

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun –Tiaret–
Faculté Sciences de la Nature et de la Vie
Département Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de Master académique
Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie
Filière : Sciences biologiques
Spécialité : Ecologie fondamentale et appliquée

Présenté par :

Belhamza khalida Malek

Smaine Nassira

Laaredj Oussama Abd El Hamid

Thème

***Contrôle de l'alimentarité des matériaux
de conditionnement de la viande congelée- Etude
des interactions et de la qualité bactériologique***

Soutenu publiquement le 15/07/2021

Jury :

Président : Mr.AEK ALI NEHARI

Encadrant : Mr.M.O. BOUSSOUM

Co-encadrant : Mme...H.LARIBI

Examineur : Mme Y.OMAR

Invité : Mr...T.BENAISSA

Grade

MCA, U.Tiaret

MCA, U.Tiaret

Pr, U.Blida 1

MCA, U.Tiaret

MAA, U.Tiaret

Année universitaire 2020-2021

Remerciements

Nous exprimons d'abord nos profonds remerciements à Allah qui nous a donné le courage et la volonté d'achever ce travail.

Nos sincères remerciements vont à notre encadreur Mr Boussoum.M pour tout le soutien et l'encadrement qu'il nous a donné et pour la confiance qu'il a voulu nous accorder en réalisant ce modeste travail, pour sa patience, et ses précieux conseils.

Nous voudrions exprimer, par ce modeste travail, notre gratitude, notre reconnaissance, notre considération et nos grands remerciements à notre Co-encadrante Mme Laribi H.

Nous exprimons nos profonds remerciements à Mr Ali Neheri AEK d'avoir accepté d'assurer la présidence du jury et son aide, et sa grande disponibilité.

Il nous est agréable d'adresser nos vifs remerciements au Mme Omar Y. d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nous remercions également pour le directeur Mr agad , et les techniciens ; Mr Mostapha, Mr Radouane et Mme lila de laboratoire d'Hygiène et pathologie animale de l'institut vétérinaire de l'université Ibn Khaldoun Tiaret .

Nous adressons également nos remerciements à tous le personnel du Laboratoires de la faculté de science de la nature et de la vie qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Nos sentiments de reconnaissance et nos remerciements vont également à toute personne participant de près ou de loin, en particulier tous les membres de nos familles pour leurs soutien indéfectible, leurs encouragement leurs disponibilité et leurs compréhension sans eux ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon père disparu j'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours supplie Allah pour la miséricorde sur son âme. Puisse Allah, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde

➤ *A ma mère*

Les mots me manquent pour vous qualifier, tout ce que j'aurais à dire ne saurait, exprimer à fond tout le sacrifice et l'endurance que vous avez dû subir pour nous élever. Je vous demande pardon et vos bénédictions nuits et jours. Je ne saurais jamais vous remercier assez. Seul Dieu peut vous gratifier de tout ce que vous avez fait pour nous .Que Dieu le tout puissant vous accorde longue vie, bonne santé et bonheur à nos côtes et qu'il puisse me donner les moyens nécessaires pour affronter les épreuves de la vie.

➤ *A mes sœurs **Fadhila, Noria, Oumelkhir, Hanen et Souad***

Vous n'avez en aucun moment failli à votre devoir. Mon affection pour vous est sans limite. Ce modeste travail est le symbole d'un profond amour fraternel et un gage de gratitude pour ce que vous avez fait pour moi.

➤ *À mes frères **Benaissa, Kamel, Sidahmed, Bachir, Abed el Kader et Hichem***

Pour vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi et pour l'amour que vous m'avez donné. Votre soutien a sans aucun doute été important pour la réussite de mes études.

➤ *A ma nièce **Zohra** et mon neveu **Benaissa***

➤ *A toutes mes belles sœurs, mes neveux et mes nièces*

➤ *A mon amie **Fatima** qui a passé la plus grande partie de ma vie avec moi et qui m'a soutenu en tous points lors de la préparation de ce travail.*

➤ *A ma Chère Amie **Bochra***

➤ *A mon binôme **Nassira** dont je suis fier de l'amitié, qui nous a porté le flambeau du succès ensemble, qui a toujours cru en moi et m'a soutenu, merci infiniment.*

➤ *A mon binôme **Oussama** qui m'a soutenu et qui a été comme un frère pour moi et qui a partagé avec moi des situations inoubliables, je vous remercie et vous souhaite encore plus de succès.*

➤ *A tous les amis et les collègues.*

Khalida Malek

Dédicace

A ma mère,

Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.

A mon père,

L'épaule solide, l'oeil attentif compréhensif et la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie

A ma petite sœur Asmaa

Ta présence à mes côtés m'a toujours donné l'impression d'être proche de toute la famille. Sans toi ma vie ne serait que simple.

Je voudrais t'exprimer à travers ces quelques ligne tout l'amour et tout l'affection que j'ai pour toi. Je t'aime ma sœur

A mes chers frères et sœurs karime , Mohamed, Oum keltoum et oum hani

Par vos mots apaisés, vos conseils inestimables et vos encouragements, vous avez toujours su me pousser à croire de l'avant

A mes petits pussains

Achwak , abedalbasset , loujain ,zakaia adem et nour

A mes cheres amis khalida et Oussama

Les mots ne suffisent pas pour vous exprimer toute ma reconnaissance. Vous êtes pour moi des personnes très chères sur qui je peux toujours compter. En témoignage de l'amitié qui nous unie et des Souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble je vous dédie ce travail.

A ma Cherie amie dalel

La fratrie n'est pas seulement héréditaire : tu m'as toujours soutenu. Jamais un simple merci ne suffira à te témoigner ma reconnaissance

Nassira

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail réalisé grâce à l'aide d'Allah le tout puissant à mes chères parents qui m'ont doté d'une éducation digne

A la reine de ma vie ma daronne pour son affection, ses sacrifices ; et pour son amour, sa tendresse, son soutien et ses prières tout au long de nos études

A l'homme le plus cher dans ma vie mon ombre pour son soutien et la confiance qu'il m'a accordé. L'amour qu'il m'a donné a fait de moi la personne que je suis aujourd'hui

A mes princesses sœurs Fatima, Sanaa, Khaoula et Amina, que dieu les gardes et les protèges.

A mes chères frères Kader, Ali, Ahmed et youcef, pour leur appui et leur encouragement

A mon meilleur ami Lokman qui a été toujours présent à mes côtés.

A mes Amis Bissa, Nadjib, Yazid, Farouk, Mimou, Youcef, Mehdi, Mostapha, Youssoupha, Habib et Mohamed della et a tous mes amis et mes collegues d'études pour leur soutien et leur support

A ma meilleure Amie Maria pour sa présence toujours à mes coté et pour ses encouragements et ses motivations.

Et là les mots ne suffit jamais pour remercier mes deux chère sœurs et collegues khalida et Nacera qui ont beaucoup travaillé et qui ont sacrifiées tous pour que ce modeste travail soit à la hauteur merci pour tous les moments qu'on a vécu ensemble j'oublierai jamais nos vos efforts vos conseils et vos mots motivantes vous êtes un exemple de patience de sagesse et de dignité un grand merci pour vous les filles

A mes profs qui me aidé à mon parcours universitaire, je souhaite la bonne

Continuité et de réussite

Oussama

Table de matières

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Liste des abréviations	III
Introduction	

Synthèse Bibliographique

Chapitre 1 Emballages alimentaires, Phénomènes de migration

1	Généralités sur l'emballage	1
1.1	Fonctions de l'emballage	1
2	Conservation des aliments	1
3	Types d'emballages	2
3.1	Papier et carton	2
3.2	Métal	2
3.3	Verre	2
3.4	Bois	2
3.5	Plastique	2
3.2	Emballages plastiques	3
3.2.1	Composition de la matière plastique	3
3.2.2	Polymères	3
3.2.2	Thermoplastiques	3
3.2.3	Thermodurcissables	3
3.2.3.1	Propriétés des polymères	4
3.2.4	Fabrication et transformation	4
3.2.5	Formulation de la matière plastique	5
3.2.5.1	Stabilisants	5
3.2.5.2	Auxiliaires technologiques	5
3.2.6	Matières plastiques employées	6
3.3	Polychlorure de vinyle	6
3.3.1	Dégradation thermique du PVC	6
3.3.2	Toxicité	7
3.3.3	Polypropylène	7
3.3.4	Stéréochimie du polypropylène	8
3.3.5	Propriétés du polypropylène	9
3.3.5.1	Propriétés physiques	9
3.3.5.2	Propriétés thermiques	9
3.3.6	Propriétés mécaniques	9
3.3.7	Propriétés chimiques	9
3.4	Interactions emballage /aliment	10
3.4.1	Principaux types d'interactions contenants/contenus	10
3.4.1.1	Perméation	10
3.4.1.2	Désorption	10
3.4.1.3	Migration	10
3.5	Facteurs influençant la migration	11
3.5.1	Nature de l'aliment emballé	12
3.5.2	Conditions de contact et de stockage	12
3.5.3	Nature des constituants du polymère	12
3.6	Règlementation liée à l'utilisation des emballages plastiques	12
3.7	Viande congelée	13

Partie Expérimentale

Chapitre 2 Produits utilisés et modes opératoires

1	Lieu et durée du travail	16
2	Objectif	16
3	Matériel et produits utilisés	16
4	Organigramme du travail	17
4.1.1	Description des films alimentaires	18
4.1.2	Essais de migration	18
4.1.3	Identification de la composition de film alimentaire par le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier	18
4.2	Estimations de la migration	18
4.2.1	Etude des migrations globales	18
4.2.1.1	Variation de masse	18
4.2.2	Etude des migrations spécifiques	19
4.2.2.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	19
4.2.3	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	19
4.2.4	Spectrophotomètre UV-visible	20
4.3	Matériel biologique	20
4.3.1	Etude de l'activité antimicrobienne	20
4.3.1.1	Principe de la méthode	20
4.4	Dosage des protéines par la méthode de Biuret	22
4.4.1	Principe	22
4.4.2	Le dosage est effectué par les étapes suivantes	22

Chapitre 3 Résultats et discussion

1	Identification du polymère et des additifs utilisés	25
2	Etude de la migration globale	28
2.1	Variation du pH	28
2.1.1	Cas de 2 heures de contact	28
2.1.2	Cas de 10 jours (240h) de contact	29
2.2	Variation du taux de masse	29
2.2.1	Cas de 2 heures de contact	29
2.2.2	Cas de 10 jours de contact	31
2.2.3	Influence du traitement par rayonnements UV	32
2.3	Estimation de la migration globale	32
3	Etude de la migration spécifique	34
3.1	Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	34
3.2	Analyse de la migration par spectrophotomètre UV-visible	36
3.3	Application de la CG/SM à l'étude de la migration spécifique	38
4	L'activité antimicrobienne des films alimentaires	41
5	Dosage des protéines	43

Liste des Figures

Figure 1 Etapes de fabrication de la matière plastique	4
Figure 2 Réaction de déshydrochloration du PVC	7
Figure 3 Structure chimique du polypropylène	8
Figure 4 Configuration isotactique du polypropylène	8
Figure 5 Configuration syndiotactique du polypropylène	8
Figure 6 Configuration atactique du polypropylène	9
Figure 7 Schéma du protocole expérimental.....	17
Figure 8 Principe de la méthode de diffusion par disque	21
Figure 9 Spectres comparatifs de la résine de PVC et de PP seule avec ceux des films étudiés	26
Figure 10 Superposition des spectres de la résine de PVC seule et les films alimentaires ayant subis les essais.....	34
Figure 11 Superposition des spectres de la résine de PP seule et les films alimentaires ayant subis les essais.....	35
Figure 12 Chromatographie des échantillons analysés	39
Figure 13 Fragmentation de pic	40
Figure 14 Effet du disque de PVC et de PP.....	41
Figure 15 Surnageant de la viande de l'Inde.....	43
Figure 16 Surnageants de la viande congelée sans emballage, une congelée emballée en PVC et une viande congelée emballée en PP.	43
Figure.17. Graduation des couleurs des dosages des protéines en fonction de temps	45

Liste des Tableaux

Tableau 1 Nomenclature et champ d'application des plastiques.....	6
Tableau 2 Principaux migrants des polymères plastiques	11
Tableau 3 Types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (Règlement CE N°10/2011 et la directive 85/572/CEE)	11
Tableau 4 Produits et matériel utilisés	16
Tableau 5 Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PVC.....	26
Tableau 6 Principales bandes caractéristiques du PP.....	27
Tableau 7 Variation du pH en fonction de temps de contact (Cas de 2heures).....	28
Tableau 8 Variation du pH en fonction de temps de contact (Cas de 240 heures).....	29
Tableau 9 Variation du taux de masse en fonction du temps de contact.....	30
Tableau 10 Variation du taux de masse en fonction du temps de contact.....	31
Tableau 11 Variation de taux de masse traités ou non en fonction de temps de contact.....	32
Tableau 12 Valeurs des migrations globales en mg/dm ² dans les trois milieux simulateurs.....	33
Tableau 13 Variation des rapports d'absorbance dans le cas de pastilles en PVC.....	36
Tableau 14 Variation des rapports d'absorbance dans le cas de pastilles en PP	36
Tableau 15 Teneurs en DOP et en HTE et/ou HSE dans l'huile d'olive.....	37
Tableau 16 Teneurs en DOP et en HTE et/ou HSE dans l'hexane.....	37
Tableau 17 Teneurs en DOP et en HTE et/ou HSE dans l'éthanol	37

Liste des abréviations :

ABS : Absorbance

CG/SM : Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

DO : Densité optique

DOP : Di-octyle phtalate

ETHL : Ethanol

FA : Films Alimentaire

HOB : Huile d'olive brut f

HTE : Huile de tournesol époxydée

Hx : Hexane

IRTF : Spectroscopie IR à transformée de Fourier

LMG : limite de migration globale

MS : Milieu simulateur

PP : Polypropylène

PVC : Polychlorure de vinyle

UV : ultra-violet

Introduction

Introduction

L'emballage alimentaire fait partie de l'histoire de l'humanité. Il permet à la nourriture de voyager en toute sécurité sur des longues distances (**Marsh et Bugusu, 2007**).

Les emballages jouent aussi un rôle informatif et sécuritaire car ils portent des informations nécessaires pour garantir la qualité du produit : la date limite de conservation (DLC), la liste des ingrédients et des allergènes, le poids, le lieu de fabrication et le numéro de lot pour la traçabilité (**Thill, 2008**). Il empêche la détérioration de la qualité des aliments et due aux influences environnementales et contribue à une distribution, des ventes et une consommation efficaces (**Beyer R, 2012**).

L'aptitude des matériaux d'emballage à être en contact avec les aliments est évaluée en termes de risques pour la santé des consommateurs et de transfert de matière pouvant survenir entre l'emballage et l'aliment (**Chagnon M, 2010**)

Depuis l'essor de l'industrie du plastique, un très grand nombre des substances chimiques sont utilisées pour la fabrication des emballages plastiques alimentaires. Certaines de ces substances sont capables de migrer de l'emballage plastique vers la nourriture. Chaque jour lorsque nous mangeons, nous ingérons donc des composés potentiellement toxiques pour notre organisme (**Rouchon T et.al**) Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants qui peuvent être relégués par l'emballage et contaminer les aliments (**A-M. Riquet, 1998**).

En effet, la grande diversité de formulation des polymères pose le problème du contact alimentaire et oblige les utilisateurs à faire des études d'interactions spécifiques pour chaque aliment (**C.Bohatier, et al 1995**). Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant. Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit (**M.O.Bousoum 2012**). Dans le cas de ces applications, la réglementation impose la protection du consommateur ou de l'utilisateur. Pratiquement, cela suppose :

- Des additifs agréés alimentaires ;
- L'inertie chimique de l'emballage vis-à-vis du contenu et le non altération de ses propriétés organoleptiques (goût, odeur et aspect visuel) (**Multon.1998**).

La congélation assure en effet de prolonger considérablement la durée de vie des produits sans en modifier notablement les caractéristiques sensorielles. La congélation a ainsi facilité la distribution des denrées et contribué à accroître les échanges en permettant de différer le stade d'utilisation et de consommation du stade de la production

Néanmoins, la viande, même à l'état congelé, n'est pas une matière inerte. Elle est la cible de modifications de structure et de réactions biochimiques lors de la congélation proprement dite,

Pendant la conservation à l'état congelé et lors de la décongélation. Ces phénomènes, s'ils sont mal maîtrisés, sont parfois à l'origine de modifications des qualités technologiques et sensorielles des viandes (**Claude Genot .2000**). La viande est une excellente source de protéines animales, dont la composition en acides aminés est équilibrée. Elles représentent en moyenne 20% du poids total de produit [11]. Les protéines de la viande ont l'avantage d'être de très bonne qualité puisqu'elles contiennent tous les acides aminés indispensables en proportions équilibrées et sont bien assimilées par l'organisme. Toutes les viandes sont riches en protéines. Elles apportent en moyenne 17 à 23 g de protéines pour 100 g (**Reglementation (CE) .2006**).

Dans le cas où l'aliment emballé est la viande, ce sont des aliments particulièrement sensibles à l'oxydation et la dégradation. Très souvent, il faut des emballages pour des produits à forte teneur en matières grasses, d'où l'importance d'une haute barrière à l'oxygène pour empêcher leur dégradation. Cependant, il existe également de nombreux autres facteurs qui peuvent contribuer à leur dégradation physique, chimique, biologique et microbiologique. Ces facteurs peuvent altérer ce type d'aliments, voire même les rendre dangereux pour la santé (**Alex .M. 2020**)

La maîtrise de la contamination microbiologique des viandes est un enjeu majeur de la filière. En effet, le muscle constitue un excellent milieu de développement pour les germes d'altération, responsables de la détérioration des propriétés organoleptiques de la viande et de la diminution de sa durée de conservation. Des bactéries pathogènes peuvent aussi se développer, compromettant la sécurité sanitaire des produits (**Fang Z et al .2017**).

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre investigation. Qui s'intéresse à déterminer les interactions entre les films alimentaires et la viande congelée ainsi la qualité bactériologique de la viande. Pour ce faire, des essais de migration sont effectués avec agitation dans trois milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute, l'hexane et l'éthanol absolu.

Le phénomène de migration est analysé, en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de films alimentaires en contact avec les trois milieux simulateurs à des température de 4, 24, 40 et 70°C pour deux durées soient, respectivement, 2 heures et 10 jours de contact, ainsi qu'à l'aide de trois techniques d'analyses : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrophotomètre UV-visible et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

Une vérification de l'activité antimicrobienne des films alimentaire contre les bactéries de l'air ambiant été faite par la méthode de l'antibiogramme, ainsi un dosage des protéines dans la viande bovine fraîche, viande bovine congelée sans emballage a été réalisé,

Le présent mémoire est constitué de trois chapitres :

Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques sur les emballages alimentaires,

Polychlorure de vinyle (PVC) et le polypropylène (PP) et la viande congelée et les procédés de traitement, le deuxième chapitre traite de la méthodologie expérimentale et le dernier chapitre représente l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

Synthèse
Bibliographique

Chapitre 1
Emballages
alimentaires,
Phénomènes de
migration

1 Généralités sur l'emballage

Emballage : étymologiquement vient du préfixe « en » et de « balle » lequel dérive lui-même de l'ancien allemand « balla » dont le sens était de serrer avec une idée de pelotonner ; emballer c'est donc mettre en balle et, par extension, un emballage est donc un assemblage de matériaux destinés à protéger un produit qui doit être transporté. Conditionner dérive du latin « condere » qui veut dire établir, stabiliser (CNR. 1999).

