions internationaux (AFSSA, CPDA, FDA, CEE, CSAH) s'impliquent dans l'élaboration d'une réglementation sur les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires [10-13].

L'initiative de la réglementaire a été lancée à la fin des années 50 aux USA. En 1972, la commission des communautés européennes a lancé un vaste programme visant à

harmoniser toutes les réglementations existant dans le domaine des matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

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

- un premier principe de l'inertie du matériau d'emballage et la pureté des denrées alimentaires,
- Le second principe «l'étiquetage positif», selon lequel les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires doivent être accompagnés de "pour contact alimentaire",
- d'une part, les liquides simulateurs à utiliser pour vérifier la migration et qui sont au nombre de quatre regroupés dans le tableau I.4 [10],

Tableau I.4. Quelques exemples tirés de la proposition des directives sur la classification conventionnelle des aliments [9,13].

Dénomination de la denrée alimentaire	Liquide simulateur			
	A	B	C	D
a u e	cid e acé tiq ue à 3%	thanol à 15 %	Huile d'olive	
Pâte alimentaire	-	-	-	
Chocolat et produits assimilabl	-	-	X /5	

es				
Grais et huiles		-	-	X
Poissons		-	-	X /3
Vin aigre		X	-	-
Frogames fondus		X	-	-
Pommes de terre frites		-	-	X /5

* seul le liquide simulateur indiqué par le signe X doit être utilisé. Lorsque le signe X est suivi d'un chiffre dont il est séparé par une barre oblique, le résultat des essais de migration doit être divisé par ce chiffre.

- d'autre part, les conditions des essais (température, temps de contact choisis en fonction des conditions réelles d'emploi) regroupé dans le tableau I.5 [10].

Tableau I.5. Conditions des essais de migration [10].

Conditions de contact dans l'emploi réel		Condition d'essais
Durée (t)	Température (T)	
t > 24h	$T \geq 5^{\circ}\text{C}$ $5^{\circ}\text{C} < T \geq 20^{\circ}\text{C}$ (obligat	10 jours à 5°C 10

	ion d'étiquetage) $5^{\circ}\text{C} < T$ $\geq 40^{\circ}\text{C}$	jours à 20°C 10 jours à 40°C
2 h < t < 24h	$T \geq 5^{\circ}\text{C}$ $5^{\circ}\text{C} < T$ $\geq 40^{\circ}\text{C}$ $T >$ 40°C	24h à 5°C 24h à 40°C
t < 2h	$T \geq 5^{\circ}\text{C}$ $5^{\circ}\text{C} < T$ $\geq 40^{\circ}\text{C}$ $40^{\circ}\text{C} <$ $T \geq 70^{\circ}\text{C}$ $70^{\circ}\text{C} <$ $T \geq 100^{\circ}\text{C}$ $100^{\circ}\text{C} <$ $T \geq 121^{\circ}\text{C}$ $T >$ 121°C	2h à 5°C 2h à 40°C 2h à 70°C 1h à 100°C 30mi n à 121°C

- les limites de migration globale à 10 mg/dm^2 de matière plastique en contact ou 60 mg/kg de produit alimentaire.
- la liste des monomères et des substances de départ autorisé dans l'élaboration des matières plastiques avec des limites de migration spécifique (LMS) pour certaines substances. Notons que la migration spécifique est décrite par la dose journalière admise (DJA) qui varie d'une substance une autre. Sa limite est liée au seuil de toxicité déduit des tests toxicologiques effectués à court ou à long terme [10,13].

I.6.4.Synthèse bibliographique sur l'inertie du PLA et quelques milieux liquides

Beaucoup de travaux publiés ont prouvé la présence d'antioxydants dans les aliments ou leurs milieux simulateurs mis au contact du polystyrène, du PP, PEHD et le PLA [14].

Une équipe de chercheur de l'École nationale supérieure d'agronomie et des industries alimentaires de Nancy [14] a étudié la migration quatre antioxydants (PG, TBHQ, BHA et BHT) de poids moléculaire respectifs (212.20; 166.22; 180.25; 220.54) ajouté du PLA. Des films correspondant à quatre formulations F₁, F₂, F₃, F₄ contenant chacune un antioxydant à raison de 2% ont été considérées. Les tests de migration ont été effectués dans l'éthanol aqueux à 50 % et l'éthanol 95% à deux températures (20°C et 40°C). Les résultats obtenus sont exprimés par le rapport des masse d'antioxydant migré à l'instant t et les masse initiale à to sont illustrés par la figure I.8.

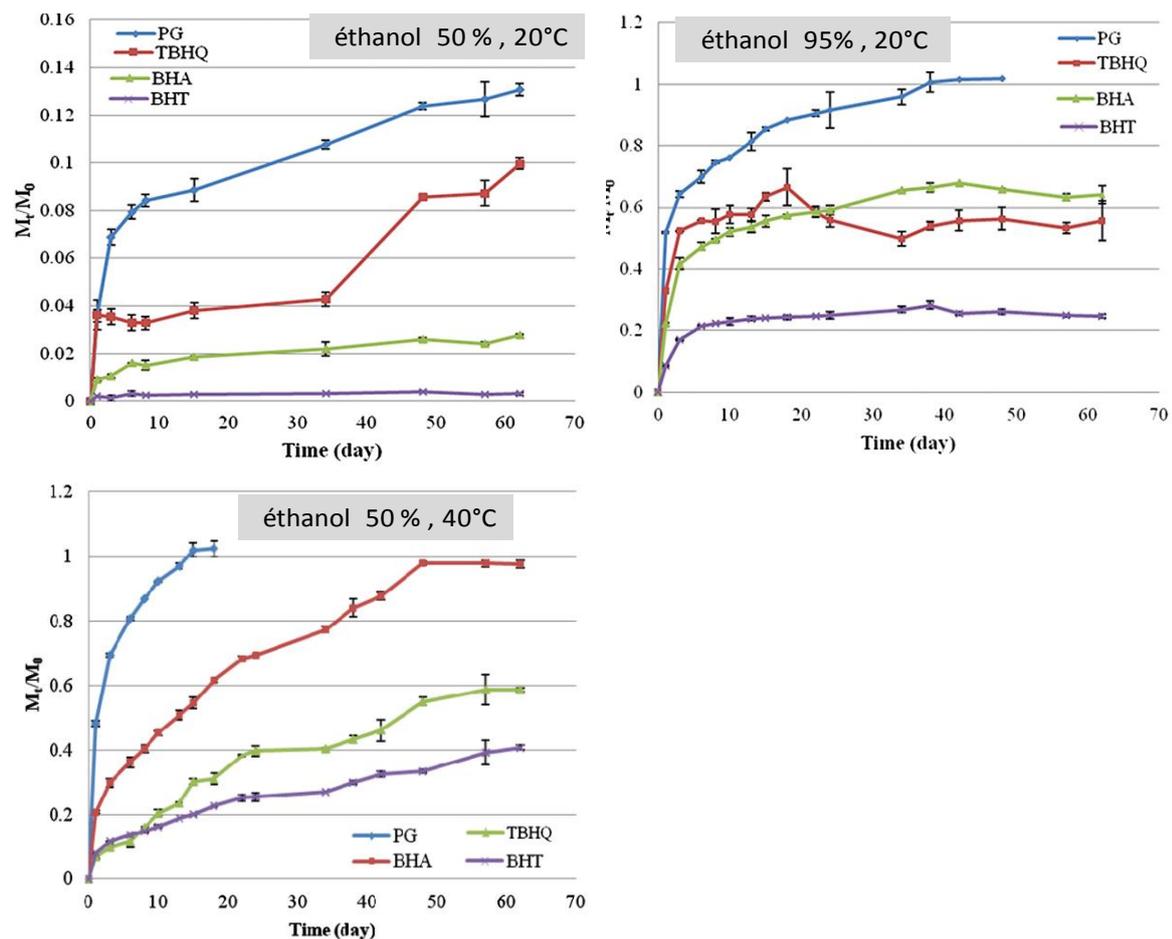


Figure I.8. Evolution de M_t/M_0 rapport des masses d'antioxydants migré M_t et initiale M_0 en fonction de la durée de contact [14].