1.1 Fonctions de l'emballage

Tous les emballages répondent à des fonctions précises qui n'ont guère varié dans leur principe, mais qui connaissent une importance croissante dans notre vie quotidienne :

- ✓ Une *fonction de contenant* : l'emballage est avant tout un récipient, associé à des servitudes métrologiques réglementaires (obligation de l'indication exacte de la masse ou du volume contenu) ;
- ✓ Une *fonction de présentation*, visant à retenir l'attention et à séduire l'acheteur dans le linéaire de distribution (c'est la fonction qui intéresse les services « marketing »).
- ✓ Une *fonction d'information*, par l'étiquetage, de plus en plus importante, associée à des servitudes réglementaires quant aux types d'informations et à la loyauté des renseignements donnés. (Multon j.l., Bruneau G. 1998).
- ✓ Une *fonction de service*, dans la mesure où l'emballage apporte un service spécifique ;
- ✓ Une *fonction de sécurité alimentaire* ;
- ✓ Une *fonction de protection physique* vis-à-vis des chocs mécaniques
- ✓ Enfin, la *fonction principale* : celle d'auxiliaire technologique de conservation et de protection de la qualité du produit alimentaire contre les agents extérieurs d'altération physico-chimique et biochimique des aliments associée à une obligation d'innocuité toxicologique et d'inertie chimique des matériaux constituant l'emballage vis-à-vis de son contenu (CNR.1999) .

2 Conservation des aliments

Un procédé de conservation a pour but, soit de bloquer ou de ralentir l'évolution des flores microbiennes de l'aliment, soit de les détruire. Deux objectifs peuvent être recherchés :

- ✓ La stabilisation de l'aliment assurée par un traitement qui bloque ou freine le développement microbien ;
- ✓ La stérilisation de l'aliment qui consiste à détruire les micro-organismes et les enzymes de l'aliment.

L'emballage peut assurer simultanément, d'une part, la *protection passive* qui constitue pour l'aliment une barrière physique contre les facteurs d'altération (O₂, humidité, ...), et d'autre part, la *protection active* des aliments qui peuvent réagir avec l'environnement où est exposé le produit (Benslimane. N. 2014).

3 Types d'emballages

3.1 Papier et carton

Les principaux emballages servent à emballer différents types de produits alimentaires tels les produits en granulé ou poudre, des produits industriels, des fruits et légumes frais... on peut citer comme exemple : caisses en carton, sacs, boîtes pliantes, cageots ...Les avantages de ces emballages sont leur facilité de transformation et leur biodégradabilité (Mercier J.et al .1993).

3.2 Métal

Dans les emballages alimentaires, le métal est principalement utilisé pour les produits conditionnés en boîtes de conserve, notamment pour les fruits et légumes. Cette place importante tient de ses qualités mécaniques et son aptitude à la stérilisation. Les principaux matériaux utilisés sont le fer et l'aluminium. Cependant les coûts restent élevés. (Mercier J.et al .1993)

3.3 Verre

Le verre est utilisé comme emballage alimentaire de façon ancestral, notamment pour les bouteilles, les bocaux, les gobelets, les pots, les flacons et les ampoules pour les médicaments. (Mercier J.et al .1993)

3.4 Bois

Le bois est le matériau d'emballage le plus anciennement utilisé. Par exemple, le tonneau de bois a longtemps été utilisé pour stocker des liquides alimentaires ou des produits agricoles en préparation saumâtre (ex. : olives et piments). (Mercier J.et al .1993)

3.5 Plastique

L'utilisation des emballages plastiques s'est fortement développée ces dernières décennies. Il existe une gamme très variée de contenants en plastique. Les plus courants sont le sachet, le sac, la bouteille, le pot, les flacons, les films d'emballage... Il est un grand concurrent des emballages en verre, papier et textile. (Mercier J.et al .1993)

Il ne sera question dans ce sujet que des emballages en matières plastiques

3.6 Emballages plastiques

La matière plastique « est une matière qui contient comme ingrédient essentiel, un haut polymère. » (ISO-472, 1999). Le mot plastique signifie modelage des composés macromoléculaires organiques par polymérisation, polycondensation, polyaddition ou autre procédé similaire à partir de molécules de poids moléculaires inférieurs ou par modifications chimiques de macromolécules naturelles. (Carrega, M. et al. 2012)

3.6.1 Composition de la matière plastique

Les plastiques sont des polymères constitués d'enchaînement de groupes identiques d'atomes, les monomères. Ce sont donc des macromolécules qui sont d'ailleurs très grandes comparées à celles constituant les produits organiques courants (Conseil TAC, 2010).

3.6.2 Polymères

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (*Macromolécules*), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (*monomères*) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne. (Trotignant J.P et al. 1996)

Deux grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables (Carrega, M., 2012)

3.6.3 Thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires et résultent de la polymérisation des monomères. La polymérisation se fait par ouverture de la double liaison sous l'action combinée de pression et de chaleur en présence d'un catalyseur et juxtaposition des monomères par les liaisons ainsi libérées. Les chaînes macromoléculaires ainsi obtenues acquièrent une certaine mobilité et peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres. (Carrega, M. 2012)

3.6.4 Thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des produits de polycondensation qui résultent d'une réaction de combinaison entre deux molécules différentes avec élimination des résidus de réaction. Cette réaction est exothermique et conduit à des chaînes tridimensionnelles qui s'opposent à toute mobilité thermique. C'est cette constitution irréversible en réseau qui confère aux résines thermodurcissables leurs caractéristiques particulières de tenue à la chaleur (Carrega, M. 2012).

3.6.4.1 Propriétés des polymères

La nature de la chaîne principale va en grande partie déterminer les propriétés mécaniques de la matière. Par exemple, les rotations autour des liaisons C-C sont plus aisées sans encombrement. Cela donnera une plus grande souplesse à la matière. La présence de liaisons doubles C=C ou l'interaction avec les molécules voisines peuvent aussi diminuer cette souplesse.

Les polymères de synthèse ne sont pas tous produits avec la même longueur de chaîne dans un même échantillon. Les propriétés physiques du plastique dépendant de cette longueur, il est important d'en connaître la distribution. Au niveau de la structure, deux types de polymères peuvent être distingués :

Les polymères amorphes, de masse moléculaire souvent élevées et les polymères semi cristallins, pour lesquels un ordre cristallin est observé aux rayons X, qui présentent une plus grande cohésion et qui sont moins déformables (**Bemmami k, Tchouar A-.2017**).

3.6.5 Fabrication et transformation

Dans les plastiques sont dérivés de produits organiques. Les substances utilisées dans la Production de plastique sont des produits naturels tels que la cellulose, le charbon, le gaz naturel, le sel et, bien entendu, le pétrole brut.

Le pétrole brut est un mélange complexe de milliers de composants. Il doit être traité, Pour être utilisable. Les différentes étapes de transformation de cette matière sont illustrées dans la figure 1 (**Benslimane N .2013-2014**)

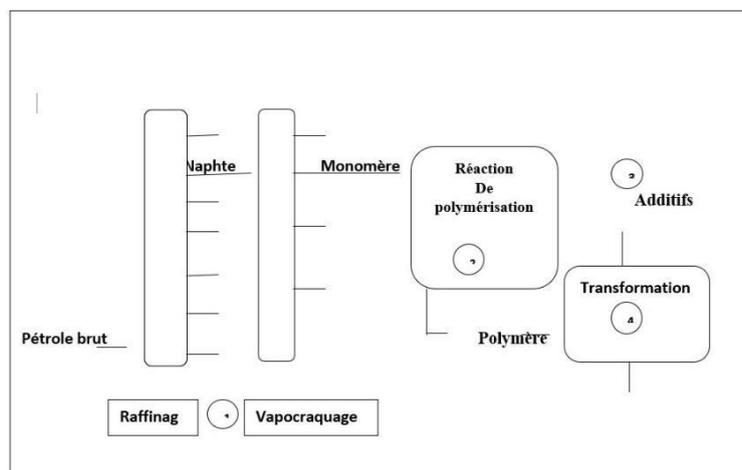


Figure 1 Etapes de fabrication de la matière plastique.

3.6.6 Formulation de la matière plastique

Les polymères ne sont jamais utilisés seuls, ils sont formulés par une série d'additifs et d'adjuvants. L'incorporation d'adjuvants et additifs est généralement opérée par malaxage avec le polymère brut. Dans le cas des polymères préparés en solution, les mélanges sont réalisés à l'état liquide, quant aux poudres, elles sont souvent mélangées en l'état puis extrudés sous forme de granulés (**Zimmermann et Kim, .1980**).

Ces substances peuvent être des chaînes courtes de polymères, des oligomères ou de petites molécules, nous pouvons citer les stabilisants et les auxiliaires technologiques.

3.6.6.1 Stabilisants

Ce sont des produits destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération de la structure pendant la mise en œuvre ou l'usage du matériau plastique. Il existe deux principaux types de stabilisants :

- **Antioxydants** : Sont utilisés pour protéger les polymères contre l'oxydation au cours de la transformation et de l'utilisation. Ils sont ajoutés jusqu'à une quantité de 2 % en masse avant la mise en œuvre du polymère.
- **Anti-lumières** : ce sont des stabilisants UV, leur mécanisme de protection est basé sur l'absorption de la lumière à la place du polymère (**Bach Campa C., 2011**).

3.6.6.2 Auxiliaires technologiques

Sont ajoutés pour améliorer ou modifier les propriétés des polymères comme la stabilité, la souplesse, la teinte, etc., ils peuvent être classés selon leur mode d'action (**Manas, C, Salik R, 1998**) :

- ✓ Modificateurs de propriétés de surface (antistatiques, lubrifiants...)
- ✓ Modificateurs de propriétés mécaniques (charges, antichocs, ...)
- ✓ Colorants et pigments
- ✓ Agents auto-extinguibles (ou flamme-retardant).
- ✓ Fibres de verre

3.6.7 Matières plastiques employées

Les matières plastiques employées sont indiquées à l'aide de codes visuels (un chiffre entouré d'un triangle fléché). Le tableau I.1 regroupe les différents plastiques et de leurs utilisations les plus fréquentes dans l'industrie (Coulebeau, 2012)

Tableau 1 Nomenclature et champ d'application des plastiques

 <p>PET</p>	<p><i>Polyéthylène téréphtalate (PETE et/ou PET) : Souvent utilisé pour les bouteilles de boisson gazeuse, d'huile de cuisine, etc.</i></p>
 <p>PE-HD</p>	<p><i>Polyéthylène haute densité (PEHD) : Souvent utilisé pour les bouteilles de détergent, jus de fruits, contenants pour congélation, chaudières, barils et bouchons.</i></p>
 <p>PVC</p>	<p><i>Polychlorure de vinyle (PVC) : Utilisé pour des bouteilles et pots de miel, confiture et mayonnaise avec une excellente transparence, manchons thermo rétractables et sceaux de sécurité.</i></p>
 <p>LDPE</p>	<p><i>Polyéthylène basse densité (PEBD) : Utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques, caisses ou palettes</i></p>
 <p>PP</p>	<p><i>Polypropylène (PP): Utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, récipients alimentaires réutilisables, pots de yogourt, de lait et de margarine.</i></p>
 <p>PS</p>	<p><i>Polystyrène (PS) : Utilisé principalement pour les gobelets, les barquettes et contenants en styromousse pour les produits frais et emballage de protection.</i></p>

Il ne sera question dans ce sujet que de polychlorure de vinyle (PVC) et de polypropylène (PP).

3.7 Polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle (**PVC**) qui représente environ 30 % du marché de l'emballage alimentaire est mélangé, lors de sa production, à des additifs (plastifiants, stabilisants, etc.) qui améliorent ses propriétés intrinsèques ou permettent de mieux le travailler (Vite.M, 2009) .

3.7.1 Dégradation thermique du PVC

Le PVC est un important polymère technique. L'un des problèmes majeurs associés à sa transformation et son utilisation est sa faible stabilité thermique. Ainsi, un départ d'acide

Chlorhydrique (HCl) en chaîne peut être observé dès que le polymère est chauffé à 80 °C alors que sa température de transformation est généralement comprise entre 180 et 200 °C, comme l'illustre la figure 2.

Ce phénomène s'accompagne de la formation de doubles liaisons conjuguées qui sont responsables de la coloration progressive du polymère allant du jaune jusqu'au noircissement. Pour un taux de départ d'HCl d'environ 1 %, il y a perte des propriétés mécaniques du matériau. De plus, l'HCl libéré est nocif aussi bien pour les ouvriers que pour les machines de transformation (M.O.Bousoum .2012)

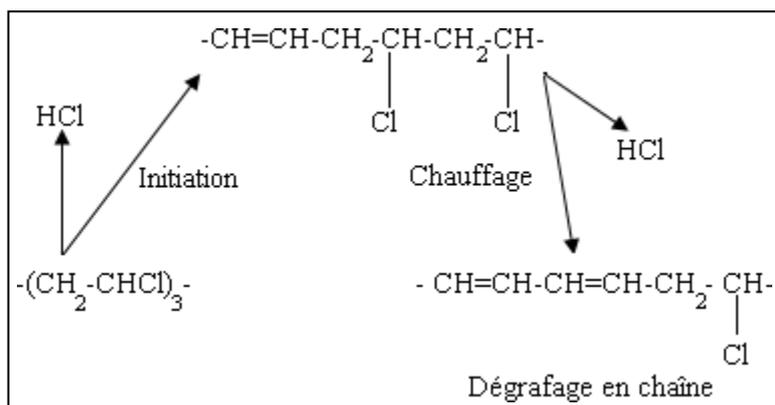


Figure 2 Réaction de déshydrochloration du PVC.

3.7.2 Toxicité

Le PVC se dégrade partiellement dans l'environnement, mais il donne naissance à d'autres produits écotoxiques. Selon les conditions d'utilisation, les objets peuvent libérer le chlorure de vinyle, phtalates, plomb, cadmium, mercure ou d'autres additifs. Lors d'incendies, le PVC produit du chlorure d'hydrogène, gaz irritant même en petites concentrations dans l'air, s'attaquant aux muqueuses respiratoires et oculaires. A plus grande concentration, il provoque des oedèmes pulmonaires et peut provoquer un décès. Le PVC peut libérer aussi des furanes et des dioxines, hautement cancérigènes. (M.O.Bousoum .2012)

3.7.3 Polypropylène

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique semi cristallin incolore et inodore, appartenant à la famille des polyoléfinés ; c'est un hydrocarbure insaturé, ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène avec un groupement méthyle attaché sur chaque second atome de carbone de squelette constitué représente 12% du marché de l'emballage alimentaire obtenue par polymérisation du propylène (Vite.M, .2009). Sa formule est présentée sur le schéma

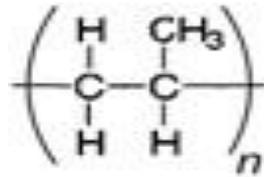


Figure 3 Structure chimique du polypropylène (Vite, 2009).

3.7.4 Stéréochimie du polypropylène

La répartition spatiale des groupements méthyles (CH₃) le long de la chaîne principale du polymère définit sa tacticité, qui est fixée lors de la synthèse. Les différentes configurations ainsi obtenues lors de la synthèse sont appelées isomères de configuration stérique ou stéréo- isomères. Suivant l'orientation des radicaux méthyles attachés aux atomes de carbone alternative, PP peut être iso tactique, syndiotactique ou atactique (Vite.M, .2009)

Si les radicaux méthyles se trouvent tous du même côté du plan moyen de la chaîne, le PP est dit isotactique comme le montre la **figure 4** (Duval, .2004).

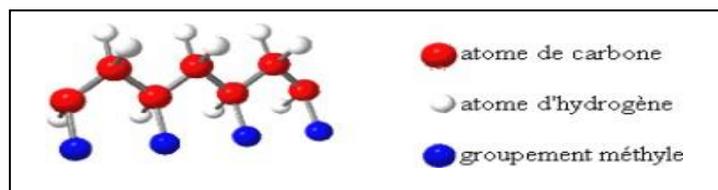


Figure 4 Configuration isotactique du polypropylène.

Si les groupements latéraux sont alternativement placés de part et d'autre du plan moyen de la chaîne, le PP est dit syndiotactique (figure 5). Ce polymère est également semi-cristallin. Il présente des caractéristiques mécaniques remarquables en termes de ténacité et de recouvrance élastique (Duval, 2004).

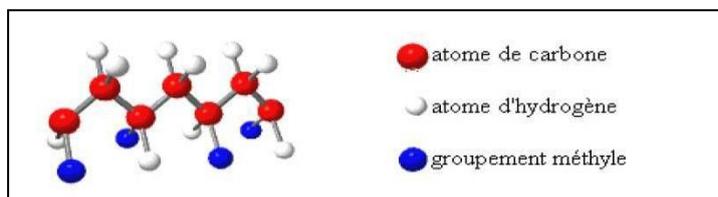


Figure 5 Configuration syndiotactique du polypropylène.

Si les groupes méthyles se répartissent de façon aléatoire de part et d'autre du plan moyen de la chaîne, le PP est alors dit atactique (**figure 6**). (Duval, 2004).

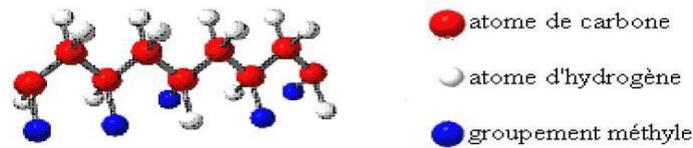


Figure 6 Configuration atactique du polypropylène

3.7.5 Propriétés du polypropylène

3.7.5.1 Propriétés physiques

- **Masse volumique** : Le polypropylène a une masse volumique d'environ 904 Kg.m^{-3} , de ce fait il présente le polymère industriel le plus léger (**Duval , 2004**)
- **Perméabilité** : Le polypropylène est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau.

1.7.3.2. Propriétés thermiques

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165°C . Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse T_g . Quelques degrés en dessous de T_g , le matériau devient fragile et cassant (**Virkunnen.V, 2005**).

- **Propriétés barrières**

Le polypropylène offre une bonne barrière à l'eau. La perméabilité aux gaz dépend du taux de cristallinité et de l'orientation des macromolécules des objets fabriqués (**Virkunnen.V, .2005**)

3.7.6 Propriétés mécaniques

- **Rigidité** : La rigidité des homopolymères est maximale tandis que celle des copolymères est inférieure ;
- **Résistance aux chocs** : La résistance aux chocs des PP dépend de la masse moléculaire moyenne, de la copolymérisation, de l'orientation et de la présence de charges (**Virkunnen.V, .2005**) ;
- **Comportement en traction** : Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée, plus sa résistance à la rupture augmente ;
- **Module d'Young** : Il dépend de l'isotacticité et de la masse molaire.