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/Mo est plus élevé à 40°C qu'à 20°C.

D.E.TILL [15] a montré que le BHT migre plus rapidement dans l'aliment à cause de son petit poids et sa volatilité par rapport à l'Irganox 1010 mais cette différence est moindre dans les milieux simulateurs d'aliments.

M.S.DOPICO-GARCIA [16] a développé une méthode analytique pour la détermination des taux de migration spécifique des différents antioxydants phénoliques (BHA, BHT, DBP, Irganox 1010, Ethanox 330, Irgafos 168 et Irganox 1076) à partir du PEBD dans des milieux simulateurs aqueux pendant 10 jours à 40°C.

A cause de la faible solubilité des antioxydants dans beaucoup de solvant, une extraction liquide-liquide et une dissolution des extraits résiduels ont été faites, les échantillons sont analysés par HPLC mais seulement l'Ethanox 330 et l'Irgafos 168 qui ont été détectés. Les taux de migration de ces antioxydants sont en dessous des valeurs établies par la législation (6 mg/kg ou 1 mg/dn² pour Irganox 1076 et 12 mg/kg ou 2 mg/dn² pour le BHT).

Une autre étude réalisée par une équipe japonaise a permis de mettre en évidence la migration de l'acide lactique, le lactide dans l'eau mis au contact des films en PLA à différentes températures. Les quantités migrantes exprimées en µg/cm² de film sont regroupées dans le tableau I.6. On remarque que la migration la plus élevées correspond à 95°C. [17]

Tableau I.6. Effet de la température sur la migration de l'acide lactique et du lactide dans l'eau au contact des films en PLA [17].

Température °C	Quantités migrées/cm ²	
	acide lactique	Lactide
20	0.24	-
40	0.24	-
60	0.22	0.24
80	0.2	0.64

I.6.5. Approche mathématique du phénomène de migration

I.6.5.1. Les lois de la diffusion.

Les idées de base sur la diffusion furent émises par Fick en 1855 en ce qui concerne les liquides, mais se généralisent aux milieux gazeux et solides.

i. La première loi de Fick

La principale caractéristique de la diffusion est la diffusivité moléculaire D qui exprime la mobilité des espèces migrantes par la relation (I-1).

Pour un flux de particules (molécules, atomes ou ions) passant à travers une surface dans un espace (x, y, z). La variation de la concentration correspondant à ce flux par unité de temps à travers la surface considérée s'écrit [9]:

$$F = \left[-D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \left[-D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \left[-D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (-I-1)$$

D : Constante appelée coefficient de diffusion ou diffusivité, exprimé en cm²/s.

F : Le flux de particules, exprimé en nombre de particules ou moles par unité de surface et par unité de temps.

C : concentration de l'espèce migrante, x, y et z : directions de l'espace

Le signe moins de l'équation est dû au fait que le processus de diffusion a lieu dans le sens de la diminution de la concentration du composé qui diffuse.

ii. La deuxième loi de Fick

En régime transitoire, le gradient de la concentration est exprimé par la deuxième loi de Fick (équation I-2), sous sa forme la plus générale qui s'écrit [9]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (\text{I-2})$$

Avec :

D : Coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

C : Concentration de cette espèce.

x, y, z : Directions de l'espace.

Cette loi est traitée différemment selon que le coefficient D est considéré comme une constante ou non. Dans le cas où la diffusion se fait suivant une seule direction et si le coefficient de diffusion est constant, elle peut se réduire à l'équation (I-3), couramment utilisée :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \quad (\text{I-3})$$

I.6.5.2. Intégration de l'équation de diffusion

Les hypothèses précédentes permettent la résolution de l'équation (I-4) soit par la transformée de Laplace, soit par la méthode de séparation des variables. La solution sous les conditions aux limites retenues se présente sous la forme d'une série trigonométrique obtenue par la méthode de séparation des variables [9].

$$\frac{C_1 - C_{x,t}}{C_1 - C_i} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi x}{L} \cdot \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \cdot Dt \right] \quad (I-4)$$

Où:

$C_{x,t}$ représente la concentration dans le film au temps t et à l'abscisse x , D le coefficient de diffusion

Les quantités d'additif m_t et m_∞ qui migrent vers le liquide à partir du film après un temps t et à l'équilibre (temps infini) sont liées par l'équation (I-5) bien connue [9] :

$$\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \cdot Dt \right) \quad (I-6)$$

La série exprimée par l'équation (I-6) étant convergente, seul le premier terme est significatif pour des temps longs puisque la partie exponentielle tendra très rapidement vers zéro. Aussi, pour $n = 0$ on a dans le:

✓ Cas des temps longs

$$\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp \left(-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot Dt \right) \quad (I-7)$$

Le coefficient de diffusion D sera évalué à partir des équations (I-8 à I-11) [9]:

$$\text{Log} \left[\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} \right] = \text{Log} \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2}{L^2} \cdot Dt \quad (I-8)$$

$$\Rightarrow P = \frac{\pi^2 \cdot D}{L^2} \quad (\text{I-9})$$

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

L'erreur relative sur m_t/m_∞ est estimée à 1/1000 en utilisant l'équation (I-7) au lieu de l'équation (I-6) quand $M_t/M_\infty < 0,55$.

Cas des temps courts [9]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{L} \cdot \left[\frac{D \cdot t}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{I-10})$$

$$P = \frac{4}{L} \cdot \left[\frac{D}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{I-11})$$

I.6.5.3. Modèles mathématiques et prédiction de la migration

Des modèles mathématiques ont été développés dont le siège est la seconde loi de Fick pour prédire la migration]. Crank a résumé la quantité d'une espèce migrante par l'équation (I-11) [9].

$$m_t = 2C_{p0} \cdot \sqrt{\frac{D_p t}{\pi}} \quad (\text{I-11})$$

Où, m_t : la quantité de l'espèce migrante, C_{p0} : la concentration de l'espèce migrante dans le polymère ou film plastique alimentaire. t le temps. D_p : coefficient de diffusion de l'espèce migrante déterminé à partir de la relation (I-12) [9]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{I-12})$$

Chapitre II

Méthodologie expérimentale

Chapitre II

Méthodologie expérimentale

II.1.Introduction

Ce chapitre est consacré aux détails d'un protocole expérimental que nous avons adopté dans l'étude de la migration d'un antioxydant phénolique et d'un plastifiant du PLA en nous inspirant des données de la littérature.

A cet effet, nous avons préparé des films rigides et souples désignés par Fr et Fs, respectivement.

Les différentes démarches suivies (méthodes de caractérisation et identification, étude cinétique etc...) sont décrites ci-dessous.

II.2.Produits utilisés

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

Tableau II.1. Liste des solvants utilisés.