3.7.7 Propriétés chimiques

Le PP peut être attaqué par des acides minéraux et cela à des températures supérieures à 60°C ou par des composés organiques à température ambiante. Le PP est très sensible à l'oxydation. Le PP est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Cette

Dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques. (Duval, .2005)

3.8 Interactions emballage /aliment

3.8.1 Principaux types d'interactions contenants/contenus

Si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les aliments, s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit lui-même inerte.

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 dans un sens précis, les autres mécanismes d'échanges entre emballage et produit (**Feigenbaum A., Barthelemy E., .2006**) :

3.8.1.1 Perméation

La perméation des substances de l'emballage se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment par le passage du dioxygène vers l'aliment, le dioxyde de carbone vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment (**Feigenbaum A.et al .1995**).

3.8.1.2 Désorption

La désorption a lieu surtout avec des formes liquides et semi solides. Elle se produit à un rythme et dans une proportion qui dépendent du système solvant de la préparation, de son pH et des conditions de températures auxquelles elle a été soumise pendant la fabrication et le stockage (**Tietz N.W, .1995**).

3.8.1.3 Migration

Ce sont des substances à faibles poids moléculaires et très réactives qui pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact. Cependant toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment (**Deplet, .1989**). Le tableau 2 représente les principaux migrants des emballages alimentaires.

Tableau 2 Principaux migrants des polymères plastiques (Tietz N.W, .1995)..

Polymères	Monomères et adjuvants
PET	Monomères, dimères, trimères, Acétaldéhydes, Sb
PS	Styrène, dimère, trimère, Erucamide, BHT.
PVC	Stéaroylbenzoylméthane, Organo-Sn, Irganox 245, Acrylonitrile
PC	Bisphénol A, Iragfos 168, Diphénylcarbonate.
Encres	Solvants résiduel, Amines aromatiques

La directive 2002/72 spécifie les textes de références pour réaliser les tests de migration. Ces tests de détermination des niveaux des composés qui présentent un potentiel de transfert du plastique vers l'aliment, sont effectués dans des conditions qui simulent l'utilisation réelle du matériau.

Le choix du simulant est fait en prenant en considération la composition chimique et les propriétés physiques de l'aliment. Le tableau 3 regroupe les simulants des denrées alimentaires recommandés par la réglementation européenne.

Tableau 3 Types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (Règlement CE N°10/2011 et la directive 85/572/CEE).

Type d'aliment	Simulant d'aliment	Nom du simulant
Aliment aqueux de pH > 4.5	Eau distillée	Simulant A
Aliment acide de pH < 4.5	Acide acétique à 3% (p/v)	Simulant B
Aliment gras	Huile d'olive ou autres simulateurs d'aliments gras	Simulant D
Aliment sec	Oxyde de poly (2,6 difenyl-p-hexylene) nom commercial tenax	Simulant E

3.9 Facteurs influençant la migration

Ils sont regroupés comme suit

3.9.1 Nature de l'aliment emballé

Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé. L'interaction entre le matériau polymère et la capacité de dissolution du migrant par aliment ont été examinées par (**Feigenbaum et al.1995**). En effet, le caractère hydrophile et lipophile du migrant va déterminer sa capacité de diffuser vers l'aliment. Le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux, il existe donc un phénomène d'affinité entre le migrant et le produit emballé (**TIETZ N.W, .1995**).

3.9.2 Conditions de contact et de stockage

La migration augmente avec la durée, l'agitation et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact d'aliment (**Riquet A.M et al. 1998**).

3.9.3 Nature des constituants du polymère

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition des matières plastiques sont susceptibles de migrer.

3.10 Règlementation liée à l'utilisation des emballages plastiques

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments. Au niveau européen la directive 90/128/CEE impose que tous les constituants entrant dans la composition des emballages soient évalués au regard de leur migration et de leur danger. Ainsi, l'autorisation de l'utilisation du monomère et les additifs doit faire l'objet d'une évaluation par des experts par le biais du CSAH, pour définir les risques d'une nouvelle substance chimique entrant dans la composition d'un emballage du point de vue de l'exposition du consommateur (migration, exposition, etc..) et de sa toxicité. (**Gagnon J,et al. 1992**)

Etant données l'importance et la diversité des emballages et des contenants plastiques dans le domaine alimentaire, la directive 90/128/CEE a été modifiée par les directives 92/39/CEE, 93/9/CEE, 95/3/CEE, 96/11/CEE, 99/91/CEE, 2002/72/CEE, 2007/19/CEE et 2008/39/CEE qui donnent, dans une liste dite « liste positive », les monomères et les additifs autorisés d'être au contact alimentaire, à l'exclusion des colorants, des pigments et des catalyseurs.

Le règlement CE N°1935/2004 vise à garantir la mise sur le marché des matériaux fabriqués conformément aux règles des bonnes pratiques de fabrication. Ces règles sont établies

dans le règlement CE N° 2023/ 2006 ; elles s'articulent autour de deux systèmes, il s'agit du système d'assurance qualité et de contrôle de qualité.

Le règlement CE N°10/2011 concrétise le statut de certaines substances des matières plastiques, en précisant que les matériaux plastiques peuvent contenir des substances ajoutées involontairement (SAI) et que les auxiliaires de polymérisation tels que les catalyseurs, les réactifs de transfert, d'allongement et d'arrêt de chaînes du polymère qui ne sont pas destinés à rester dans le polymère final, ne sont pas soumis à la procédure d'autorisation de l'union européenne. **(Gagnon J,et al.1992)**

3.11 Viande congelée

La viande est l'aliment tirée du muscle des animaux. Les abats (ou triperie) sont aussi considérés comme de la viande.

On distingue trois sortes de viandes : la viande rouge qui comprend le bœuf, le mouton et le cheval ; la viande blanche qui comprend le porc, le lapin et les volailles ; la viande noire qui est issue du gibier. **(BEISSON T .2003)**.

La viande est une excellente source de protéines animales, dont la composition en acides aminés est équilibrée. Elles représentent en moyenne 20% du poids total de produit. Les protéines de la viande ont une bonne valeur biologique ; mais elle doit signaler un léger déficit en acides aminés soufrés tel que la cystine et la méthionine **(HENRI.1992)**. La teneur en lipides varie avec les types de viande (de 3 à 23%). En plus de ses teneurs élevées en fer, la viande apporte du fer héminique (50 à 80 %). La viande constitue l'une des meilleures sources alimentaires de zinc avec à la fois des teneurs importantes (2 à 7 mg/100g). Elle représente aussi une source majeure de vitamines PP (Pellagra Preventing), B6 et tout particulièrement la vitamine B12 **LAWRIE et GANDEMAER .1991**.

Partie

Expérimentale

Chapitre II
Produits utilisés
et modes
opérateurs

1 Lieu et durée du travail

La réalisation de la présente démarche expérimentale a été effectuée durant la période allant de 10/02/2021 à 04/07/2021 aux laboratoires :

- Laboratoire d'Hygiène et pathologie animale de l'institut vétérinaire de l'université Ibn Khaldoun Tiaret.
- Laboratoire de génie physique et de catalyse et synthèse de la faculté des sciences de la matière de l'université Ibn Khaldoun Tiaret.
- Laboratoire de technologie alimentaire et de biochimie de la faculté de science de la nature et de la vie.

2 Objectif

Notre travail s'inscrit dans l'optique de contrôler l'alimentarité des matériaux conditionnant la viande congelée, d'identifier les différents constituants rentrant dans la formulation des films alimentaires et de mettre en évidence les interactions susceptibles d'avoir lieu entre ces derniers et la viande stockée dans ceux-ci.

3 Matériel et produits utilisés

Les produits utilisés pour la réalisation de cette partie expérimentale sont :

Tableau 4 Produits et matériel utilisés

Matériels	Produits
IRTF	L'huile d'olive brut
CG/SM	Hexane
Spectrophotomètre UV-Visible	Ethanol
Bain Marie	Na Cl
pH mètre	Sulfate de cuivre
Balance analytique	Peptone de viande
Centrifugeuse	Tartrate double K Na
Plaque agitatrice	Gélose nutritif
Réfrigérateur	Muller Hilton

4 Organigramme du travail

Le protocole expérimental de notre travail est résumé dans l'organigramme suivant (figure 7).

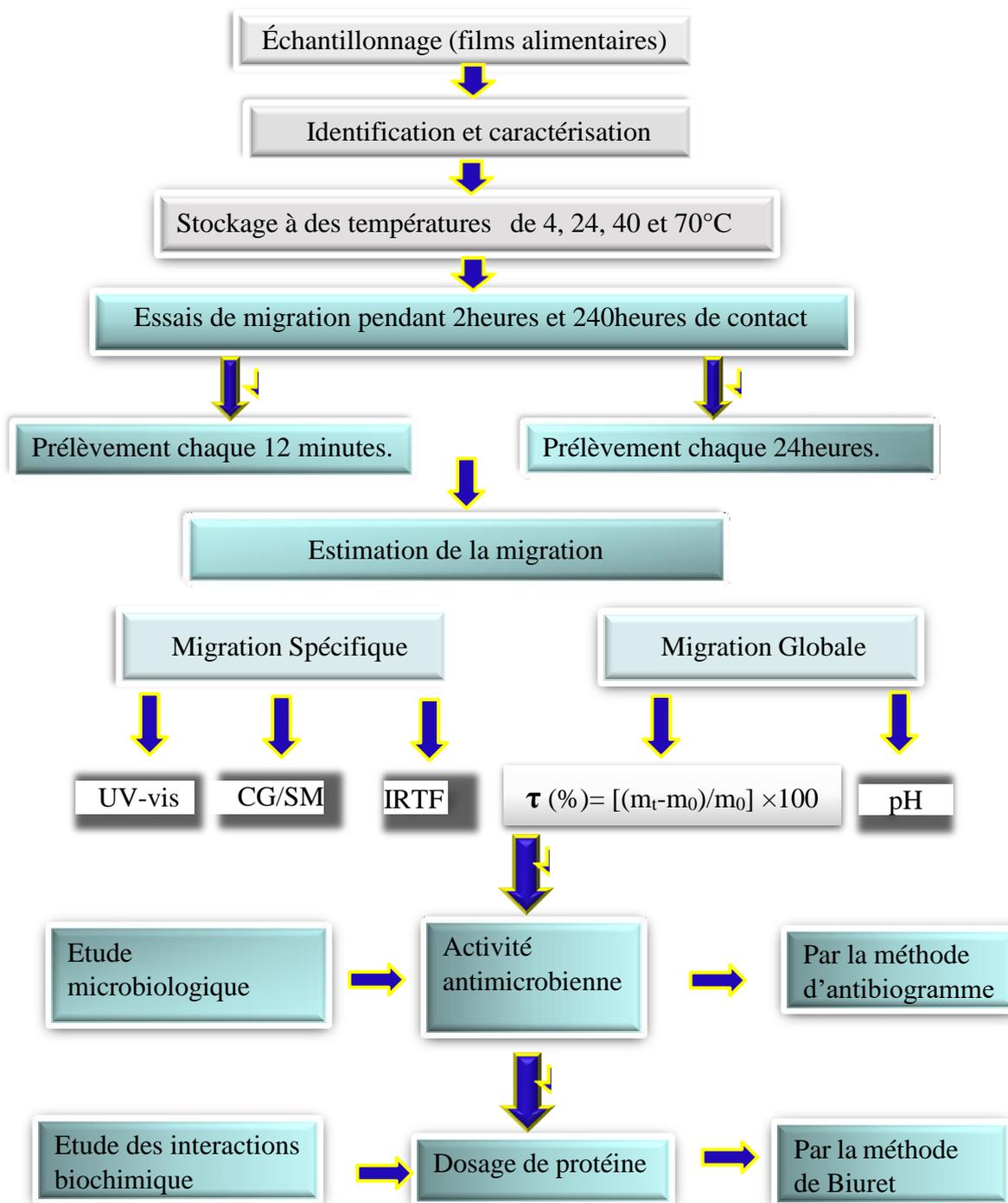


Figure 7 Schéma du protocole expérimental

4.1.1 Description des films alimentaires

Les films alimentaires utilisés dans cette étude sont des films commercialisés constitués de matière plastique dont la composition est inconnue, de couleur blanche translucide et de marque Et l'autre de marque MAG Délices.

4.1.2 Essais de migration

Les tests de migration sont réalisés selon la littérature et les recommandations des directives 93/8/CEE et 97/48/CE (CEE, 1991. Directive 97/48/CE, .1997) qui fixent les conditions d'essai, à savoir liquides simulateurs, températures et durées de contact.

Avant de réaliser les essais de migration, les films ainsi récupérés rincés avec l'eau distillée puis séchés à l'air libre pendant 24 heures dans le but de les découper sous forme de pastilles.

Les essais de migration ont été effectués sur différentes durées, de 2 heures et de 10 jours de contact avec une agitation continue à des températures de 4, 24, 40 et 70 °C. Trois milieux simulateurs ont été considérés, à savoir, l'huile d'olive brute, l'hexane et l'éthanol à 99%. Des cinétiques de migrations ont été suivies, d'une part, chaque 12 min pour les essais de 2 heures et pour les quatre températures considérées, et d'autre part, chaque 24 heures pour les essais de 10 jours à deux températures de 24 et de 40°C.

La cellule de migration est constituée d'un tube en verre à fermeture hermétique contenant 20ml de simulant liquide dans lequel est immergé dans un bain-marie une pastille de dimension (5* 2) cm² et d'une masse moyenne, respectivement, de l'ordre de (48,33 mg ± 0.001) mg des échantillons à base de PVC et de l'ordre de (64,66 mg ± 0.001) mg des échantillons à base de PP, est insérée dans une tige en acier inoxydable.

4.1.3 Identification de la composition de film alimentaire par le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier

Cette méthode est utilisée pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

4.2 Estimations de la migration**4.2.1 Etude des migrations globales****4.2.1.1 Variation de masse**

Afin d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact de nos échantillons avec les milieux simulateurs utilisés (Huile d'olive, hexane et éthanol à 95%),

l'évolution du taux de variation de masse des échantillons en fonction du temps a été suivie. Elle est représentée en pourcentage massique :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = [(m_t - m_0) / m_0 * 100] \dots (\text{II.1}).$$

➤ Avec :

M_t : masse de l'échantillon prélevée au temps t après essuyage

m₀ : masse initiale de la pastille avant l'immersion dans le milieu simulateur.

La diminution du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et inversement son augmentation signifie qu'il y'a eu pénétration du milieu simulateur dans la pastille.

4.2.2 Etude des migrations spécifiques

4.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IRTF est utilisée pour effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes. Le spectromètre FTIR utilisé est de marque SHIMADAU (FTIR- 8400), couplé à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Résolution : 4 cm⁻¹;
- Nombre de scans : 16 ;
- Domaine de fréquence : (4000 – 650) cm⁻¹.

A noter que les pastilles une fois découpées en rectangle ayant été subi des essais de migration et celles de témoins sont analysées directement.

4.2.3 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

C'est une technique qui nous a permis d'identifier et de quantifier des additifs présents dans les différents échantillons d'hexane et d'éthanol prélevés au bout des 240 heures et 2 heures des essais de migration à 40 °C / 24°C/ 70°C et ceux de témoins.

L'analyse GC-MS (figure.I.5) est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type SHIMADZU, couplé à un spectromètre de masse de type SHIMADZU, un ensemble piloté par le logiciel Setup_x64 et disposant d'une base de données NIST MS Search 2.0.

La séparation chromatographique est réalisée avec une phase stationnaire DB-5MS (diméthyl-/ diphényl-polysiloxane 95%/5% ; longueur : 30 m ; diamètre interne : 0.25 mm ; épaisseur du film : 0.25 µm) avec un programme de température de four de 40 min, comprenant

un palier de 2 min à 80 °C, une montée à 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 190 °C, une montée à 15°C.min⁻¹ jusqu'à 280 °C. Température maintenue ensuite pendant 10 min et enfin un dernier palier à 300 °C atteint à 10 °C.min⁻¹, et maintenu 14 min et une phase mobile constituée d'Hélium à 1 mL/min.

Après séparation, les composés sont envoyés dans le spectromètre de masse via une ligne de transfert thermostatée à 250 °C puis ionisés à 70eV.

4.2.4 Spectrophotomètre UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour caractériser le stabilisant thermique(HTE) et le plastifiant (DOP) ainsi l'étude cinétique de leurs migrations. L'appareil utilisé est de marque JENWAY 7205, le maximum d'absorption a été fixé par un balayage de la zonespectrale comprise entre [180, 800] nm appliquée aux mélanges étalons.

Les échantillons sont analysés sous formes de films et liquides absorbants à 210, 230, 238 et 280nm pour stabilisants, charges et plastifiants, respectivement. Ces films sont obtenus suivant le même protocole décrit lors de la préparation des échantillons destinés à l'analyse par la spectroscopie IRTF. Les films sont placés dans des portes échantillons, qui ont la même dimension que la cellule de l'appareil, puis analysés.

4.3 Matériel biologique

Les souches bactériennes utilisées sont des souches de références (ATCC). Pour notre étude, les souches utilisées sont : *Escherichia coli*, Streptocoque et *Bacillus sibtillis*

4.3.1 Etude de l'activité antimicrobienne

Afin d'évaluer l'activité antimicrobienne des films alimentaires, nous avons utilisé la méthode de diffusion en milieu gélosé (méthode de Kirby-Bauer), qui permet de déterminer la sensibilité des espèces bactériennes et ce à partir d'une plage d'inhibition qui apparait autour d'un disque

4.3.1.1 Principe de la méthode

- La réalisation d'un antibiogramme consiste en la recherche de la sensibilité d'une bactérie à un certain nombre d'antibiotiques.
- Parmi les différentes méthodes d'évaluation de la sensibilité des bactéries aux antibiotiques, celle dites de diffusion en milieu gélosé s'avère la plus utilisée pour réalisation d'un antibiogramme. Cela consiste à placer un disque de papier imprégné d'antibiotique sur la gélose inoculée au préalable. L'antibiotique s'humidifie puis

diffuse dans le milieu en provoquant un gradient de concentration décroissant autour du disque.

Nous pouvons schématiser tout ce processus comme suit :

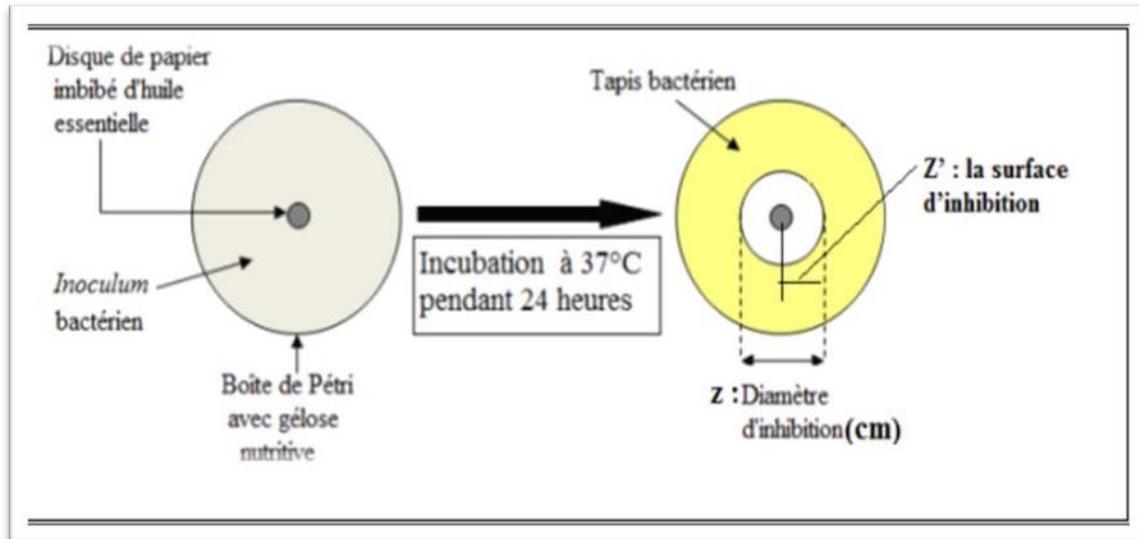


Figure 8 Principe de la méthode de diffusion par disque

Le protocole que nous avons adopté est le suivant :

- le repiquage : On prélève une colonie de bactérie de la boîte de pétri puis on l'étale sur les boîtes avec le milieu gélosé. On attend ensuite une journée que la colonie se développe après incubation dans une étuve à 37°C (une culture jeune)
- Standardisation la préparation des suspensions bactérienne : On remplit des tubes d'eau physiologique, on prélève avec une pipette pasteur stérile des colonies de bactéries testées sur les boîtes de pétri repiquées puis on les plonge dans les tubes. Après agitation, on réalise une lecture à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible pour une longueur d'onde $\lambda=625$ nm afin de fixer l'absorbance dans l'intervalle [0,08-0,13].
- On dépose 1 mL de suspension dans chaque boîte de pétri.
- Des boîtes de pétri contenant une gélose Mueller-Hinton sont ensemencées par les souches bactériennes mentionnées précédemment.
- Après 20-30 minutes, à l'aide d'une pince stérile les disques sont déposés à la surface du milieu ensemencé
- Les boîtes sont incubées pendant 18 à 24 heures à 37 °C.
- Après l'incubation, l'effet se traduit par l'apparition autour des disques d'une zone circulaire transparente correspondant à l'absence de la croissance.
- Le diamètre de cette zone d'inhibition est mesuré. Plus ce dernier est grand plus la souche est sensible.

La sensibilité des différentes souches est classée selon le diamètre d'inhibition (mm) autour de chaque disque. Cette sensibilité est calculée à l'aide d'une règle en appliquant la formule suivante :

-Non sensible (-) ou résistante : $\emptyset < 8\text{mm}$;

-Sensible (+) : $9 < \emptyset < 14\text{mm}$;

-Très sensible (++) : $15 < \emptyset < 19\text{mm}$;

-Extrêmement sensible (+++) : $\emptyset > 20\text{mm}$.

4.4 Dosage des protéines par la méthode de Biuret

4.4.1 Principe

Dans cette réaction, les ions cuivriques (provenant du sulfate de cuivre, un réactif de la réaction) forment avec les liaisons peptidiques un complexe de coloration bleue-violacée en milieu alcalin. Le nombre de liaisons peptidiques, et par conséquent, la concentration en protéines (C), déterminent l'intensité de cette coloration. Cette même intensité est mesurable en termes de densité optique (DO) par un spectrophotomètre UV-visible de marque ... : c'est ce qu'on appelle « dosage colorimétrique » où la DO est fonction de la concentration selon la loi de Beer-Lambert : $DO = f(C)$. (**TIETZ N.W, .1995**)

4.4.2 Le dosage est effectué par les étapes suivantes

- L'extraction s'effectuera dans une solution tampon, dans laquelle les cellules seront suspendues après une centrifugation visant à les concentrer.
- Peser 2 grammes de viande ((muscle) soigneusement débarrassés de toute trace de peau.
- A l'aide d'un mortier en broyant les 2 grammes de viande
- Homogénéiser les 2 grammes de viande dans du tampon phosphate à 10mM à pH7 dans de la glace.
- L'homogénat est ensuite centrifugé à 6 000 RPM pendant 20 min à 4°C le surnageant est ensuite récupéré et gardé dans la glace.
- La concentration des protéines totales ou lysat cellulaire est déterminée par la méthode de Biuret.
- A partir d'une solution étalon de peptone à 0.1g/L, réaliser une gamme de 5 séries de solutions files afin de tracer une courbe d'étalonnage.
- Prendre 1mL de surnageant et 1mL de l'eau physiologique ainsi 4ml du réactif de Gornall (la composition du réactif de Gornall est décrite dans l'annexe A1), ensuite incubé à température ambiante pendant 30 mn et à l'obscurité totale puis faire une

lecture de la DO à 540 nm. La quantité des protéines est déterminée par extrapolation sur la courbe étalon établi préalablement. **(TIETZ N.W, 1995)**

Chapitre III

Résultats

Et

Discussions

L'importance de l'étude de tous les acteurs susceptibles d'agir sur le processus migratoire dans le cas des polymères au contact de milieux liquides a souvent été signalée. Cependant, l'interaction emballage-aliment étant une opération de transfert de matière, il est souhaitable de pouvoir estimer l'ampleur, tout au moins relative, des résistances qui peuvent contrôler les vitesses des transferts. Ceci nécessite la connaissance, dans la matrice du polymère, des profils de concentration réels des composés échangés, et leur évolution avec le temps (TIETZ N.W, .1995).

Dans le présent chapitre, les interactions entre les films alimentaires, la viande congelée et ses milieux simulateurs ainsi l'application d'une méthode de réduction de la migration par rayonnements UV sont étudiés et ce en basant sur :

- ✓ L'évolution du pH des milieux aqueux en fonction du temps de contact ;
- ✓ Etude de la cinétique de migration par la détermination du taux de variation de masse ;
- ✓ Une étude basée sur différentes méthodes d'analyse, à savoir, l'IRTF, l'UV-visible et la CG/SM.

1 Identification du polymère et des additifs utilisés

A noter que quatre échantillons à base de la matière plastique ont été prélevés au cours de notre expérimentation. Afin de déterminer la nature des polymères utilisés, une analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est nécessaire. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de références des produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que présente le spectre de l'échantillon à identifier.

La figure III.1 et les tableaux III.1 et III.2 représentent, respectivement, les spectres infrarouge et les principales bandes caractéristiques des films alimentaires étudiés d'après la littérature [1, 2].

D'après la figure III.1 :

- les spectres 1 et 2 permettent d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC, retrouvés dans les films alimentaires collétés, ce qui permet de dire que le PVC est le polymère qui rentre dans la composition de la formulation de ces films ;
- les spectres 1 et 2 sont similaires à celui de la résine brute, la seule différence réside dans la présence d'une bande carbonyle (ester) d'une faible intensité située à 1726 cm^{-1} , probablement liée à l'amorceur utilisé lors de la polymérisation radicalaire du PVC.
- les informations révélées par le spectre infrarouge 3 et 4 sont en concordance avec les

bandes caractéristiques du (PP), ce qui nous permet de dire que le PP est le polymère qui rentre dans la composition de ces deux films.

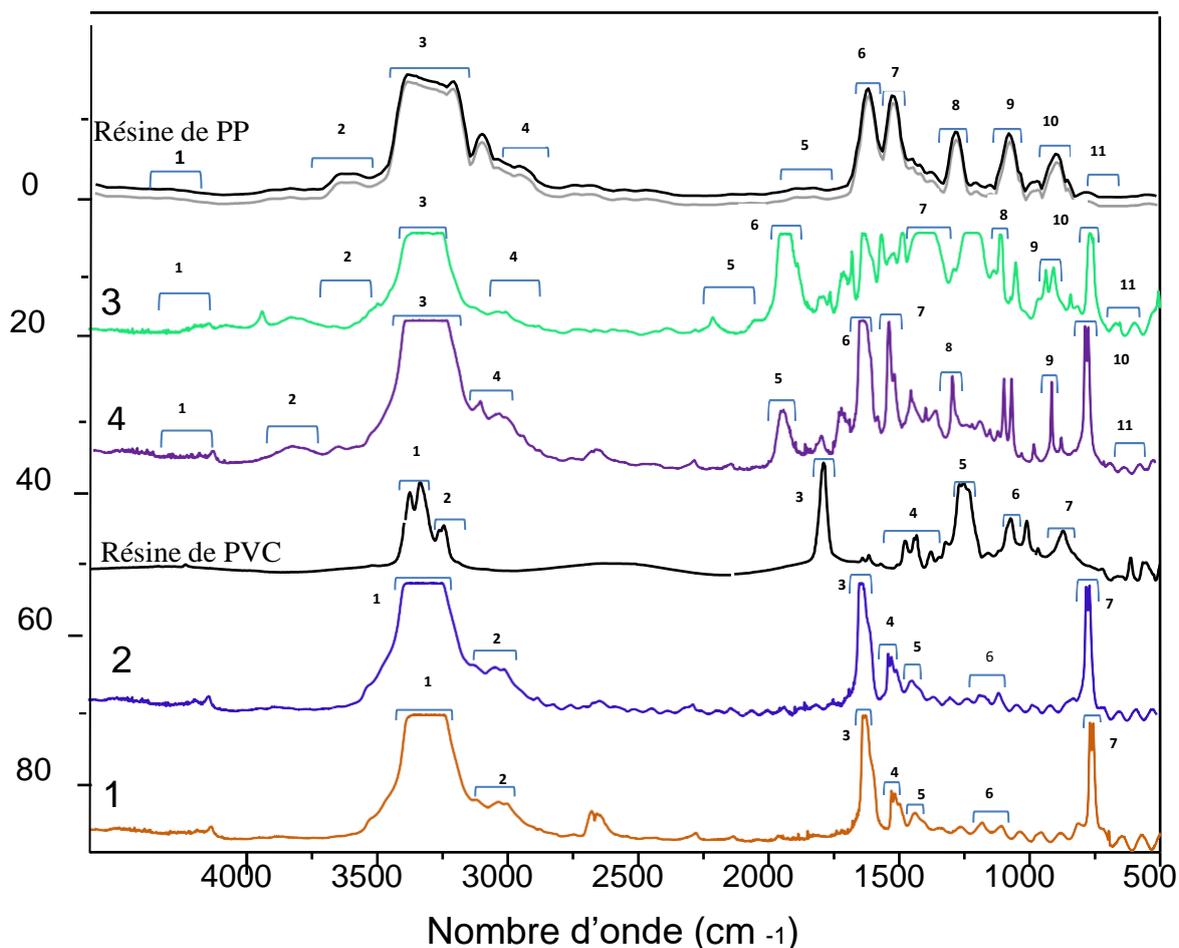


Figure 9 spectres comparatifs de la résine de PVC et de PP seule avec celui des

Tableau 5 Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PVC

N ^o	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2970	Elongation des -CH-
2	2935-2850	Elongation des CH ₂
3	1427	Déformation des CH ₂
4	1350-1297	Déformation des CH ₂
5	1260-1200	Déformation des C-H
6	970-830	Déformation des CH ₂
7	770-540	Elongation des C-Cl

D'autres bandes caractéristiques supplémentaires qui sont absentes dans le spectre du PVC ont été identifiées dans ceux de films alimentaires. Ces bandes supplémentaires, dues

aux additifs présents dans la formulation de films et à l'amorceur de la réaction de polymérisation. Les bandes observées à 2970, [2935-2850], 1427, 1260 et 830 cm^{-1} , leur présence sont associées aux groupes alkyles qui sont généralement présents dans la structure des différents additifs des polymères (plastifiants, antioxydants, stabilisants, colorants, lubrifiants, amorceurs.).

Tableau 6 Principales bandes caractéristiques du PP

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupements caractéristiques	Mode de vibration
3919.1 - 3757.1	O-H	Vibration d'élongation (v)
3355.9 - 3147.6	C=C-H ; =C-H	Vibration d'élongation (v)
2970.2 - 2599.9	-C-H ; O-H (dimère) ; O=C-H	Vibration d'élongation (v)
2422.4 - 2183.3	C-O (dimère)	Vibration d'élongation (v)
1635.5	C=C ; C=O	Vibration d'élongation (v)
1450.4	CH ₂	Vibration de déformation dans le plan
1373.2	CH ₃ (PP)	Vibration de déformation dans le plan
1164.9	C-O (PP)	Vibration d'élongation (v)
987.5	CH=CH ₂ ; O-H	Vibration de déformation hors du plan
833.2	C=CH ₂ , C=C	Vibration de déformation hors du plan
732.9	(CH ₂) _{n>2}	Vibration de déformation dans le plan

Le tableau 6 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge des bandes caractéristiques des composants de l'échantillon en PP utilisé au cours de cette étude. (Galez.P, 2011)

Les bandes à 987, [3919.1 - 3757.1] cm^{-1} sont associées au groupe hydroxyle qui sont généralement présentes dans la structure des antioxydants phénoliques.

La bande ester localisée aux environs de 1635 ; 1365 cm^{-1} déjà observée dans les travaux antérieurs ; serait aussi associée à la présence de plastifiant de la famille des phtalates et de stabilisant thermique de la famille des huiles époxydée. Généralement le dioctyle adipate(DOA), le dioctylphtalate (DOP) et l'huile de soja époxydée sont les additifs les plus utilisés(Bouchaib Z et al .2017), on associe aussi la bande à 1505 cm^{-1} la présence de stéarate de zinc et/ou du complexe Ca et Zn ainsi de bicarbonate de calcium (CaCO₃).

Quant aux autres bandes observées à [2970.2 - 2599.9] ; [2970.2 - 2599.9] cm^{-1} leur présence est associée aux groupes alkyles qui sont généralement présents dans la structure des différents additifs des polymères (plastifiants, antioxydants, stabilisants, colorants, amorceur...).

La bande -C-O indique la présence de la fonction éther qui est présente dans certains constituants de l'emballage, les autres bandes sont dues au PP et autres additifs.

2 Etude de la migration globale

Les nombreux travaux publiés montrent l'importance des facteurs influençant d'une manière ou d'une autre la migration globale et la migration spécifique. Il s'agit du système polymère / additif / aliment –simulant et des conditions opératoires.

2.1 Variation du pH

Le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme de migration. Il agit à la fois sur la spécification du contenu en solution, et sur le comportement chimique du contenant ainsi par voie de conséquence sur le mécanisme de pénétration (**Chadouli et al. 2017**) L'objectif de cette étude est de pouvoir suivre l'évolution du pH des milieux simulateurs (hexane et l'éthanol) en fonctions du temps de contact lors des essais de migration. Une variation de ce dernier pourrait être liée au fait qu'ils y aient interactions entre les pastilles de biberons et les milieux liquides.

2.1.1 Cas de 2 heures de contact

Le tableau 7 montre l'influence de la température et la nature de polymère utilisé sur l'évolution du pH de deux milieux simulateurs utilisés, à savoir, l'hexane et l'éthanol absolu.

Tableau 7 Variation du pH en fonction de temps de contact (Cas de 2heures)

FA	PVC								PP							
	4°C		24°C		40°C		70°C		4°C		24°C		40°C		70°C	
MS	Hx	Ethl														
0h	7,19	7,01	7,19	7,01	7,19	7,01	7,19	7,01	7,19	7,01	7,19	7,01	7,19	7,01	7,19	7,01
1h	7,19	6,30	7,60	7,31	6,50	6,41	7,82	6,88	7,02	6,40	7,38	7,43	6,55	6,50	6,74	6,95
2h	7,25	6,57	7,88	6,96	5,74	5,83	6,26	5,73	7,18	6,40	6,76	7,16	6,53	6,54	6,49	5,83

L'analyse de tableau 7 montre que le pH dans l'hexane et dans les l'éthanol se maintient dans une fourchette de 5.74 à 7.88. Les valeurs de ce potentiel hydrogène dévoilent un léger gradient croissant dans le cas des éprouvettes de PVC et de PP au contact avec l'hexane, qui présente des valeurs supérieures au pH initial, cette variation pourrait être liée au fait qu'il y eu des interactions entre les éprouvettes/milieux et au transfert éventuel de certains composés des éprouvettes vers le milieu à 4 et 24°C. Par contre, pour les températures de 40 et de 70°C, une diminution franche de pH alcalin de 7,19 à un pH acide de 5,74 dans les deux milieux au contact des deux films alimentaires, de ce qui permet être justifier par la libération des ions H⁺ aurait dû

entraîner une baisse de pH dans ce milieu, et d'autre part, une augmentation de pH puis une diminution dans le cas de l'éthanol à 24°C qui peuvent être dû aux phénomènes d'absorption et de désorption. Par ailleurs, d'une manière générale, les valeurs du pH dans les deux milieux simulateurs ayant subi des essais de migration au contact avec PP sont plus notables que celles de PVC, cela peut s'expliquer par la différence de leurs structures chimiques et la répartition des groupements fonctionnels de chaque polymère. Ainsi, plus la température augmente, plus le pH augmente dans les deux des milieux.

2.1.2 Cas de 10 jours (240h) de contact

Le tableau III.4 montre l'influence de la température et la nature de polymère utilisé sur l'évolution du pH de deux milieux simulateurs utilisés.

Tableau 8 Variation du pH en fonction de temps de contact (Cas de 240 heures)

FA	PVC				PP			
	24°C		40°C		24°C		40°C	
MS	Hx	Ethl	Hx	Ethl	Hx	Ethl	Hx	Ethl
0h	7,19	7,01	7,19	7,01	7,19	7,01	7,19	7,01
120h	6,14	6,57	7,78	7,28	6,08	6,68	7,18	7,06
240h	6,66	6,87	7,40	6,87	6,36	7,00	7,37	7,47

De ce tableau, il ressort que les valeurs de pH des deux milieux simulateurs ayant en contact avec les deux films alimentaires (PVC et PP) ont augmenté au bout des cinq premiers jours de contact (120h) et au-delà de cette durée ces valeurs ont été diminués. Par contre dans le cas de 40°C, c'est l'augmentation des valeurs de pH qui l'emporte et cela dans les deux milieux.

2.2 Variation du taux de masse

Dans le but d'identifier la nature du phénomène produit lors du contact des éprouvettes de PP et de PVC avec l'huile d'olive (HOB), l'hexane (Hx) et l'éthanol (Ethl), l'évolution du taux de variation de masse τ (%) des éprouvettes en fonction du temps de contact a été suivie. La diminution du rapport signifier, le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur, et inversement son augmentation signifier qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans l'éprouvette.

2.2.1 Cas de 2 heures de contact

Le tableau III.5 illustre l'influence de la température et de la nature du polymère utilisé sur les taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec les trois milieux simulateurs

considérés sous agitation contenue durant 2heures.

Tableau 9 Variation du taux de masse en fonction du temps de contact

FA	PVC											
T°	4°C			24°C			40°C			70°C		
MS	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB
1h	-1,36	0,68	-3,45	-1,34	1,38	-5,42	-0,69	0,69	-4,11	-2,05	0,68	-4,10
2h	-2,04	0	-1,38	-1,34	0,68	-4,75	-1,35	0,69	-5,48	-0,67	1,3	-6,20
FA	PP											
T°	4°C			24°C			40°C			70°C		
MS	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB
1h	-2,07	1,02	1,55	-2,07	-2,04	-5,16	-0,52	-2,07	-5,16	-3,09	3,07	-5,16
2h	-1,56	0,52	0,51	-1,56	-1,53	-4,63	-2,58	-2,58	-3,61	-2,07	3,07	-5,16

Une cinétique d'augmentation est observée dans le cas des essais des éprouvettes mise en contact avec l'huile d'olive et l'éthanol à 70 et 40°C est remarquable contrairement à celle que l'on observe à 24 et 4°C.