	F		D	M	
S	o	u	e	a	A
ol	r	r	n	r	pplicat
v	m	e	si	q	ions
a	u	t	té	u	
n	l	é		e	
ts	e				
	c				
	h				
	i				
	m				
	i				
	q				
	u				
	e				

hl or of or m e	C	C	9 %	,4 7 6- 1, 4 8 6	P	P réparati on des films
c ét o ni tr il e	A		0 0		P R O L A B O	P hase mobile p our HPLC
th a n ol	E	C	6 %	,8 0 4- 0, 8 0 7	P	M lieu simulat eur d'alime nt

II.2.1. Pour les films plastiques

Les films plastiques (souples et rigides) sont composés d'un bioplastique Acide polylactique dont le nom commercial; Nature Works est produit par Cargill Dow aux USA L'antioxydant (Irganox1010), est fourni par Sigma Aldrich. Ces caractéristiques sont données ci-dessous :

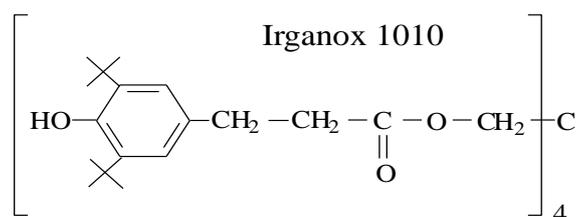
Irganox 1010 (N° CAS 6683-19-8) [18].

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

Poids moléculaire : 1177.63 [g/mol]

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

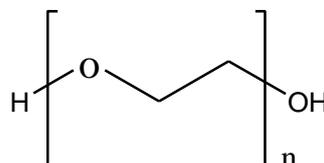
Structure chimique :



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

La souplesse des films est obtenue par l'incorporation du PEG 400 comme plastifiant dont les caractéristiques sont:

Polyéthylène glycol 400 Ps (N° CAS 25322-68-3) de marque Panreac, de formule chimique: $H(OCH_2CH_2)_nOH$, Poids moléculaire: 400 g/mol, Structure chimiques:



II.3. Mise en œuvre des films de PLA

Les films rigides Fr et souples Fs sont préparés à partir de 10 g de PLA (granulés) auxquels nous avons ajouté:

-1% d'Irganox 1010 (formulation Fr).

-1% d'Irganox 1010 et 30% de plastifiant PEG 400 (Formulation Fs).

Chaque mélange est dissout dans du chloroforme ($CHCl_3$) et soumis à une agitation magnétique pendant 24 heures. Deux solutions homogènes et incolores (Fs et Fr) sont alors obtenues. Des quantités liquides de même masse sont prélevées de chaque solution et sont versées séparément sur des supports en verre (boîtes de pétrie). Le solvant est évaporé à température ambiante pendant 24 heures sous hotte. Par la suite les films sont séchés à $60^\circ C$ dans une étuve afin d'éliminer toute trace de $CHCl_3$. Dans les films transparents et lisses obtenus nous avons découpés des portions carrées de dimensions ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) qu'on dénommera " **éprouvettes** " de masse moyennes respectives (0,035g) et d'épaisseur moyenne ($120 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$). Des séries de 10 films de masses voisines ont été formées pour chaque formulation (Fs et Fr).

II.4. Protocole des testes de migration

Les tests de migration sont réalisés selon la littérature et les recommandations des directives 93/8/CEE et 97/48/CE qui fixent les conditions d'essai à savoir liquides simulateurs des milieux alimentaires, températures et durées de contact [19- 21].

II.4.1. Condition d'essai

- i. milieux liquide ou simulateur alimentaire: éthanol pur a été utilisé pour simuler les aliments gras afin de surmonter les problèmes analytiques liés à leur composition complexe.
- ii. températures, durées des essais:
 - . Les tests ont été réalisés à 3 températures 4,25 et 70°C et deux durées
 - Temps courts: 2 heures; les prélèvements sont effectués toutes les 12 minutes.
 - Temps longs 24 heures; les prélèvements sont effectués toute les 2 heures.

II.4.2. Dispositif de migration

On appellera dispositif de migration l'ensemble (flacons, films plastiques,). Il est constitué d'un seul flacon contenant 10 ml de liquide ou est immergé un film en poly acide l'actique. L'essai se déroule en renouvelant le milieu liquide toutes les 12 minutes et 2 heures pour les essais correspondant aux temps courts et longs, respectivement. Ainsi, on a eu 1 film et 10 échantillons liquides à analyser pour chaque essai effectué.

II.5. Techniques expérimentales d'analyses utilisées :

Les échantillons liquides mis au contact des films ont été analysés par la spectroscopie dans l'ultra-violet.

II.5.1. La Spectroscopie UV-Visible:

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

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

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

La courbe d'étalonnage est tracée en représentant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de l'Irganox 1010. Pour cela des solutions étalons (CF_i) ont été préparées par dilutions à partir de solution mère (CM) contenant 0,044 g/l d'Irganox 1010 pour le liquide simulateur.

Le choix des concentrations a été fait de telle sorte que les absorbances correspondantes ne dépassent pas 1 conformément à la loi de Beer-Lambert. Un spectrophotomètre de marque JENWAY model 6800 UV /Vis piloté par un ordinateur a été utilisé.

$$A = \epsilon \times L \times C$$

Avec : A: absorbance, L: le trajet optique (cm)

C: concentration (g/l)

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

Tableau II.2. Concentrations des solutions étalons filles d'Irganox 1010 dans l'éthanol

D	M	F	F	F	F	F
é		1	3	2	4	5
n						
o						
m						
i						
n						
a						
t						
i						
o						
n						
d						
e						
s						
s						
o						
n						
s						

C						
o	,	,	,	,	,	,
n	0	0	0	0	0	,
ce	3	1	0	0	0	0
nt	5	7	7	3	0	0
r	4	7	0	5	7	0
at			8	4	0	3
io					8	5
n						4
(g						
/l)						

CM: solution mère, **CF_i** : solution fille.

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

La chromatographie liquide (HPLC) a été appliquée pour caractériser l'antioxydant Irganox 1010 et suivre sa cinétique de migration. L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU avec détecteur UV-Visible de type SPD-10AV VP, une pompe de type LC-10AT VP et un dégazeur de type DGU-14A. Les conditions opératoires sont telles que:

- colonne C18
- Phase mobile : Méthanol ou acétonitrile
- Débit: 0.8 ml/mn et 1ml/mn.
- Longueur d'onde 220 et 276 nm.
- Volume d'injection 20µl.

La courbe d'étalonnage est tracée en représentant la variation de l'aire du pic caractéristique en fonction de la concentration de l'Irganox 1010 (tableau II.3).

Tableau II.3. Concentrations des solutions étalons filles d'Irganox 1010 dans l'acétonitrile.

Déno mination des solutions	M	F1	F3	F2
Conce ntration (mg/l)	0 ,5	0 ,25	0 ,1	0 ,01

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1.Introduction.

Le poly acide lactique (PLA) est un matériau utilisé dans le conditionnement alimentaire. L'addition d'antioxydants synthétiques dans les formulations des polymères est une pratique de plus en plus courante en tant que moyen de protection de la dégradation des polymères pendant leur traitement et leur durée de vie. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé cette étude pour vérifier l'inertie du PLA souple et rigide contenant un antioxydant phénolique connue sous le nom commercial **Irganox 1010** en contact d'un liquide simulateur d'aliment gras. Le travail effectué a été basé sur :

- La caractérisation de l'**Irganox 1010** par la spectroscopie dans l'ultraviolet, et la chromatographie en phase liquide (HPLC).
- suivie de la cinétique de migration dans le milieu simulateur.

III.2.Caractérisation spectroscopique et chromatographique de l'Irganox 1010.

III.2.1. par la spectroscopie UV-Visible.

Le spectre UV illustré par la figure V.1 correspond à une solution l'**Irganox 1010** dans l'éthanol 96% à raison de 0,04 g/l. Le mélange a été analysé par un balayage de la zone spectrale comprise entre [200; 400] nm. Le spectre montre un maximum d'absorption à 276 nm attribuée à la fonction C=C du noyau aromatique [22.]