Plusieurs travaux publiés ont montré que la vitesse de migration varie avec la température et la durée de contact (**Kim, .2003**).

FIGGE (Figge, .1978) a également étudié l'effet de la température sur la migration de plusieurs additifs du PVC rigide (l'incox 330, l'acide stéarique amide, le stéarate de n-butyle et le stabilisant thermique IRGASTAB 17 MOK du PVC) dans quelques milieux simulateurs d'aliments (l'huile de tournesol, le n-heptane, l'huile de coprah (HC) et le HB 307 qui est un produit synthétique utilisé comme simulant de matière grasse).

Kim, (KIM.2003) a étudié l'influence de la variation de la température et de la durée de contact sur la migration du plastifiant dans un mélange éthanol /eau. Il a constaté que le taux de migration le plus élevé est obtenu à la température la plus grande et au temps de contact le plus long (60°C pendant 50 jours).

LAOUFI (Laoufi, .1998) a également mis en évidence l'effet de la température sur la migration du DEHP à partir du PVC souple à 50 % et cela dans plusieurs milieux simulateurs d'aliments à 25°C et 45°C.

ORIO (Oriol, .1997) a mis en évidence l'influence de la température en considérant une gamme comprise entre 50°C et 67°C. Les résultats obtenus indiquent que le taux de migration atteint 70% à une température de 67°C, alors qu'il ne dépasse pas les 20% pour une température de l'ordre de 50°C.

Ces observations montrent que la température constitue un facteur favorisant le phénomène d'interaction entre les éprouvettes et le milieu.

En observant le tableau II.5, on peut noter que le taux de variation de masse augmente progressivement pour les deux milieux simulateurs au début des cinq premiers jours des essais

de migration avec agitation. A partir de ce constat, on peut conclure qu'il y a eu pénétration du liquide simulateur vers les éprouvettes.

Puis on observe une diminution du taux de variation de masse au-delà du 5^{ème} jour de migration avec agitation. Ce qui explique la migration d'une certaine quantité d'additifs des éprouvettes vers le milieu liquide.

En étudiant les valeurs de pH, on remarque que la migration dans l'huile est relativement importante. Nous concluons ainsi que le milieu simulateur a une influence sur le phénomène migratoire.

2.2.2 Cas de 10 jours de contact

Le tableau III.6 illustre l'influence de la température et de la nature du polymère utilisé sur les taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec les trois milieux simulateurs considérés sous agitation contenue durant 240 heures.

Tableau 10 Variation du taux de masse en fonction du temps de contact

FA	PVC						PP					
	24°C			40°C			24°C			40°C		
MS	Hx	Ethl	HOB									
120h	-0,67	0,67	-4,80	0	3,40	-2,05	-2,06	2,07	-5,70	-1,03	0,52	-1,03
240h	-0,67	1,34	-3,43	-2,75	2,04	-2,05	-2,06	2,59	-4,66	-1,54	0,50	-2,07

Les résultats présentés montrent également que les taux de variation de masse les plus importants sont calculés pour la formulation PVC et qui sont supérieurs à ceux calculés pour la formulation PP. Il est aussi nécessaire de noter que, d'une manière générale, les taux calculés dans le cas du milieu HOB sont plus importants que ceux calculés dans le cas de l'hexane, qui sont à leur tour plus importants que ceux calculés pour l'éthanol, ceci permet de déduire que la migration est plus importante dans les deux premiers milieux liquides étant donné que la majeure partie des additifs sont lipophiles et migrent plus facilement dans le liquide jouant le rôle d'un milieu simulateur gras. Par ailleurs, les observations soulevées indiquent nettement que la température influe sur la variation de masse dans les milieux simulateurs.

Après avoir constaté que le phénomène de migration a eu lieu et dans le but de diminuer la migration des plastifiants et des autres additifs à partir des films alimentaires en matière plastique, nous nous sommes pensés à proposer une alternative de réduire ce phénomène migratoire en testant un procédé de traitement de surface des deux échantillons considérés par rayonnements ultraviolet.

2.2.3 Influence du traitement par rayonnements UV

Après avoir exposé les pastilles aux rayons ultraviolets pendant une heure (une demi- heure pour chaque côté), nous avons immergé ces pastilles dans les mêmes milieux simulateurs utilisés précédemment à une température de 40°C sous agitation, pendant deux heures. Nous avons prélevé un échantillon toutes les 12 minutes et mesuré le taux de variation masse.

Les taux de variation de masse des pastilles de deux films alimentaires qui ont subi un traitement de surface et qui ont été mises en contact avec la viande congelée, ont été déterminés (tableau II.7).

Tableau 11 Variation de taux de masse traités ou non en fonction de temps de contact

FA	PVC						PP					
	Hx	Hx	HOB	HOB	Ethl	Ethl	Hx	Hx	HOB	HOB	Ethl	Ethl
MS	Non traité	Traité										
Traite- ment UV	Non traité	Traité										
1h	-0,69	0	-4,11	0	0,69	0	-0,52	0	-5,16	-0,015	-2,07	0
2h	1,35	0	-5,48	0	0,69	0	-2,58	0	-3,61	-0,015	-2,58	0,015

D'une manière générale, les concentrations obtenues sont toutefois moins importantes dans le cas des pastilles de deux films ayant subis une réticulation extérieure que dans les autres. En effet, les rayonnements UV permettent de diminuer la migration spécifique des additifs en créant un réseau tridimensionnel sur la surface de chaque pastille, limitant ainsi le phénomène d'absorption des additifs par la viande congelée. Cependant, les rayonnements UV sont constitués de molécules et d'atomes à l'état excité et émet, en plus des espèces chargées comme les ions et les électrons, des radiations UV. Les espèces excitées du laser, d'énergie généralement supérieure à l'énergie des liaisons chimiques, peuvent provoquer des scissions avec formation d'espèces macromoléculaires ioniques ou radicalaires pouvant engendrer plusieurs phénomènes à la surface du polymère comme une réticulation. Cependant, les énergies associées aux espèces réactives du laser comparées à celles des liaisons chimiques du polymère mettent en évidence l'aptitude du laser à provoquer des scissions homolytiques à la surface de la pastille. Les sites radicalaires créés lors du traitement induisent par recombinaison, à la formation d'un réseau tridimensionnel à la surface du polymère.

2.3 Estimation de la migration globale

Afin de savoir si les résultats des essais de migration sont conformes aux normes requises par la législation, une estimation des migrations globales a été effectuée. Les résultats sont

présentés dans le tableau III.8.

Tableau 12 Valeurs des migrations globales en mg/dm² dans les trois milieux simulateurs.

FA	PVC			PP		
MS	Hx	HOB	Ethl	Hx	HOB	Ethl
04°C (2h)	-1	- 0,67	1,33	-1,67	-0 ,66	0,67
24°C (2h)	0,66	2,33	0,33	1,66	3	1
40°C (2h)	0,34	2,67	-0,34	1,67	3,66	1,67
70°C (2h)	-0,66	3	0,67	1,34	3,34	2
24°C (10jrs)	-0,33	1,67	0,66	1,33	2,67	1,66
40°C (10jr)	2	1	1	1	1,34	0,33

L'intérêt de suivre l'évolution de la migration globale (MG) réside dans l'identification de la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment au cours de son contact, appelé migrât.

Toutes les valeurs des migrations globales déterminées sont inférieures à la limite de migration globale (LMG) établie par la réglementation Européenne pour les emballages plastiques soit 10 mg/dm² de polymère ou 60 mg/kg d'aliment, ce qui signifie que la migration n'a pas affecté la qualité des simulateurs utilisés.

De plus les valeurs des migrations globale les plus petites sont obtenues dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive et l'hexane à 24°C et à 40°C, du fait que les triglycérides sont susceptibles d'interagir avec le polymère lipophiles principalement utilisés dans l'emballage alimentaire et son bon solvant des migrants organique, qu'ils soient peu polaire ou apolaire, contrairement au simulateur acide acétique, ce qui confirme l'influence du milieu simulateur sur la migration globale des additifs. De plus, les taux de migration les plus importants ont été observés à 40°C avec agitation, donc plus on augmente la température plus on aura une augmentation du taux de migration globale, ce qui prouve l'influence de ce paramètre sur le phénomène migratoire. Ainsi, les résultats obtenus montrent nettement que l'agitation influe sur le taux dans les deux milieux simulateurs. En effet, l'agitation agit sur la migration par le renouvellement de la surface de contact de la matière plastique, il se crée ainsi un gradient de concentration de l'additif entre la couche lipidique et le PP.

La diminution du taux de migration dans le cas des essais des éprouvettes mises en contact avec l'huile de soja ou d'augmentation dans le cas des essais des éprouvettes mises en contact avec l'acide acétique est remarquable à 40°C comparativement à celle que l'on observe à 20°C. Cela confirme que la température constitue un facteur important favorisant les phénomènes d'interaction entre les pastilles et le milieu simulateur.

Suite aux résultats obtenus ; nous pouvons conclure que tous les facteurs étudiés ont une réelle influence sur le phénomène d'interaction contenu / contenant.

3 Etude de la migration spécifique

3.1 Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La technique IRTF est réalisée pour effectuer une étude qualitative et semi quantitative du phénomène de la migration en identifiant les espèces migrantes.

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. Les figures III.9 et III.10 représentent, respectivement la superposition du spectre de la résine de PVC et ou PP seule ainsi les pastilles ayant subis les essais de migration, d'une part, pendant 2h à quatre températures 4 ; 24,40 ; 70°C et d'autre part pendant 240h à deux températures 24,40°C.

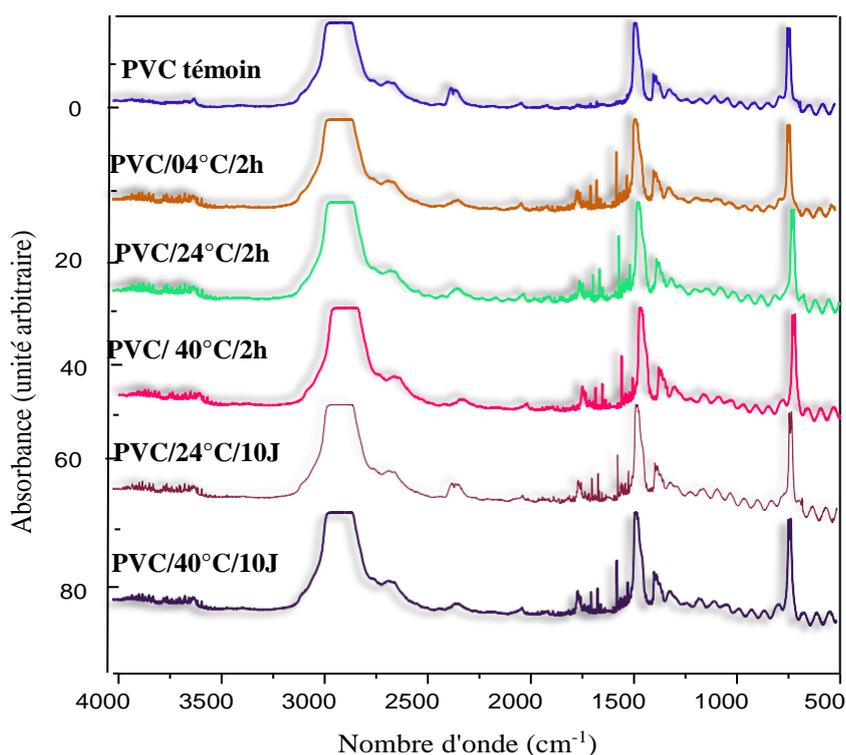


Figure 10 Superposition des spectres de la résine de PVC seule et les films alimentaires ayant subi les essais.

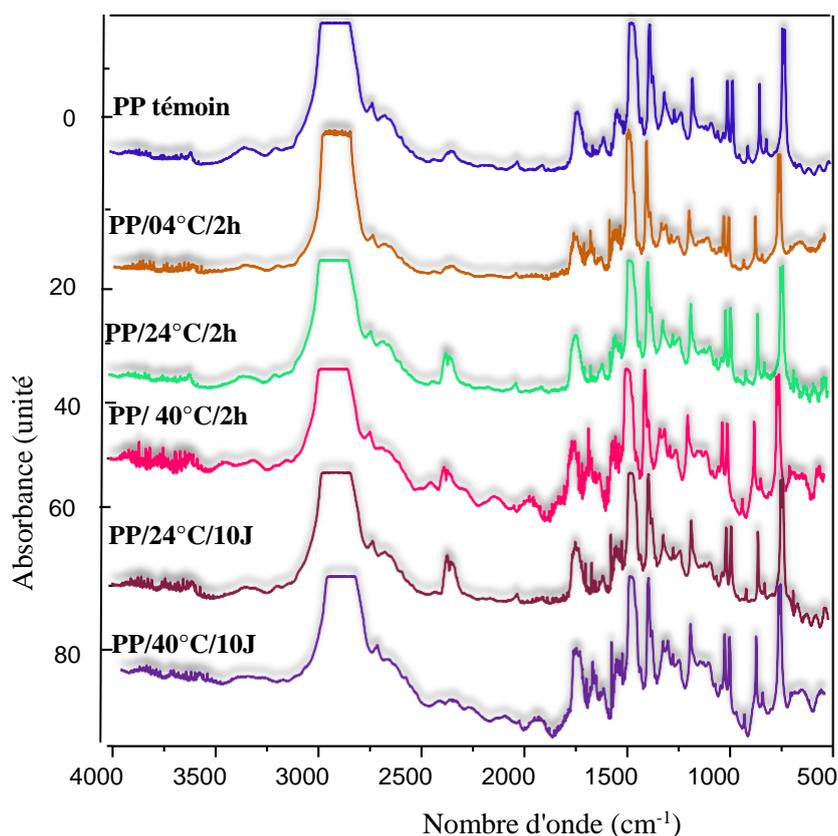


Figure 11 Superposition des spectres de la résine de PP seule et les films alimentaires ayant subis les essais.

Sachant que la bande à 1460 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 dans le PVC, nous avons effectué une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents en calculant les rapports d'absorbances à partir des spectres des films obtenus après leurs mises en contact et prélèvement des éprouvettes au bout de 0h, 2h et 240 heures :

A $2663/A\ 1460$: migration du DOP et de l'HTE.

A $1747/A\ 1460$: migration de l'HTE.

A $1558/A\ 1460$: migration du complexe Ca, Zn.

A $732/A\ 1460$: migration du complexe Ca, Zn.

A $669/A\ 1460$: migration de l'HTE et du complexe Ca, Zn.

Les tableaux III.5 et III.6 illustrent les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact avec les trois milieux simulateurs utilisés lors des essais de migration pour les deux formulations considérées.

Tableau 13 Variation des rapports d'absorbance dans le cas de pastilles en PVC

ts A'/A	0J	10 J/ 24°C	10J/40°C	2h/4°C	2h/24°C	2h/40°C	2h/70°C
2663/1460	22,76	23,81	28,43	28,65	22,80	23,85	25,09
1747/1460	30,99	27,27	36,70	33,09	28,01	29,32	30,02
1558/1460	31,83	18,12	39,62	38,02	30,29	24,10	19,92
732/1460	11,52	13,97	14,99	14,62	12,47	11,99	12,93
669/1460	33,85	33,61	42,07	43,75	32,90	33,58	34,89

Tableau 14 Variation des rapports d'absorbance dans le cas de pastilles en PP

ts A'/A	0J	10 J/ 24°C	10J/40°C	2h/4°C	2h/24°C	2h/40°C	2h/70°C
2663/1460	232,3	175,04	197,9	20,50	105,1	159,8	136,06
1747/1460	290,6	180,5	176,8	21,4	116,05	186,7	96,6
1558/1460	301,5	236,4	156,5	16,33	144,7	271,2	128,1
732/1460	114,9	97,46	29,18	1,70	49,80	91,3	68,6
669/1460	351,0	260,5	277,2	20,9	149,3	197,1	195,6

D'après les résultats illustrés dans les deux tableaux, on constate que :

- ✓ Deux phénomènes ont été produit dans le cas des échantillons ayant subis des essais de migration à base de PVC, d'une part, un phénomène d'absorption a eu lieu, et d'autre part un phénomène de migration s'est produit. Par contre dans le cas de PP le phénomène de migration qui l'emporte ;
- ✓ Les résultats obtenus montrent que les rapports d'absorbance sont plus marqués dans le cas des pastilles à base de PP.

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus lors de l'estimation de la migration par l'étude du taux de la variation de masse

3.2 Analyse de la migration par spectrophotomètre UV-visible

Les milieux simulateurs à savoir, l'éthanol, l'hexane et l'huile d'olive au contact avec les deux films de PVC et de PP ont été analysés par spectroscopie UV-visible. Les tableaux. III.8 à III.10. La spectroscopie UV-vis est appliquée pour déterminer les teneurs de plastifiant et de stabilisant thermique entrant dans les films alimentaires.

L'analyse spectroscopique montre que le maximum d'absorption se situe à 238 nm (groupe carbonyle) pour le DOP (plastifiant) et à 200,230 et 280 nm pour le stabilisant (HTE et/ou HSE). Il est à noter que les courbes d'étalonnage des deux additifs (DOP, HTE).

L'étude de la variation de la teneur en DOP et en HTE et/ou HSE donne une idée sur le degré de décomposition des films alimentaires d'où le degré de la contamination des milieux simulateurs. Les tableaux III.11 à III.13 regroupent, respectivement, les différentes concentrations en fonction de temps de contact.

Tableau 15 Teneurs en DOP et en HTE et/ou HSE dans l'huile d'olive

FA	PVC				PP			
	[C]							
Témoin	0,3636	0,0429	0,0957	0,0858	0,3636	0,0429	0,0957	0,0858
4°C/2h	5,7540	3,8283	5,0726	2,3201	5,4171	4,4092	5,5115	2,7194
24°C/2h	1,5508	1,5610	1,0759	0,4818	7,3422	4,7392	5,4455	2,5346
40°C/2h	2,5614	3,3069	4,0165	2,8844	2,0802	0,7524	0,9108	1,4884
70°C/2h	8,4705	4,1881	2,9108	3,2739	6,0855	3,6237	3,8679	1,9636
24°C/10J	4,8449	2,9405	3,4026	1,7986	2,6737	1,3168	0,3696	1,3861
40°C/10J	0,9679	0,5412	0,6006	0,0495	0,9518	0,7392	0,5181	1,3894

Tableau 16 Teneurs en DOP et en HTE et/ou HSE dans l'hexane

FA	PVC				PP			
	[C]							
Témoin	0,0427	0,0132	0,0660	0,0660	0,0427	0,0132	0,0660	0,0660
4°C/2h	1,2192	1,9801	1,3630	0,2541	0,8930	1,7788	0,6930	1,3861
24°C/2h	1,5133	1,1287	1,4554	1,1287	1,6524	1,0231	0,6138	1,4059
40°C/2h	1,1497	2,5808	3,0627	2,9570	1,2834	0,4752	0,3828	0,8052
70°C/2h	4,8823	4,6204	4,3927	5,7425	3,8235	1,8019	1,5049	2,3366
24°C/10J	1,5401	1,1188	1,2805	0,8745	0,2673	0,3069	0,5016	0,5973
40°C/10J	2,2032	1,3762	1,9108	1,6369	5,1711	4,0792	2,7722	3,2673

Tableau 17 Teneurs en DOP et en HTE et/ou HSE dans l'éthanol

FA	PVC				PP			
	[C]							
Témoin	0,0213	0,1122	0,1617	0,0561	0,0213	0,1122	0,0561	0,1617
4°C/2h	0,8930	0,8283	0,5676	0,8217	0,8288	0,3465	0,2046	0,4488
24°C/2h	2,7540	1,3333	1,0429	1,2772	1,0855	0,3894	0,6534	0,4257
40°C/2h	1,2032	0,5181	0,5148	0,7425	2,5561	1,4092	1,7293	1,0858
70°C/2h	2,4491	0,7524	1,3102	1,5379	2,1818	1,0660	0,9966	0,8778
24°C/10J	1,5187	0,7524	0,6534	0,8052	0,8716	0,4158	0,5841	0,4059
40°C/10J	0,9251	0,4686	0,3927	0,6072	1,1550	0,6534	0,9141	0,8052

Les concentrations de l'HTE et de DOP sont également croissantes dans les trois milieux simulateurs, ce qui prouve qu'il y a bien phénomène de migration de ces deux additifs des pastilles de PVC et de PP vers les liquides simulateurs et cela pour les quatre températures considérées ainsi pour les différentes durées de contact.

Cependant, les résultats obtenus montrent que la migration de l'HTE et de DOP est plus marquée dans le cas de la pastille de PP. Ce phénomène est remarqué surtout dans le cas de l'huile d'olive.

Ces résultats viennent conforter ceux obtenus lors de l'étude préliminaire de la migration basée sur la variation de taux masse et de pH ainsi ceux de la technique IRTF.

3.3 Application de la CG/SM à l'étude de la migration spécifique

Le phénomène de migration spécifique de chaque additif a été abordé en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les échantillons liquides ayant en contact avec les deux films de PVC et de PP ainsi les témoins ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les chromatogrammes et leurs spectres de masse sont donnés dans la figure III.18

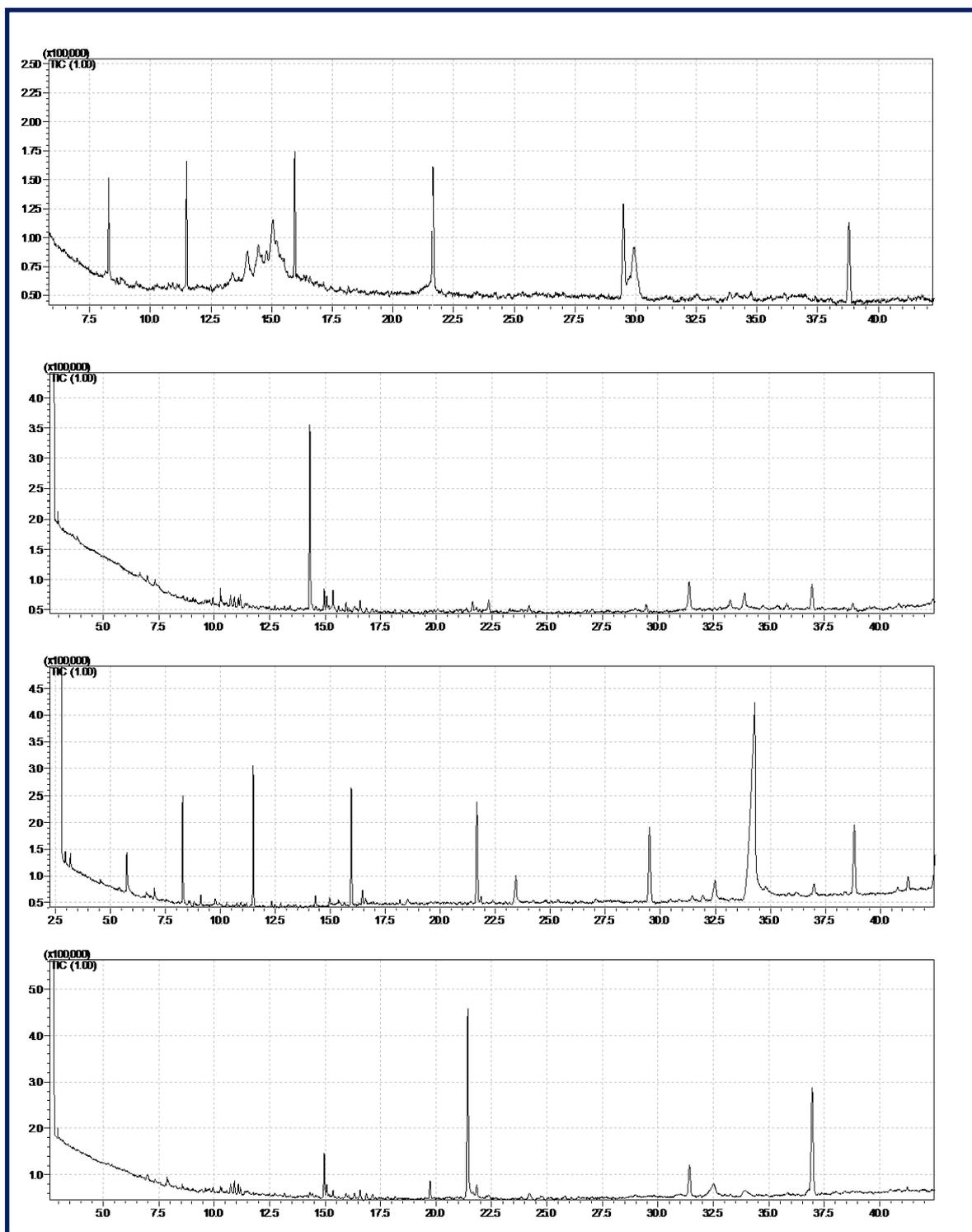


Figure 12 Chromatographie des échantillons analysés

L'étude des spectres de masse des échantillons révèle la présence de plusieurs pics caractérisant les additifs de chaque film et parmi eux un pic de base à $m/z=149$ caractéristique selon les données bibliographiques comme étant celui de plastifiant.

Pour des raisons techniques, les résultats obtenus par CG/SM pour les échantillons considérés n'étaient pas exploitables, et donc une estimation quantitative de plastifiant dans les échantillons n'a pas pu être effectuée.

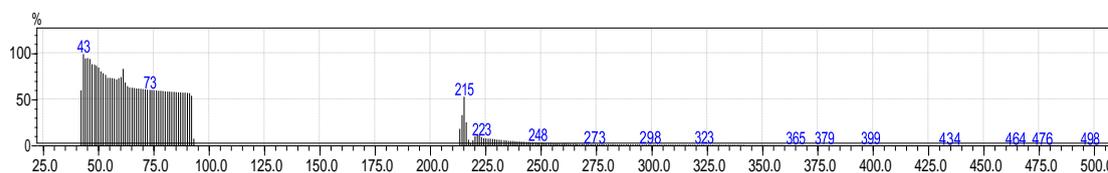


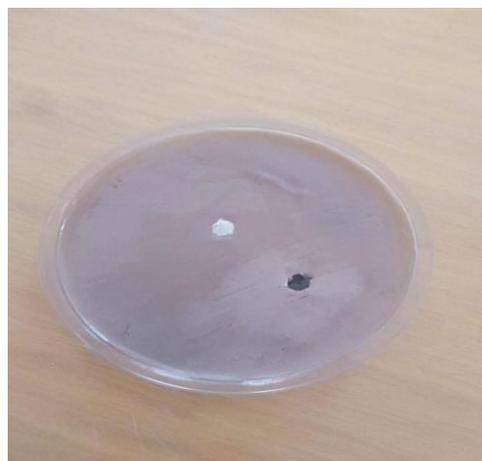
Figure 13 : Fragmentation du pic

4 Activités antimicrobiennes des films alimentaires

Afin de vérifier la capacité antimicrobienne de l'emballage plastique à base de PVC et de PP sur quelques souches bactériennes, un test d'antibiogramme a été effectué et les résultats obtenus sont les suivantes :



a) sur *E. coli*



b) sur *Bacillus subtilis*

Figure 14 Effet du disque de PVC et de PP

A travers les résultats obtenus, on constate que le film alimentaire à base de PVC et de PP utilisé au cours de notre étude n'a aucune activité antimicrobienne, ce qui indique qu'il s'agit d'un emballage passif et que les bactéries de l'air ambiant ont aucune sensibilité et se développent sur toute la surface de la gélose avec une absence totale de toute zone d'inhibition.

L'emballage actif est un emballage destiné à prolonger la durée de conservation ou à maintenir ou améliorer l'état des denrées alimentaires emballées, Ces enjeux intègrent la préservation de l'environnement et des ressources naturelles ainsi que l'équité sociale et économique

La viande étant une matière organique, l'emballage passif ne la protège pas des influences bactériennes externes et de l'oxydation, ce qui conduit à la possibilité qu'elle soit dégradée facilement par mat des bactéries, ainsi elle peut perdre ces caractéristiques physico- chimiques, biologiques et organoleptiques comme elle peut devenir aussi nocive pour la santé des consommateurs.

Sur cette base, l'utilisation d'un emballage actif pour la conservation des aliments est nécessaire en général, et dans le cas de la viande en particulier,

5 Dosage des protéines

Afin de quantifier la teneur en protéines dans la viande bovine un dosage des protéines a été effectué sur la viande bovine fraîche, viande bovine congelée sans emballage, la viande congelée emballée en PVC, une viande congelée emballée en PP et une viande bovine importée de l'Inde ; en fonction de la durée de congélation et de type d'emballage.

Les concentrations des protéines ont été déterminées par la méthode de Biuret, une courbe d'étalonnage à partir d'une série des solutions filles issues d'une solution mère à base de peptone de viande comme protéines pure de référence.

Après une congélation de quelques jours, on observe que la couleur des morceaux de viande a changée, Par rapport à la couleur de la viande fraîche, la viande emballée en PVC est la pièce la plus foncée, suivie par la pièce de la viande congelée sans emballage. Puis le morceau emballé en PP

Après la centrifugation de la viande dans la solution tampon phosphate, on observe que le surnageant de la viande fraîche, la viande congelée emballée en PVC et en PP plus foncé à celui de la viande congelée importée de l'Inde.



Figure 15 Surnageant de la viande de l'Inde

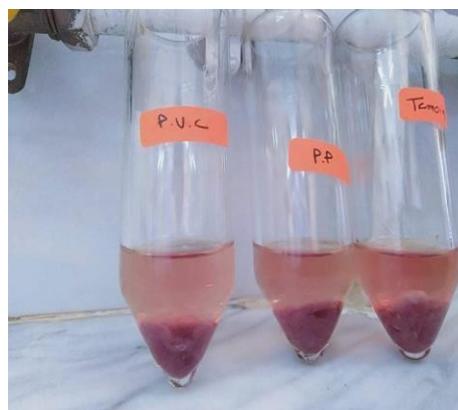


Figure 16 Surnageants de la viande congelée sans Emballage, une congelée emballée en PVC et une viande congelée emballée en PP.

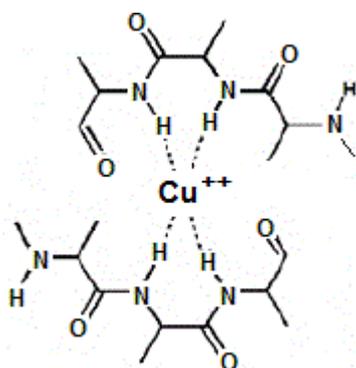
Tableau18. Résultats de dosage des protéines

[C] g Type de V	[C] 1 ^{er} jr	[C] 2 ^{ème} j	[C] 3 ^{ème} j	[C] 4 ^{ème} j	[C] 5 ^{ème} j	[C] 6 ^{ème} j	[C] 7 ^{ème} j	[C] 8 ^{ème} j	[C] 9 ^{ème} j	[C] 10 ^{ème} j
V congelée	0,9812	0,8005	0,8632	0,6493	0,6087	0,5719	0,4612	0,3764	0,2658	0,1810
emblg PVC	1,0807	0,9590	0,8042	0,7009	0,5313	0,5165	0,5018	0,4760	0,4096	0,2252
emblg PP	1,5306	1,4199	0,7968	0,6419	0,5571	0,5424	0,4981	0,4280	0,3432	0,1736
V de l'Inde (6mois de congélation)	-0,0180	/	/	/	/	/	/	/	/	/
V, fraiche	2,1132	/	/	/	/	/	/	/	/	/

A partir des valeurs des concentrations on observe que :

- En générale, la diminution de concentration des protéines dans les différents types de viande est proportionnelle à la durée de congélation, plus la durée de congélation est prolongée, plus la quantité de protéines est régressée
- La quantité des protéines dans la viande fraiche est très importante.
- la teneur des protéines dans la viande congelée de l'inde est presque nulle.
- Dans les premiers jours de la congélation, on observe une diminution significative de concentration des protéines dans la viande congelée sans emballage par rapport à la viande congelée emballée en PVC et en PP.
- Si en compare la teneur en protéines dans à la viande congelée emballée en PVC et en PP, on observe que la teneur dans la viande emballée en PP est plus importante à celle dePVC.
- Dans le cas de la viande congelée importée de l'inde, on a observé une couleur verdâtre dans certaines zones des morceaux.

En milieu alcalin, les ions cuivriques se lient par coordination aux atomes d'azote des liaisons peptidiques des peptides et protéines.



Ce complexe est d'autant plus **violet** que la concentration en protéines est élevée.

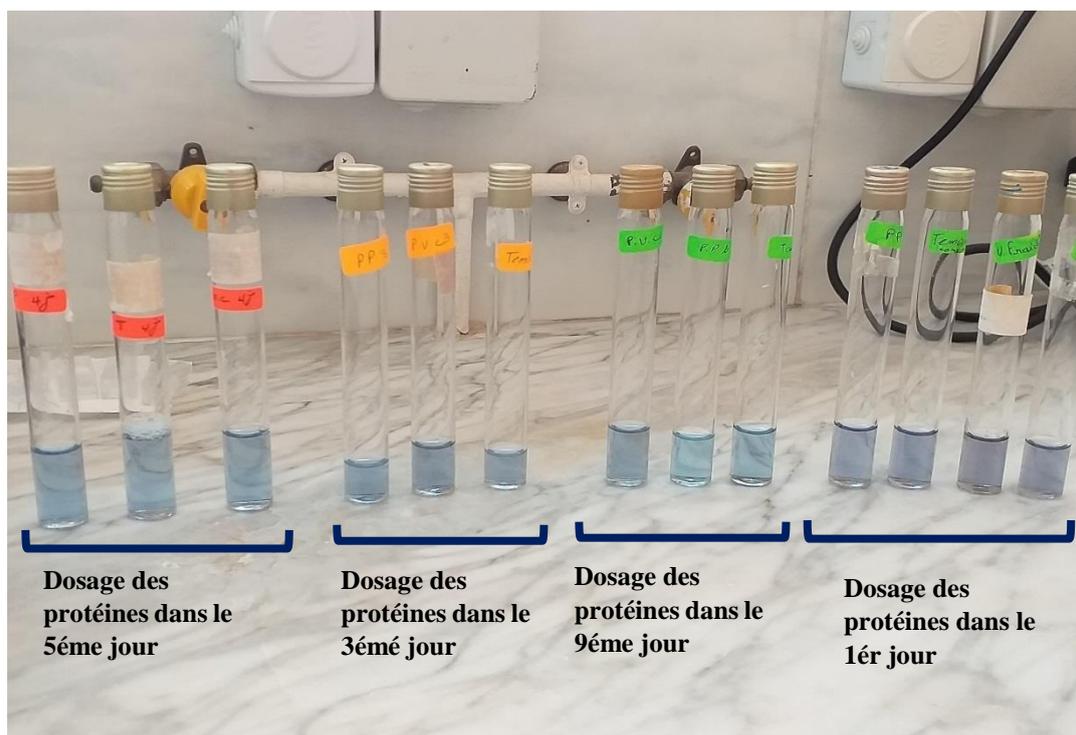


Figure.17. Graduation des couleurs des dosages des protéines en fonction de temps.

Cette figure illustre une série de dosage de plusieurs jours, on observe une graduation de couleurs, plus que la durée de congélation des prolongée plus que la couleur devient plus claire. Cette observation confirme les valeurs présentées dans le tableau précédent.

Les protéines de la viande ont l'avantage d'être de très bonne qualité puisqu'elles contiennent tous les acides aminés indispensables en proportions équilibrées et sont bien assimilées par l'organisme. Toutes les viandes sont riches en protéines⁽²⁾. Elles apportent en moyenne 17 à 23 g de protéines pour 100g.

Au cours de notre dosage, on a utilisé 2g de viande pour chaque dosage ; donc si on veut comparer la teneur des protéines dans nos échantillons avec la valeur théorique mentionnée

(17 à 23 g de protéines pour 100g) ; on utilise la règle à trois :

100g de viande \longrightarrow 20g de protéines

2 g de viande \longrightarrow X



X= 0,4g/2g de viande

A partir de valeurs représentées dans le tableau, au-delà du 7^{ème} jours on observe une diminution par rapports à la concentration moyenne dans la viande étudié.

Conclusion

Conclusion

Dans le premier volet nous avons traité l'étude cinétique des migrations globale et spécifique des additifs qui ont été suivies par gravimétrie, spectroscopies UV-visible et IRTF ainsi que par CG/SM tout en effectuant une identification des polymères qui constituent l'emballage alimentaire.

La migration globale des additifs a été déterminée dans le cas des films en observant la variation de la masse des films au cours du temps à 4, 24, 40 et 70°C pendant 2 heures et 240 heures de contact, ce qui nous a permis de remarquer que l'augmentation de la concentration des additifs dans les films crée un important gradient de concentration dans les simulants liquides, ce qui accentue la migration. Par ailleurs, nous avons noté que les milieux organiques simulateurs des aliments gras favorisent davantage la migration et la présence d'une fraction aqueuse dans le simulant liquides freine la migration.

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse et pH montre que la migration dépend de la température, de temps de contact et de la composition initiale du polymère

La spectroscopie IRTF a permis d'identifier la composition de polymères étudiés et de suivre la migration des additifs (plastifiant, stabilisant thermique, lubrifiant et la charge CaCO₃) en se basant sur la variation des rapports d'absorbances. Cette technique a montré qu'il y a bien un phénomène de migration. Les rapports d'absorbances les plus élevés ont été observés dans le cas des échantillons à base de PP comparativement au PVC.

La spectroscopie UV-visible a permis de suivre la migration du DOP et de l'HTE et/ou HSE en fonction du temps de contact. Les concentrations en DOP et en HTE et/HSE les plus élevées ont été observées dans le cas des échantillons de PP ayant subi les essais de migration dans l'huile d'olive.

L'analyse du CG-SM a permis d'obtenir les chromatogrammes des additifs entrant dans la fabrication des films alimentaires.