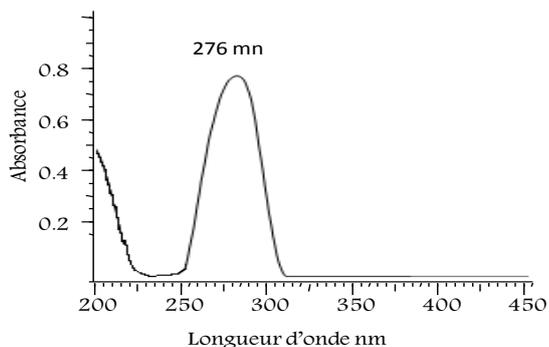


Figure III.1.Spectre UV de l'**Irganox 1010** en solution dans l'éthanol 96%.

Selon la littérature l'Irganox 1010 absorbent également à 220 nm [19]. Cependant, entre 200 et 250 nm, nous avons observé une bande large sans pouvoir distinguer celle de 220 nm.

III.2.2. Caractérisation de l'Irganox 1010 Par la HPLC

Des mélanges acétonitrile / **Irganox 1010** ont été analysés par la HPLC à différents concentrations (courbe d'étalonnage Annexe A1) à deux longueur d'onde 220 et 226 nm. Les chromatogrammes enregistrés mettent en évidence :

- i. à 220 nm un pic à sortant 3,01mn dont l'aire est proportionnel à la concentration de **Irganox 1010**. A titre d'exemple la figure II.2 illustre le chromatogramme d'une solution de concentration 0.5 mg/L avec un débit de 0,8mL/mn.
- ii. le même échantillon a été analysé à 276 nm, dans ce cas nous avons observé un seul pic à 2,90 mn dont l'aire est trop faible. **De ce fait, nous avons analysé tous les échantillons à 220 nm.**

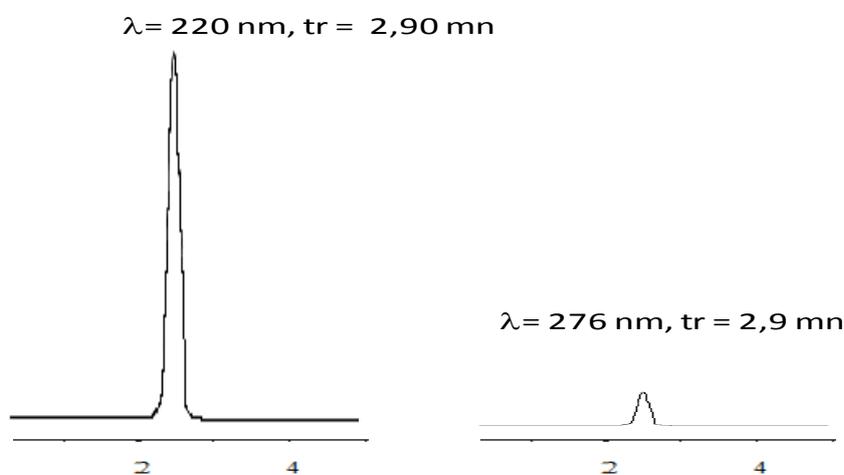


Figure III-2. Chromatogrammes de l'Irganox 1010 dans l'acétonitrile enregistrés à deux longueurs d'onde 220 et 276 nm avec un débit de 0,8mL/mn.

III.3. Étude de la migration de l'Irganox 1010 dans l'éthanol 96%

L'ensemble des échantillons liquides mis au contact des films en PLA (souple ou rigide) aux quatre températures (4; 25 et 70°C) ont été analysés à 220 nm afin d'étudier le phénomène de migration **de l'Irganox 1010** dans le liquide simulateur « Ethanol 96% ». Les taux de migration exprimée par un (%) ont été calculés suivant l'équation :

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

Où ; m_t et m_0 représentent respectivement les masses de l'Irganox 1010 ayant migré dans le liquide et initiale dans le film PLA (souple et rigide).

Nous tenons à rappeler que les masses M_i de l'Irganox 1010 migré ont été déterminées dans 10 ml d'éthanol 96% renouvelé toutes les 12 mn ou les 2 heures. Par voie de conséquence, les masses migrées m_t à chaque instant t sont calculées comme suit :

$$m'_t = \sum_0^t m_t \quad (\text{III.2})$$

Où, le temps t varie de :

- i. 0 à 120 mn avec un pas de 12 mn dans le cas des temps courts.
- ii. 0 à 24 heures avec un pas de 2 heures dans le cas des temps longs.

III.3.1. essais correspondant aux temps courts avec des films rigides Fr.

III.3.1.1. essais réalisés à 4; 25 °C

Les résultats trouvés à 4; 25 °C ne font état d'aucune trace **de l'Irganox 1010**. L'antioxydant étant lourd (poids moléculaire est de 1177.63 g/mol) sa mobilité et sa solubilité serait assez réduite pour pouvoir migrer dans l'éthanol à ces deux températures.

III.3.1.2. essais réalisés à 70°C

Les taux (%) de migration obtenus à partir des films rigides sont représentés graphiquement en fonction de la durée de contact par la figure III.3. Ainsi, nous avons remarqué que la migration est déclenchée à partir du premier prélèvement qui correspond à une durée de contact de 12 mn avec un taux de 10%.

La migration n'a pu être considérable que lorsque qu'une quantité importante d'éthanol aurait diffusé dans le film. En effet, c'est le liquide qui diffuse en premier dans le film,

solubilisant ainsi l'additif et créant par la suite un gradient de concentration qui le siège de la migration [9]. A la fin des essais la migration aurait atteint les 58%; cette équilibre aurait débuté bout de 60 mn.

Par ailleurs, nous avons représenté la variation de la migration spécifique MS exprimé en mg/ Kg de liquide simulateur afin de comparer la valeur notée à la fin des essais à la limite autorisé par la réglementation qui est désignée par LMS fixée à 60 mg/ Kg de liquide simulateur. La valeur trouvée de la MS est de 26 mg/Kg.

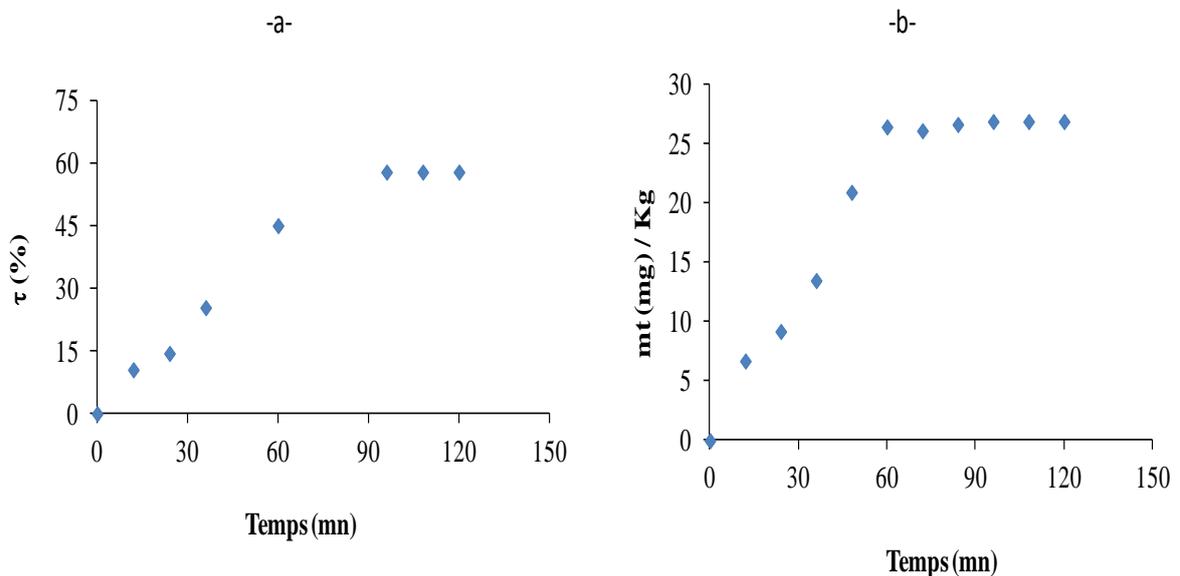


Figure III-3. % de migration (-a) et MS (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré par Kg de liquide simulateur à 70°C au contact du film Fr.