Dans le deuxième volet, nous avons proposé une approche permettant de réduire le phénomène migratoire basée sur un traitement de surface par rayonnement UV. Les résultats ont montré que les pastilles qui ont subi un traitement de surface présentaient les valeurs de migration globales les plus faibles.

Dans le dernier volet, nous avons abordé la méthode de l'antibiogramme afin de vérifier l'activité antimicrobienne. A travers les résultats obtenus, on constate que les films alimentaires

à base de PVC et de PP utilisés au cours de notre étude n'ont aucune activité antimicrobienne, ce qui indique qu'ils s'agissent des emballages passifs et que les bactéries de l'air ambiant n'ont aucune sensibilité. Par ailleurs, un dosage des protéines a été effectué par la méthode colorimétrique de BIURET. Les résultats obtenus démontrent qu'une diminution de la concentration en protéines a eu lieu à partir de 7^{ème} jours de congélation d'où la dégradation de ces dernières.

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les films alimentaires et la viande congelée, et que des facteurs tels que le temps de contact, la composition initiale du polymère ainsi que la nature de milieu simulateur ont une réelle influence.

Comme perspectives à notre travail, on suggère de développer d'autres approches expérimentales pour la caractérisation et la modélisation du comportement des polymères soumis au phénomène de transfert de masse, ainsi que des méthodologies qui pourront être élargies à l'étude du comportement de différents emballages.

Référence
Bibliographique

Références bibliographiques

...industrielles des matériaux polymères. »; 3e éd., Paris: Dunod L'usine nouvelle.

A-M. Riquet, 1998 « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris .

Axel Malgoire, 2020. « Viandes & Produits » l'article : VPC-2020-36-4-6 Date de publication : 3 Décembre www.viandesetproduitscarnes.com

Bach Campa C., 2011. « Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en polyéthylène téréphtalate vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants », *Thèse de doctorat en Science des matériaux*, Ecole doctorale Energie Mécanique Matériaux, l'institut national polytechnique de Lorraine, Institut Jean Lamour, 296p.

BEISSON T 2003. « Spécification technique n° B1-13-03 du froid (IIF) du 9 Décembre 2003 applicable aux viandes bovins en muscle ou pièces ».

Bemmami k, Tchouar A ; 2016-2017. « Mémoire de Master conception et réalisation d'une Unité de recyclage- plastique » ; université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen

Benslimane N ; 2013-2014. Mémoire de Master ; « contribution à l'élaboration d'un Plan de contrôle des emballages plastique en contact avec les denrées alimentaires

Benslimane N ; 2013-2014. ; « Contribution à l'élaboration d'un Plan de contrôle des emballages plastique en contact avec les denrées alimentaires ».

Beyer R, 2012. Manual on Food Packaging Cemanuel a été élaboré sous l'appui financier de la FAO Sub-Regional Office for the Pacific Island.

Bouchaib Z, Boussoum MO, Belhaneche-Bensemri N, Dahak R 2017. « Study of the migration phenomena from milk polypropylene bottles». Science within Food: Up-to-date Advances on Research and Educational Ideas, Food Science Book: 223-231 P.

C.Bohatier, V.vernat- Rossi, C.bryesse, 1995. « Caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile », Ind. Alim. Arg, PP849-852, novembre.

Carrega, M., 2012. « Matières plastiques : propriétés, mise en forme et applications

Carrega, M. et al. 2012. « Matières plastiques : propriétés, mise en forme et applications...industrielles des matériaux polymères. » ; 3e éd... Paris : Dunod L'usine nouvelle.

Chadouli et al. 2017

Chagnon M, 2010. « Emballage alimentaire : mieux évaluer les risques de toxicité », Lettre d'information nutritionnelle réalisée à l'initiative du Centre de Recherche et d'Information Nutritionnelles, Paris, N° 86, P : 1.

Claude Genot. « *Congélation et qualité de la viande.* ». INRA. 1 Janvier 2000. 01431. 1^{ère} édition. Techniques et pratiques.

CNR, 1999. « Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation, cercle national de recyclage », dossier .avril 1999.

Conseil TAC, 2010. « Le guide de l'emballage alimentaire, conseil TAC ».

Coulebeau, 2012. « Quel avenir pour le plastique ? », Www. les plastiques en débat.com/wp-content/up loads /2012.

Deplet F., 1983. « Aspects organoleptiques. In : "matériaux en contact avec les aliments », Inst. Nat. de consommation, ed. Tec & Doc, Paris, 35-82.

Duval, 2004. Polyéthylène et polypropylène. Avec ces ... (PP). - [AM 3320]
Traité Plastiques et Composites

Duval, 2005. « Polypropylène", Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites», AM 3 320.

Fang Z., Zhao Y., Warner R.D., Johnson S.K. 2017. « Active and Intelligent Packaging in Meat Industry. Trends in Food Science & Technology ».

Feigenbaum A., Barthelemy E., 2006. « Evaluation sanitaire des matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson », *Rapport MCD.SA-0315.Doc.*, AFSSA, 71p.

Feigenbaum A., Hamdani M., Ducruet V.J., Riquet A.M., 1995. « Classification of interactions: volatile simulants, global and specific migration », *J. Polymer Eng.*, 15(1/2), 47-56.

Figge, 1978

Gagnon J., Le Blanc D., Marcott M., 1992. « Evaluation de la perméabilité des matériaux d'emballage, *Centre de recherche et de développement sur les aliments* », Saint-Hyacinthe (Québec), Canada, p.p. 3-23.

Galez.P, 2011. « Mesures Physiques Annecy –MPh2 SE3 ME3 — Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie Infrarouge », p.37,

HENRI.1992, « Alimentation et nutrition humain » ESS/1533(ISBN2, 7101, 0892,2)
INC, USA, pp. 362-363

Kim, 2003.

L. M., Christensen R. H. p. 523-524

Laoufi, 1998, Etude de la migration du DEHP du PVC plastifié vers certains solvants et huiles végétales, thèse de magister. USTHB

LAWRIE et GANDEMAER 1991. « *Revue MEAT SCIENCE.* » 5-eme edition.volume67
Issue 2 Juin 2004.

Les emballages plastiques CNR, 1999. « Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation, cercle national de recyclage », dossier.

M., Christensen R. H. p. 523-524

M.O.Bousoum 2012. « *Etude de méthode de traitement pour diminuer la migration à partir des emballages en PVC* » Thèse de Doctorat en Sciences en Génie de l'environnement p.18

Manas, Chanda, Salik Roy., 1998. « *Plastics technology handbook* », Ed. Dekker Marcel,

Marsh K et Bugusu B, 2007. « *Food Packaging-Roles, Materials, and Environmental*

Issues » .Résumé scientifique .Vol.72. N° 3. P: 39-55.

Mercier J. P., Maréchal E., 1993. « Traite des matériaux : chimie des polymères : synthèse, réaction, dégradation », Ed. Presses CH-1015, Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne – Suisse, 438p.

Multon j.l., Bruneau G., 1998. « L’emballage des denrées alimentaires de grande consommation », 2eme edition, Tec et Doc 1998.)

Multon j.l., Bruneau G., 1998. « L’emballage des denrées alimentaires de grande consommation », 2eme édition, Tec et Doc.

Oriol, 1997

RÈGLEMENT (CE), N 1924/2006. DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 20 décembre 2006 concernant les allégations nutritionnelles et de santé portant sur les denrées alimentaires modifié. S.l. Journal Officiel de l'Union Européenne

Riquet A.M., Wolff N., Laoubi S., Vergnaud J.M., Feigenbaum A., 1998. « Food packaging interactions: determination of the kinetic parameters of olive »

Rouchon T, Saury C, Strek L ,2012. « Les plastiques alimentaires : quels risques pour notre santé département de génie génétique », France, N°28

Site web [<https://sante.lefigaro.fr/mieux-etre/nutrition-aliments/viande/quel-interet-nutritionnel>].

Thill M., 2008. Elaboration du plan de contrôle pluriannuel.

TIETZ N.W, 1995. Textbook of clinical chemistry, 3d Ed. C.A Curtis, E.R. Silverman L.

TIETZ N.W, 1995. Textbook of clinical chemistry, 3d Ed. C.A Curtis, E.R. Silverman

Trotignant J.P., Verdu J., Dobracginsky A., Piperaud M., 1996. « Précis des matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation », Nathan, Ed. AFNOR, Paris, 104p.

Virkunnen.V, 2005 « Polymerisation of propene with heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst Active site and corresponding polypropylene structures », pp 1-48,

Vite.M, 2009. « Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à l'aryure du polypropylène injecté », thèse de doctorat, université de Savoie.

Zimmermann H., Kim N.T., 1984. « Degradation and stabilization of polyesters », 27, 79-119

Annexes

A.1 identification de la composition des films alimentaires

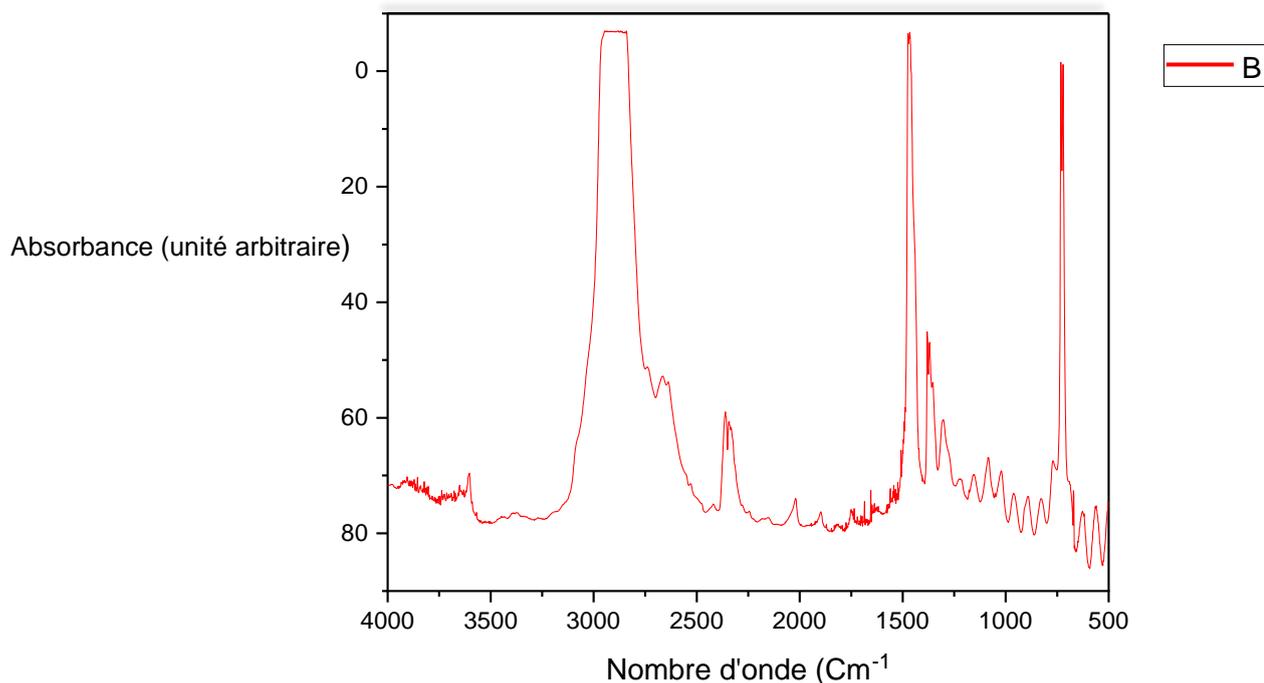


Figure A.1 spectre de 1er film alimentaire commercialisé.

Tableau A.1 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du spectre de 1er films alimentaire commercialisé.

La longueur d'onde	Les groupes Fonctionnels	Les types de vibration
3600,9	O-H	Vibration d'élongation
3820,7	/	/
2839,0	-C-H O=C-H O-H	Vibration d'élongation
2528,5	O-H	Vibration d'élongation
2341,4	C≡C	Vibration d'élongation
2358,8	C≡C	Vibration d'élongation
2636,5	C=C	Vibration d'élongation
2736,8	-C-H O=C-H O-H	Vibration d'élongation
1558,4	C=C N-H sec -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1463,9	CH2 C=C O-H -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1299,9	C-N C-O	Vibration d'élongation
1352,0	CH3 O-H -NO2 C-N	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1367,4	CH3 O-H -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1379,0	CH3 O-H -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1218,9	C-O C-N	Vibration d'élongation
1018,3	/	/
1082,0	C-O C-N	Vibration d'élongation
1153,4	C-O C-N	Vibration d'élongation
731,0	CH2 C-H N-H	Vibration de déformation
719,0	CH2 C-H N-H	Vibration de déformation

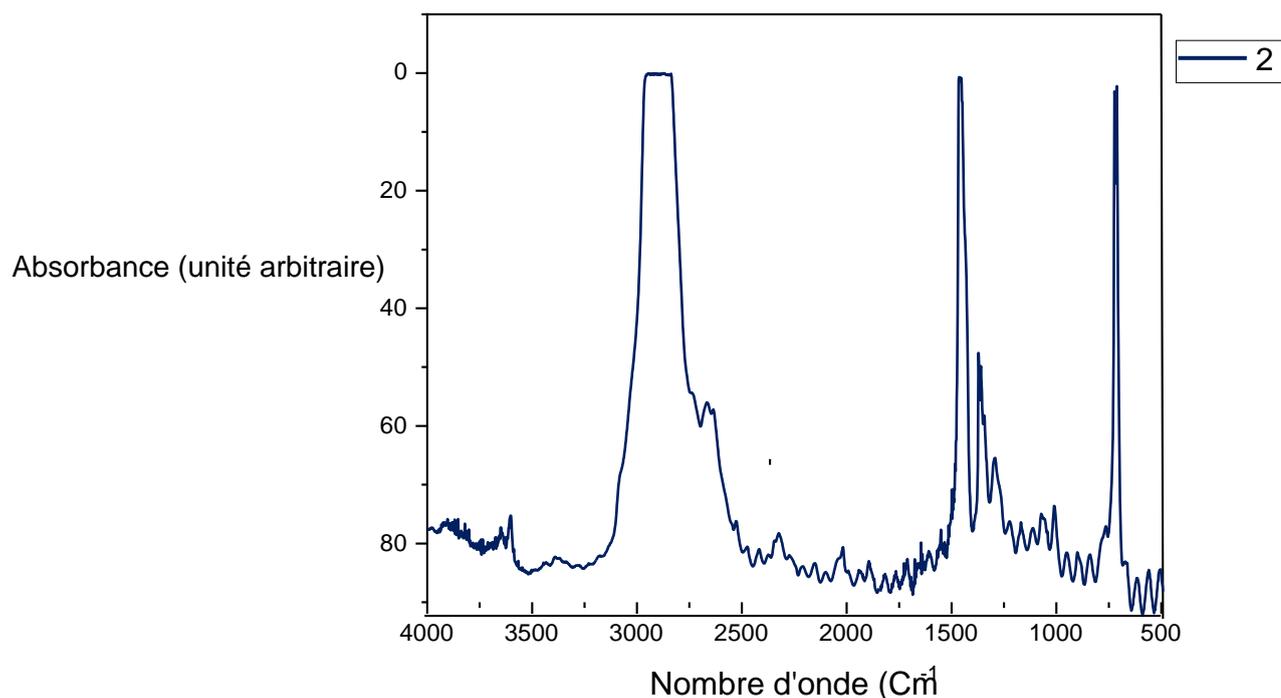


Figure A.2 spectre de 2ème film alimentaire commercialisé.

Tableau A.2 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du spectre de 2ème films alimentaire commercialisé.

Les longueurs d'onde	Les groupes fonctionnels	Les types de vibration
3602,8	O-H	Vibration d'élongation
3735,9	/	/
3820,7	/	/
2837,1	-C-H O=C-H O-H	Vibration d'élongation
2636,5	-C-H O=C-H O-H	Vibration d'élongation
2526,6	O-H	Vibration d'élongation
2324,1	C≡C	Vibration d'élongation
1506,1	C=C -NO ₂	Vibration d'élongation
1463,9	CH ₂ O-H -NO ₂	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1379,0	CH ₃ O-H -NO ₂	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1367,4	CH ₃ O-H -NO ₂	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1352,0	O-H -NO ₂	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1230,5	C-O C-N	Vibration d'élongation
1299,9	C-N C-O	Vibration d'élongation
1176,5	C-N C-O	Vibration d'élongation
1118,6	C-N C-O	Vibration d'élongation
1080,1	C-N C-O	Vibration d'élongation
1018,3	C-O	Vibration d'élongation
731,0	CH ₂ C-H N-H	Vibration de déformation
719,4	CH ₂ C-H N-H	Vibration de déformation

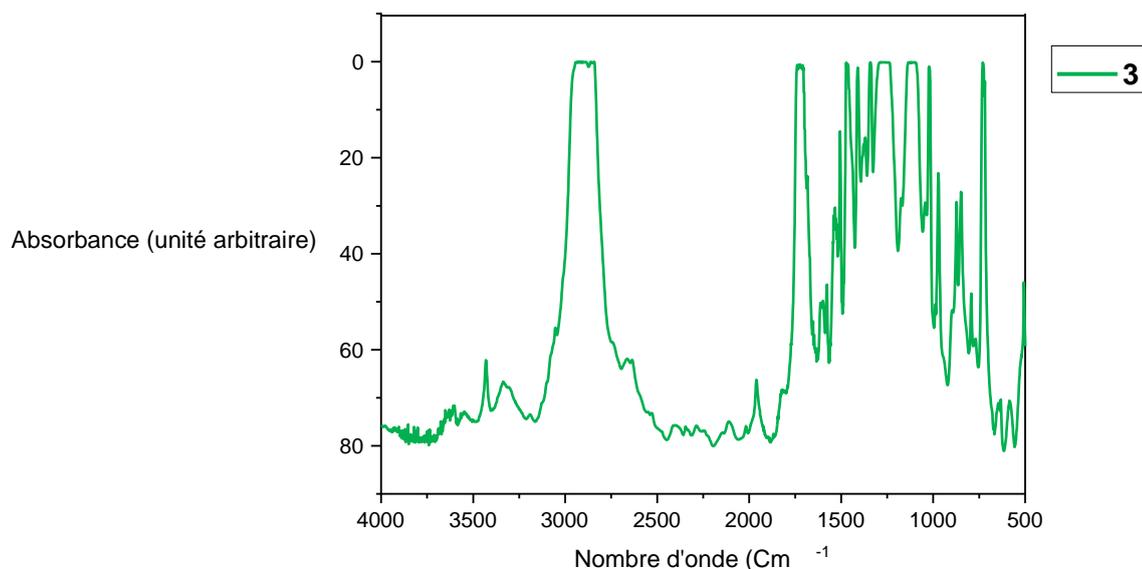


Figure A.3 spectre de 3ème film alimentaire commercialisé.

Tableau A.3 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du spectre de 3ème films alimentaire commercialisé.