III.3.2. essais correspondant aux temps courts avec des films souples Fs à 4;

25 °C et 70°C :

III.3.2.1. Cas des essais réalisés à 4 et 25°C

Les % de migrations ou les quantités d'Irganox 1010 ayant migrée (figures III 4 et figure III 5) évoluent conformément aux données de la littérature à 4 et 25°C qui mentionne que la température accélère la migration [23-30].

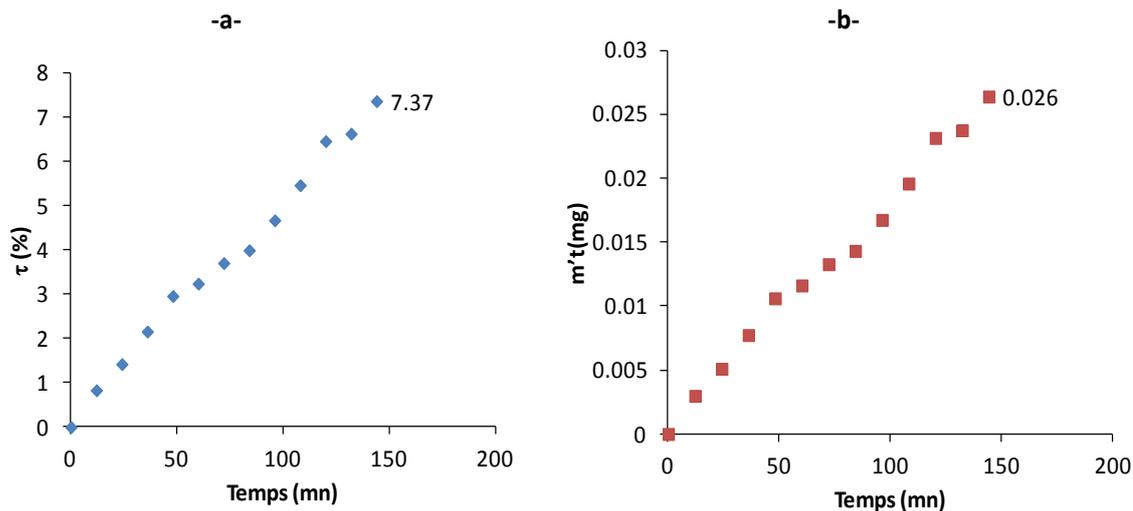


Figure III-4. % de migration (-a) et $m't$ (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré à 4°C au contact d'un film souple Fs.

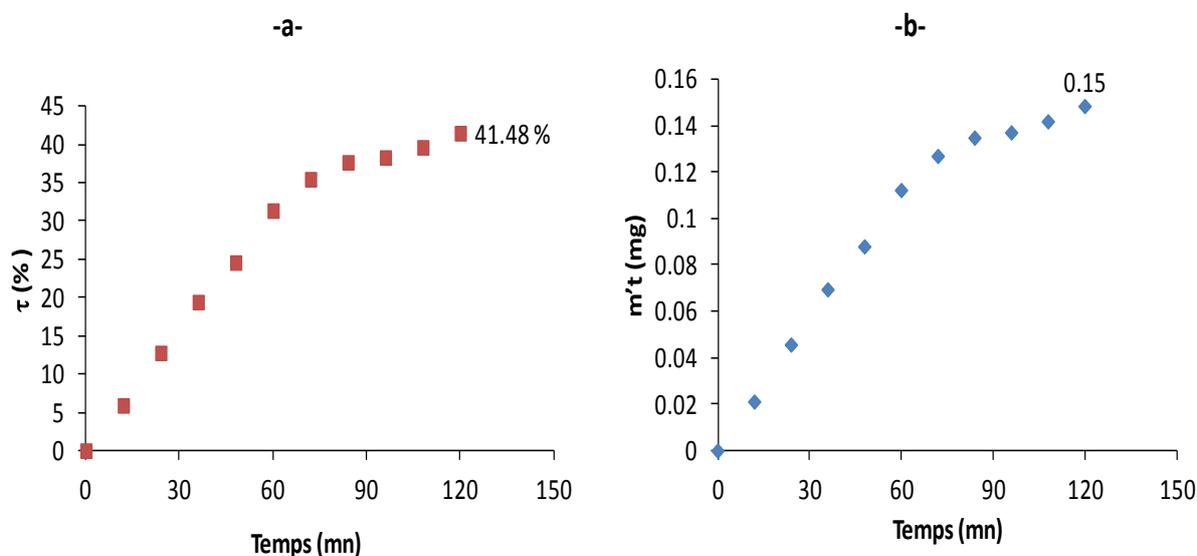


Figure III-5. % de migration (-a) et $m't$ (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré à 25°C au contact d'un film souple Fs.

III.3.2.2. Cas des essais réalisés à 70°C

Avec les films souples nous avons enregistré des % de migration et des masses $m't$ inférieurs aux valeurs obtenus avec les films rigides (tableau III.1), ce résultat ne concorde pas avec les données de la littérature. En effet, tous les travaux réalisés dans sens ont montré que la présence du plastifiant accélère la migration [23-30].

Tableau III.1. Taux (%) et les masses m't de l'Irganox 1010 ayant migré à la fin des essais correspondant au temps cours.

Formulation	Fr			Fs		
	4°C	5°C	20°C	4°C	25°C	20°C
%	-	-	,21	,37	1,4	7,1
migré	-	-	1	7	4	8
m (mg)	-	-	8	,026	,15	,065

Par ailleurs, à cette température (70°C) nous devions trouver des taux (%) et des quantités m't plus élevées que celles notées à 4 et 25°C. Selon la littérature l'augmentation de la température favorise la diffusion et de ce fait, les résultats devraient être obtenus à 70°C [9].

Cette anomalie serait probablement due à la présence d'une quantité résiduelle de chloroforme qui a été utilisé pour la préparation des films et dont l'élimination n'a pas été complète au cours du séchage des films rigides Fr_{70°C} et les films souples Fs_{4°C} et Fs_{25°C}. Le

solvant ainsi présent aurait joué le rôle d'un plastifiant plus léger le PEG 400. De ce fait il en serait plus mobile et aurait migré plus fortement entraînant parallèlement l'Irganox 1010.