Les longueurs d'onde	Les groupes fonctionnels	Les types de vibration
3737,9	/	/
3307,7	≡C-H O-H N-H	Vibration d'élongation
3431,1	≡C-H O-H N-H	Vibration d'élongation
3600,9	/	/
2841,0	-C-H O=C-H O-H	Vibration d'élongation
2636,5	O-H	Vibration d'élongation
2528,5	O-H	Vibration d'élongation
2243,1	C≡C	Vibration d'élongation
2111,9	C=C	Vibration d'élongation
1961,5	/	/
1710,7	C=O	Vibration d'élongation
1652,9	C=C N-H C=O	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1577,7	C=C -NO2	Vibration d'élongation
1598,9	-NO2	Vibration d'élongation
1506,3	C=C -NO2	Vibration d'élongation
1463,9	CH2 O-H -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1409,9	O-H -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1340,4	O-H C-N -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1369,4	CH3 O-H -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1242,1	C-O C-N	Vibration d'élongation
1022,2	C-O C-N	Vibration d'élongation
1097,3	C-O C-N	Vibration d'élongation
1074,4	C-O C-N	Vibration d'élongation
972,1	C-H	Vibration de déformation
873,7	C-H N-H C-N	Vibration d'élongation Vibration de déformation
848,6	C-H N-H	Vibration de déformation
792,7	C-H N-H	Vibration de déformation
769,5	C-H N-H	Vibration de déformation
731,0	CH2 C-H N-H	Vibration de déformation

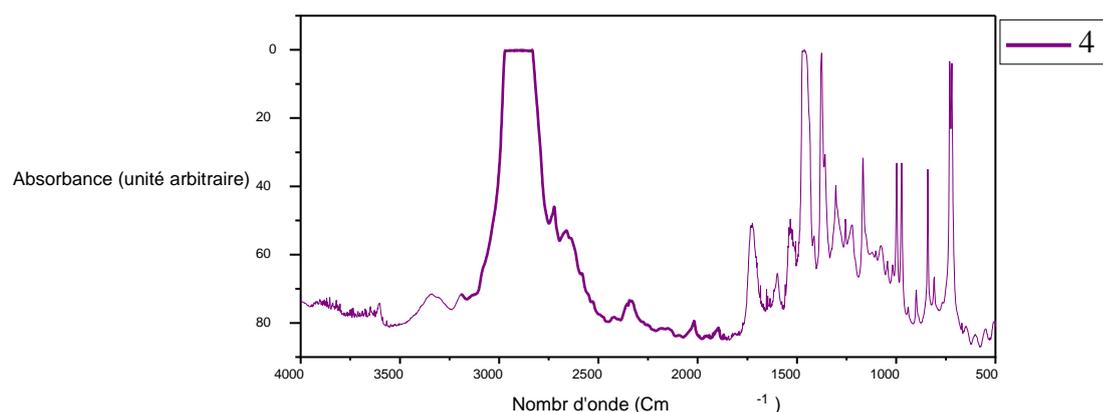


Figure A.4 spectre de 4ème film alimentaire commercialisé.

Tableau A.4 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du spectre de 4ème films alimentaire commercialisé

Les longueurs d'onde	Les groupes fonctionnels	Les types de vibration
3820,7	/	/
3751,3	/	/
3735,9	/	/
3674,1	O-H	Vibration d'élongation
3600,9	O-H	Vibration d'élongation
3336,9	≡C-H O-H N-H	Vibration d'élongation
2833,2	-C-H O=C-H OH	Vibration d'élongation
2723,3	-C-H O=C-H OH	Vibration d'élongation
2661,6	O-H	Vibration d'élongation
2582,5	O-H	Vibration d'élongation
2530,4	O-H	Vibration d'élongation
2343,4	C≡C	Vibration d'élongation
2017,4	/	/
1724,2	C=O	Vibration d'élongation
1647,1	C=C N-H	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1598,9	C=C N-H	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1533,3	-NO2	Vibration d'élongation
1506,3	C=C -NO2	Vibration d'élongation
1461,9	CH2 C=C O-H -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1413,7	O-H -NO2	Vibration d'élongation
1357,8	O-H C-N -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1375,2	CH3 O-H -NO2	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1303,8	O-H C-N C-O	Vibration d'élongation Vibration de déformation
1255,6	C-O C-N	Vibration d'élongation
1222,8	C-O C-N	Vibration d'élongation
1166,9	C-O C-N	Vibration d'élongation
1103,2	C-O C-N	Vibration d'élongation
1076,2	C-O C-N	Vibration d'élongation
1043,4	C-O C-N	Vibration d'élongation
1018,3	/	/
997,1	C-H	Vibration de déformation
972,1	C-H	Vibration de déformation
939,3	O-H	Vibration de déformation
898,8	C-H N-H	Vibration de déformation
840,9	C-H N-H	Vibration de déformation
808,1	C-H N-H	Vibration de déformation
731,0	CH2 C-H N-H	Vibration de déformation
719,4	CH2 C-H N-H	Vibration de déformation

A.2. Préparation de réactif de Gornall (réactif de Biuret) :

- 1.5g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sulfate de cuivre).
- 6g de tartrate double K, Na
- 300ml de NaOH à 10 % Ajuster à 1000ml avec de l'eau distillée.

A.3. Préparation de l'eau physiologique :

Eau Physiologique à 0.9 %

- 9g de NaCl
- 1000ml d'eau distillée.
- Agitation à froid jusqu'à la dissolution de NaCl

A.4. Graphes de concentration des protéines :

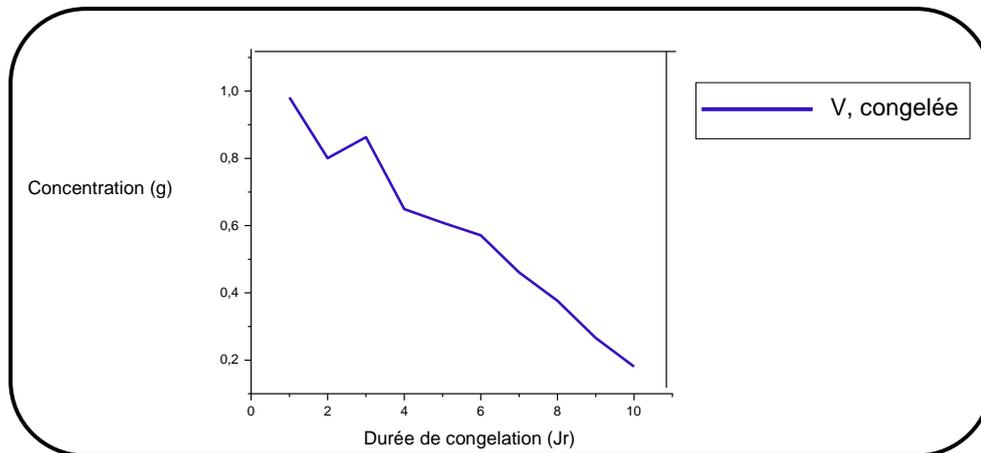


Figure A.5 courbe des concentrations des protéines dans la viande congelée sans emballage.

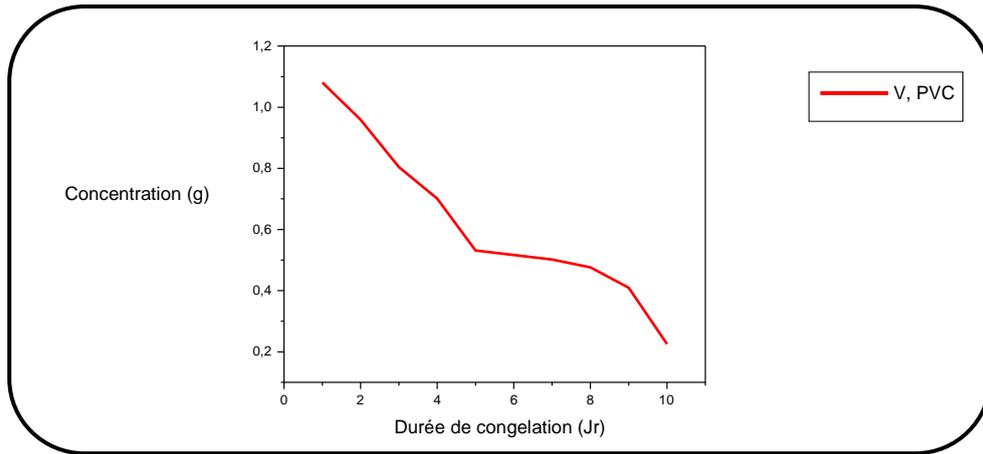


Figure A.6 courbe des concentrations des Protéines Dans la viande congelée emballée en PV

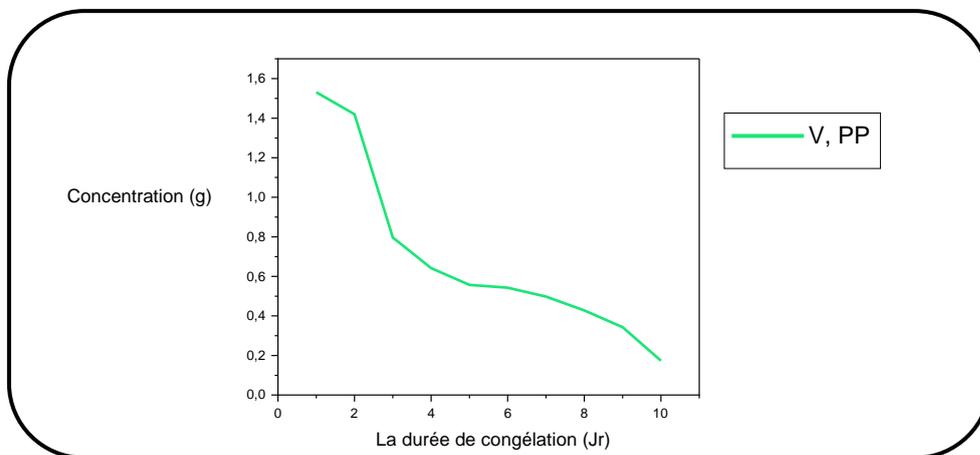


Figure A.7 courbe des concentrations des Protéines Dans la viande congelée emballée en PP

A.5. Influence de la nature du milieu et de la composition initiale du film alimentaire sur le pH :

- A 4°C /2h :

FA	PVC		PP	
	Hx	Ethl	Hx	Ethl
MS				
1 ^{er} P	5,39	5,41	6,16	5,57
5 ^{ème} P	7,19	6,30	7,02	6,40
10 ^{ème} P	7,25	6,57	7,18	6,40

- A 24°C/2h

FA	PVC		PP	
	Hx	Ethl	Hx	Ethl
MS				
1 ^{er} P	7,61	7,09	7,89	7,19
5 ^{ème} P	7,88	7,31	6,76	7,43
10 ^{ème} P	7,60	6,96	7,38	7,16

- A 40°C/2h :

FA	PVC		PP	
	Hx	Ethl	Hx	Ethl
MS				
1 ^{er} P	5,58	7,44	5,52	7,42
5 ^{ème} P	6,50	6,41	6,55	6,50
10 ^{ème} P	5,74	5,83	6,53	6,54

- A 70°C /2h :

FA	PVC		PP	
	Hx	Ethl	Hx	Ethl
MS				
1 ^{er} P	5,39	5,41	6,16	5,57
5 ^{ème} P	7,19	6,30	7,02	6,40
10 ^{ème} P	7,25	6,57	7,18	6,40

-A 24°C/10 jrs

FA	PVC		PP	
	Hx	Ethl	Hx	Ethl
MS				
1 ^{er} P	6,58	6,57	7,42	6,57
5 ^{ème} P	6,14	6,87	6,08	7,00
10 ^{ème} P	6,66	6,57	6,36	6,68

- A 40°C/10 Jrs

FA	PVC		PP	
	Hx	Ethl	Hx	Ethl
MS				
1 ^{er} P	6,52	6,42	6,35	6,72
5 ^{ème} P	7,40	7,28	7,18	7,47
10 ^{ème} P	7,78	6,87	7,37	7,06

III .1.2.1. Influence de la nature du milieu et de la composition initiale du film alimentaire

-A 04°C/2h

FA	PVC			PP		
	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB
MS						
1 ^{er} P	1,36	-0,68	-2,06	-1,54	-0,52	-0,51
5 ^{ème} P	1,36	0,68	-3,45	-2,07	1,02	1,55
10 ^{ème} P	2,04	0	-1,38	-1,56	-0,52	0,51

-A24°C/2h

FA	PVC			PP		
	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB
MS						
1 ^{er} P	0,67	-0,68	-4,75	-0,52	-1,01	-4,63
5 ^{ème} P	-1,34	-1,38	-5,42	-2,07	-2,04	-5,16
10 ^{ème} P	-1,34	-0,68	-4,75	-1,56	-1,53	-4,63

-A 40°C/2h

FA	PVC			PP		
	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB
MS						
1 ^{er} P	-2,05	1,36	-4,11	-1,54	-2,58	-4,63
5 ^{ème} P	-0,69	0,69	-4,11	-0,52	-2,07	-5,16
10 ^{ème} P	1,35	0,69	-5,48	-2,58	-2,58	-3,61

-A 70°C/2h

FA	PVC			PP		
	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB
MS						
1 ^{er} P	0,67	0,68	-4,13	-1,54	-2,04	-5,16
5 ^{ème} P	2,05	0,68	-4,10	-3,09	-3,07	-5,16
10 ^{ème} P	0,67	-1,30	-6,20	-2,07	-3,07	-5,16

-A 24°C/ 10 Jrs:

-A 40°C/10 jrs

FA	PVC			PP		
	Hx	Ethl	HOB	Hx	Eth l	HOB
MS						
1ér P	0,67	0,69	-2,05	-1,04	-1,56	-1,04
5éme P	0,67	-0,67	-4,80	-2,06	-2,07	-5,70
10émé P	0,67	-1,34	-3,43	-2,06	-2,59	-4,66

FA	PVC			PP		
	Hx	Ethl	HOB	Hx	Ethl	HOB
MS						
1ér P	-0,69	1,36	-3,43	-1,54	-1,01	-1,54
5éme P	0	3,40	-2,05	-1,03	0,52	-1,03
10émé P	-2,75	2,04	-2,05	-1,54	-0,50	-2,07

A.6. Préparation de la solution mère à base de peptone :

- 10g de peptone de viande.
- 100 mL d'eau distillée.
- Agitation à froid jusqu'à la dissolution complète de la peptone et la transparence de la solution

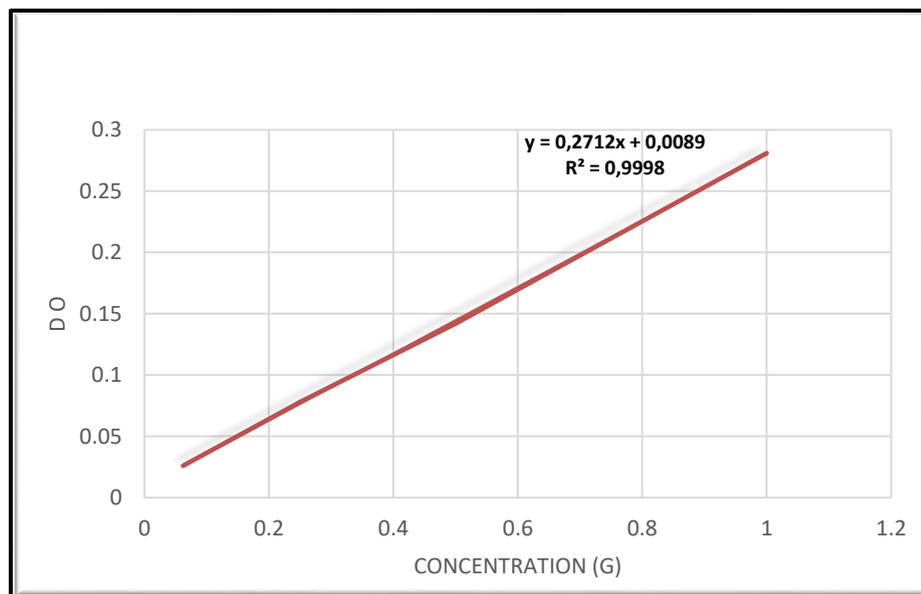


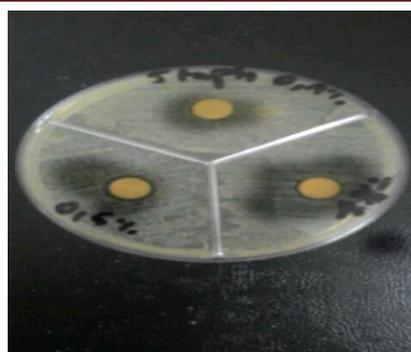
Figure A.8 la courbe d'étalonnage de la peptone

A.7. Emballage actif :

Au cours de ce contexte, notre Co-promotrice a travaillé sur un emballage actif antimicrobien, antioxydant, ainsi qu'emballage permettant de conserver la couleur de la viande. Elle développe particulièrement les alternatives « naturelles » à base d'alpha chitosane qui constituent une réponse intéressante aux enjeux actuels du développement durable. Leurs résultats sont exprimés dans les figures suivantes



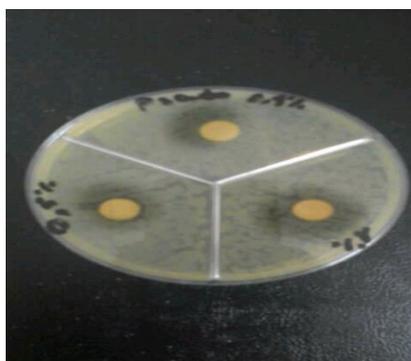
a) à base d'alpha chitosane *E. coli*



b) à base d'alpha chitosane
sur *Staphylococcus aureus*



c) à base d'alpha chitosane
Sur *Bacillus subtilis*



d) à base d'alpha chitosane
sur *Pseudomonas aeruginosa*

Figure.A.9. Effet d'emballage actif

Résumé

La présente étude s'inscrit dans l'optique d'étudier les interactions entre les films alimentaires et la viande congelée et la qualité bactériologique de la viandes ainsi un dosage de protéines a été effectué avec une viande bovine fraîche en présence ou en absence d'emballages. Pour ce faire, des essais de migration ont été effectués avec agitation dans trois milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute, l'hexane et l'éthanol absolu.

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de films alimentaires en contact avec les trois milieux simulateurs à des température de 4, 24, 40 et 70°C pour deux durées soient, respectivement, 2 heures et 10 jours de contact. Ainsi qu'à l'aide des techniques d'analyse suivantes : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrophotomètre UV- visible et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

Cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les films alimentaires et la viande congelée.

Mots clés : films alimentaires, viande congelée, migration, protéines, IRTF, UV-visible

Abstract

The present study is part of the perspective of studying the interactions between food films and frozen meat and the bacteriological quality of the meat, a protein assay was carried out using fresh beef in the presence or absence of packaging. To do this, migration tests were carried out with agitation in three food simulator media, namely, crude olive oil, hexane and absolute ethanol.

The migration phenomenon is analyzed on a preliminary study based on the variation in mass of food film samples in contact with the three simulating media at temperatures of 4, 24, 40 and 70 ° C for two times, respectively, 2 hours and 10 days of contact. As well as using the following analysis techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-visible spectrophotometer and gas chromatography coupled with mass spectrometry (CG / SM).

This study clearly demonstrated the fact that interactions take place between food films and frozen meat.