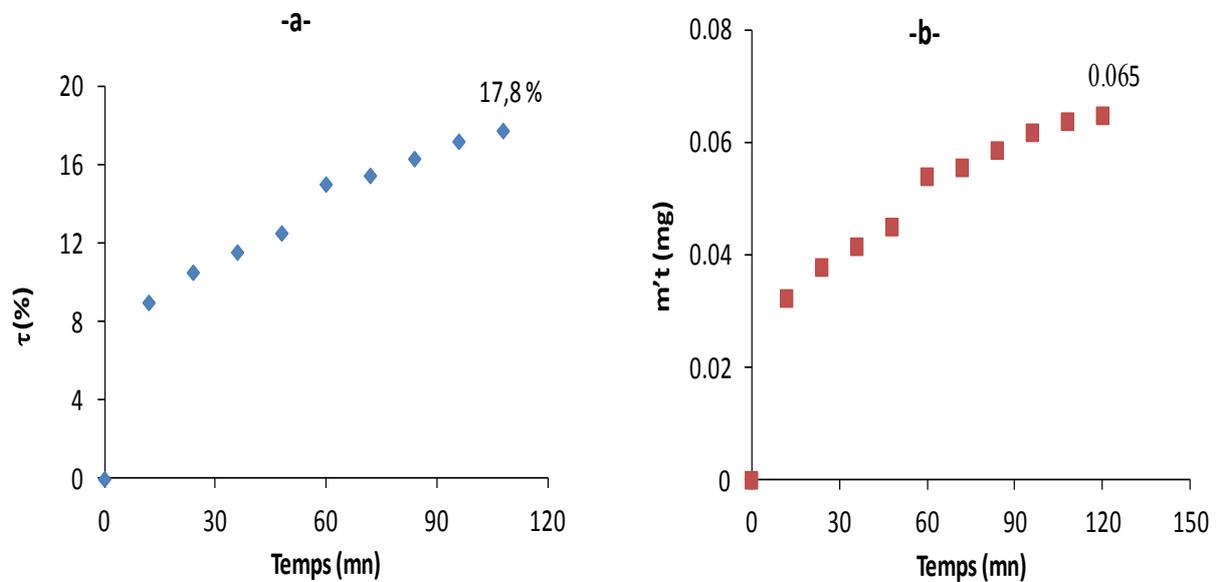


Figure III-6. % de migration (-a) et $m't$ (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré à 70°C au contact d'un film souple Fs pendant 2 heures.

III.3.3. essais correspondant aux temps longs avec des films rigides et souples Fs

III.3.3.1. Essais avec des films rigides à 4 et 25°C

Les tests ont été réalisés à deux températures 4 et 25°C. Comme précédemment, aucune migration de l'Irganox 1010 n'a été enregistrée, bien que la durée de contact ait été prolongée jusqu'à 24 heures. Ce résultat serait attribué aux mêmes hypothèses établies dans le paragraphe (§ III.3.1.1.)

III.3.3.2. Essais avec des films souples à 4 et 25°C.

Avec les films souples la migration est plus marquée à 4°C qu'à 25°C (figures III.7), où nous avons noté que 9 % et 2,5 % de la quantité initiale de l'Irganox 1010 à la fin des tests (au bout de 8 heures), respectivement. Ce résultat qui également ne concorde pas avec les données de la littérature serait associé aux mêmes hypothèses soulevées dans le paragraphe (§III.3.2.2.).

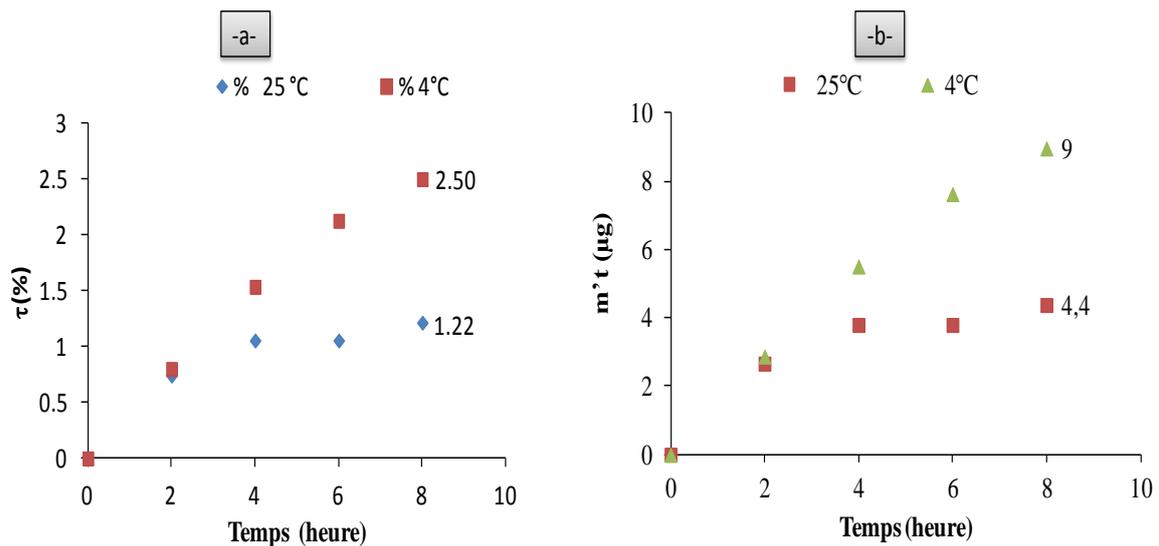


Figure III.7. % de migration (-a) et $m't$ (-b-) masse de l'Irganox 1010 ayant migré à 4 et 25°C au contact d'un film souple Fs pendant 8 heures.

III.4. Approche mathématique de la migration de l'Irganox 1010.

L'approche mathématique consiste à :

- i. Calculer le coefficient de diffusion D à partir des équations (I-9 et I-11),
- ii. Calculer les quantités $m't$ en injectant la valeur de D dans l'équation I-11 afin d'une prédiction de la migration.

III.4.1. Calcul du coefficient de diffusion D

Les coefficients de diffusion correspondant aux essais des temps courts et longs D_c et D_L , respectivement ont été déterminés en traçant les courbes $m't/m^\infty$ et $\log [(m^\infty - m't)/m^\infty]$ en fonction du temps. Cela en considérant les pentes de la partie linéaire de la courbe comme il est mentionné à titre d'exemple sur la figure III.8. Les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau III.2.

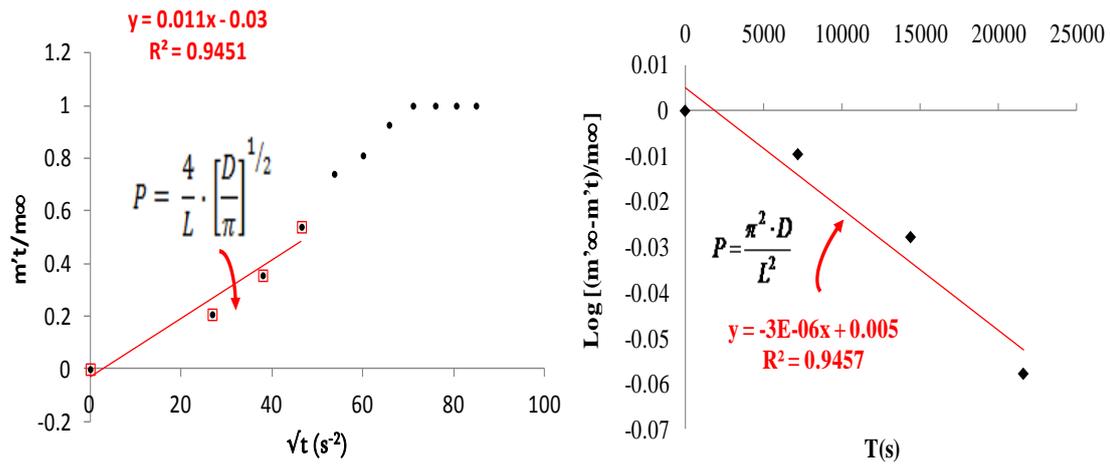


Figure III.8. Evolution de $m't/m'_{\infty}$ et $\text{Log} [(m'_{\infty} - m't)/m'_{\infty}]$ en fonction du temps.

Ainsi, pour les temps courts nous avons pu observer l'effet de la température sur l'évolution du coefficient de diffusion D selon la littérature [9] qui mentionne que la température T accélère la diffusion (augmentation de D et T)

Tableau III.2. Valeurs des coefficients de diffusion des DC (temps courts) et D_L (temps longs).

	4	25	70	
o C				
r	----- ---	----- --	c (c m 2 / s)	D L (c m 2 / s)

						8	
						, 5 4 . 1 0 - 1 0	- - - - - - - -
		D	D	D	D	D	D
s	c (c m 2 / s)	L (c m 2 / s)	c (c m 2 / s)	L (c m 2 / s)	c (c m 2 / s)	L (c m 2 / s)	-
		7	5	4	5		-
	, 8 5 . 1 0 - 1	, 1 . 1 0 - 1 0	, 5 2 . 1 0 - 1	, 0 6 . 1 0 - 1 0	, 0 2 . 1 0 - 9	- - - - - - -	-

	3		0			-
						-

III.4.2. Prédiction de la migration des essais correspondant aux temps courts avec des films rigides Fr et souples Fs.

Les valeurs des coefficients D_c et D_L obtenus ont été injectés dans l'équation I.11 dont nous rappelons l'expression avec laquelle nous avons calculées les masses m'_t théoriques (désignées par m'_t Crank) qui ont été comparées aux valeurs expérimentales.

$$m'_t = 2C_{P0} \cdot \sqrt{\frac{D_p t}{\pi}}$$

Par la suite les courbes représentatives des masses (m'_t Crank) et m'_t expérimentales en fonction du temps sont représentées par les figures III.9 et 10.

III.4.2.1. Cas des essais des temps courts et longs à 4, 25 et 70°C avec les films souples Fs et rigide Fr

Les résultats obtenus montrent qu'à 70°C (c:temps courts) les données expérimentales et théoriques sont proches (superposition). Cependant à 4 et 25°C (temps courts :a,b et longs: d) un écart assez important serait affiché entre m'_t Crank et m'_t expérimentale. A ces deux températures la migration semblerait sur estimée.

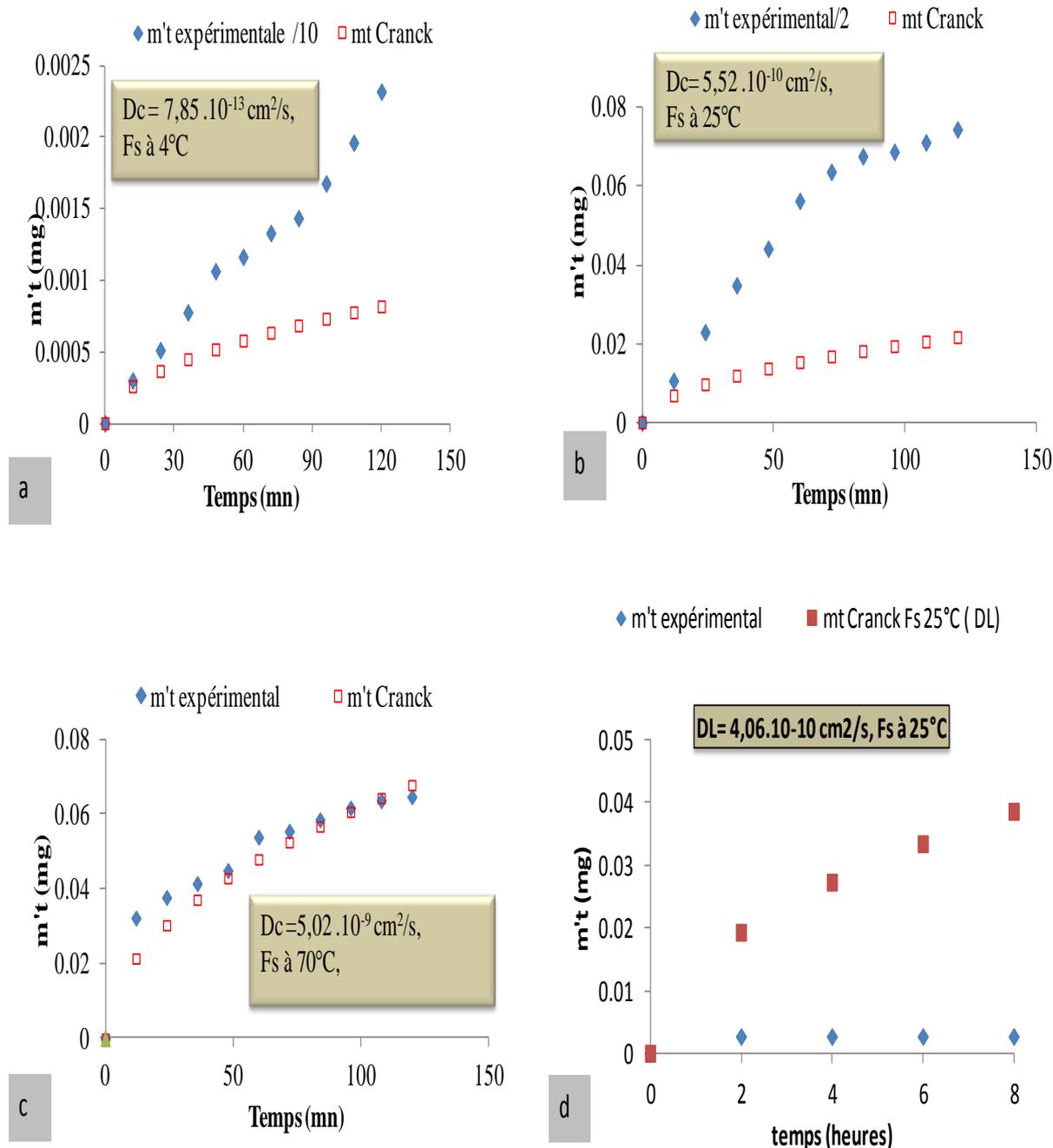


Figure III.9. Valeurs des masses $m't$ Crank et expérimentales de l'irganox 1010 en fonction du temps dans le cas des essais réalisés avec les films souples F_s .

Avec le film rigide F_r mis au contact de l'éthanol à 70°C , les masses expérimentales sont plus élevées que celle estimée par la relation de Crank figure III.9).

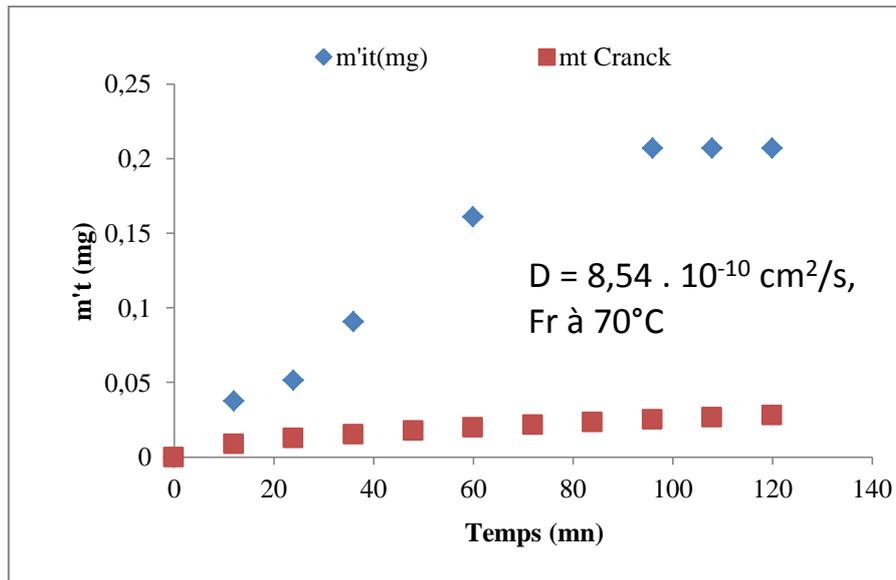


Figure III.10. Valeurs des masses $m't$ Crank et expérimentales de l'irganox 1010 en fonction du temps dans le cas des essais réalisés avec un film rigides Fr.

Conclusion générale

Conclusion

L'étude réalisée sur la migration de l'Irganox 1010 à partir des films en PLA rigides et souples dans l'éthanol à 4, 25 et 70°C a porté sur trois volets :

a. le premier a été consacré à la caractérisation de l'antioxydant par la spectroscopie UV-Visible et la chromatographie liquide à haute performance. Parallèlement, nous avons défini les meilleures conditions opératoires chromatographiques pour l'étude cinétique de la migration de l'Irganox 1010.

b. Le second volet concerne l'étude cinétique de la migration et l'influence de la température et la présence du plastifiant le PEG 400. Seuls les résultats obtenus à 4 et 25°C avec les films souples ont vérifié les données de la littérature, ou la migration augmente avec la température. La présence du plastifiant semble être marquée par le fait que dans les essais réalisés à 4 et 25°C avec les films rigides la migration serait nulle.

c. Le troisième volet est attribué à l'estimation théorique de la migration en adoptant le modèle Crank suivie d'une comparaison des valeurs trouvées aux résultats expérimentaux. Nous avons remarqué que le modèle sélectionné surestime la migration. Cependant, pour les essais avec le film Fr à 70°C les valeurs expérimentales sont supérieures à celles du modèle. Avec le film souple à 70°C, les valeurs se rejoignent.

Références bibliographiques

- [1]. F. de CHAMPS, Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments, Techniques de l'ingénieur, F 1300, 2004, Pp 2-]
- [2].SGS Multilab (Société Générale de Surveillance) *Alimentarité* : Intégrez l'expertise SGS Multilab, N°2 – Avril 2004.
- [3]. R. Lefaux, Les matières plastique dans l'industrie alimentaire, édition de la Compagnie Française. Paris (1972)
- [4]. G. Castelan, Polymères biodégradables, BIO 4 150, Techniques de l'Ingénieur, (2013). Pp. 7-10.
- [5]. Nathalie JARROUX, Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, Techniques de l'Ingénieur, AM 3 580, (2008), Pp 2-16 .
- [6]. GUY CASTELAN, Polymères biodégradables, BIO 4 150, Techniques de l'Ingénieur, (2013), Pp 2-20
- [7].WERTZ.J., L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché, Note de synthèse 28 janvier 2011, Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech].
- [8]. CARRE. E, CahierI des dispositifs médicaux Les implants d'ostéosynthèse du rachis Le moniteur HOSPITALIER n°226 , mai 2010.
- [9]. J.M. Vergnaud, Liquid transport processes in polymeric materials, Modeling and industrial application, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992).
- [10]. F. Lox, B. Pascat ; Qualité des emballages: migration, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2ème édition, Techniques et Documentation Lavoisier, Paris (1998).
- [11]. C. Zeddami, (2012), Etude de la migration d'un stabilisant thermique du PVC souple et rigide et de deux antioxydant phénolique du polystyrène dans des stimulants liquides alimentaires, Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique d'Alger.
- [12]. François de Champs, Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments, F1 300, Techniques de l'Ingénieur (2004), Pp 2-7.
- [13]. Rossi et Motisi ; Législation communautaire et spécifique Française, Emballages des denrées alimentaires de grande consommation, 2ème édition, Technique et Documentation Lavoisier, Paris (1998).

[14] Majid Jamshidian*, Elmira Arab Tehrany, Stéphane Desobry, 2012, Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly lactic acid (PLA) Film, Food Control 28 445- 455.

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

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

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

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

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

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

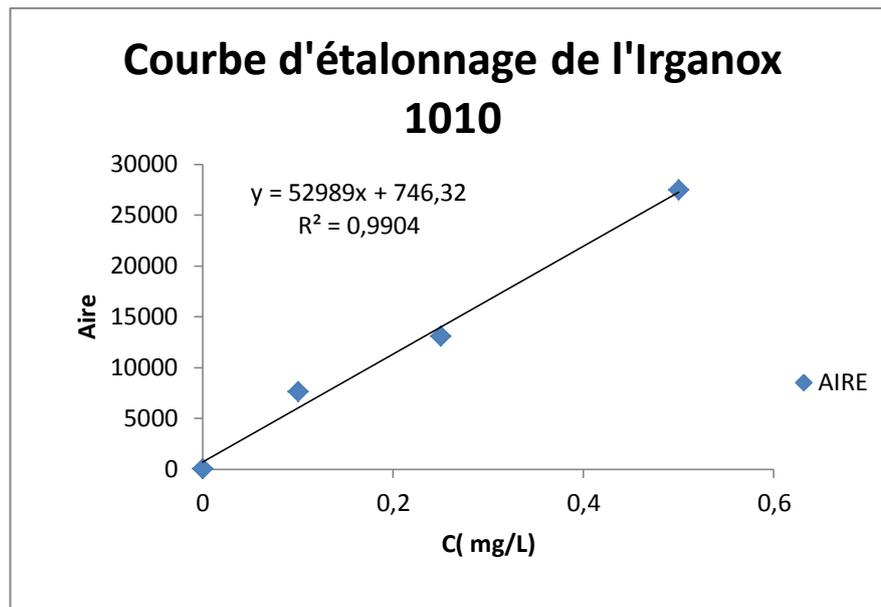
[21]. Directive 97/48/CE de la commission du 29 juillet 1997 portant deuxième modification de la directive 82/711/CEE du conseil établissant les règles de base nécessaires á la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destines á entre en contact avec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

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

-
- [23] Kim, J.H., DEHP migration behaviour from excessively plasticized PVC sheets , 2003, Bull, Korean. Chem. Soc, Vol . 24, N° 3, pp 345-349.
- [24] Laoufi, N., Etude de la migration du DEHP du PVC plastifié vers certains solvants et huiles végétales, 1998, thèse de magister. USTHB.
- [25] Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride), 2005, European Polymer Journal. Vol. 41, N°4, pp 707 -714.
- [26] Boussoum, M.O., Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., Interactions between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food simulants, 2006, Polymer Degradation and Stability. Vol. 91, pp 579-584.
- [27] Belhaneche-Bensemra, N., C. Zeddou, C., Ouahmed. S., Study of the migration of additives from plasticized PVC, 2002, Macromolecule. Symposia. Vol. 180, N° 1, pp 191-202.
- [28] Papaspyrides, C.D., Tingas, S.G., Effect of thermal annealing on plasticizer migration in poly(vinyl chloride)/ Dioctyl phthalate system, 2001, Journal of Applied Polymer Science. Vol. 79, N° 10, pp 1780-1786.
- [29] Panagiotis, E.K., Demertzis, G., Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from food-grade films into ground-meat products , 1992, Food Chemistry. Vol. 45, pp 163-168.
- [30] Oi-Wah Lau., Siu-Kay Wong., "Determination of plasticizers in food by gas chromatography-mass spectrometry with ion-trap mass detection, 1996, Journal of Chromatography A. Vol. 37, pp 338-342.

Annexes

Annexes



Annexe 1 : courbe d'étalonnage de l'Irganox 1010 dans l'éthanol par HPLC