

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Études expérimentale et numérique de la migration
des constituants de l'emballage plastique à usage alimentaire :
Cas des eaux embouteillées en PET**

Etudié par :

M^{lle} Kaouther KERBOUA

Mr Amine BALI

Soutenu le 13 Juin 2015 devant le jury composé de :

| | | |
|---------------------|--------------------|--------------------------|
| Président : | Mr E-H. BENYOUSSEF | Professeur, ENP |
| Examineurs : | Mme Y. TCHOULAK | Maitre Assistante A, ENP |
| | Mr T. AHMED ZAID | Professeur, ENP |
| Encadrants : | Mme F. SOUABI | Professeur, ENP |
| | Mr B. ZMIT | Doctorant-Chercheur, ENP |

JUIN 2015

Remerciements

Nous remercions Allah, tout puissant, de nous avoir accordé la chance de vivre ce jour...

Cet humble travail est le fruit de plusieurs mois de patience et de labeur, mais aussi de contribution de gens, sans qui il n'aurait pu voir le jour. Nous tenons, au bout de ces quelques lignes, à exprimer nos remerciements profonds à toute personne ayant participé à l'élaboration de ce projet de fin d'études.

Toute notre gratitude à nos encadreurs, Pr. Souahî et Mr. Zmit, pour leur accompagnement et veille tout au long du parcours...

Au Pr. Benyoussef, notre éternelle reconnaissance pour le temps et l'énergie fournis pour notre aide et pour avoir accepté de présider le jury de notre soutenance.

Nous remercions, en outre, Mme Tchoulak et Pr. Ahmed Laid d'avoir bien voulu examiner et juger notre travail, ainsi que notre chef de département, madame Mchellebi, pour s'être montrée très coopérative à chaque fois où nous nous sommes adressés à elle.

Nous faisons part de nos sincères remerciements au Pr. Basi, pour nous avoir ouvert les portes de son laboratoire, à Mr Boudjadi et Mr Touazi, au Pr. Djeghaba, de l'université Badji Mokhtar de Annaba et à Mr Mhamdia de la SEATA de Annaba, pour n'avoir épargné ni moyen ni effort en vue de booster nos travaux.

Nous témoignons notre sympathie à toutes les personnes qui ont accompagné nos trois années à l'École Nationale Polytechnique, en particulier Ami Douadi, Ami Saleh et Radia, pour leur gentillesse inégalable, ainsi que tous nos professeurs au département de Génie Chimique, pour le cursus enrichissant que nous avons eu.

À nos familles, à nos amis

Merci infiniment...

Dédicaces

À Mami,

À mes Parents,

À Riad,

À ma grande famille,

À mes amis et camarades,

À mon binôme, Amine,

À tous ceux que j'ai à l'esprit, et dont la liste prendra des pages et des pages. . .

À toute personne qui lira un jour ce travail,

À mon cher pays, l'ALGÈRE.

Kacuther

Dédicaces

À ma famille : ma mère pour son soutien indéfectible et son éternelle positive attitude, mon père pour sa grande implication dans mon projet et sa grande aide, ma petite sœur Lina qui me fait toujours rire et qui a su transformer les moments de stress en moments de bonheur et de rigolade, et enfin ma sœur jumelle Naïsa avec qui j'ai presque tout partagé et sans qui je ne serais pas arrivé là où j'en suis aujourd'hui.

Une mention spéciale pour mes amis de l'ENP : H.B, Neïsa, Nawel, Ancuar, Sihem, Samy, les jumeaux Lazzouzi, Mehdi, Saïd, Lotfi, Ithem, Hamza, Salim. Nous avons passé cinq années ensemble pleines de rebondissements, je vous remercie d'avoir rendu ces années agréables et pleines de bons souvenirs.

À mes amis de toujours : Wissem, Youcef et Mehdi, qui me connaissent mieux que personne, merci d'avoir toujours été là et de m'avoir toujours soutenu et encouragé.

À mes camarades du Génie Chimique, nous avons passé trois années ensemble assez dures, nous nous en sommes bien sortis et maintenant notre destin nous appelle, je vous souhaite le meilleur à tous, en particulier à mes frères : Slimane, Abdellah, Hakim, Bayker, Abdelfettah, Karim, Ammar, Abderrahmane et Missi.

À mes professeurs, Mr Belazzougui et Madame Mimoune de l'EPSTA qui m'ont fait aimer la chimie et grandement influencé mon choix de spécialité. À mes professeurs de l'ENP, tous sans exceptions, Mesdames : Souahî, Mehellebi, Kies, Meziani, Haddoum, Derriche, Tchoulak, Mefti, Cherchari et Messieurs : Benyoussef, Ahmed-Laid, Chitour, Slatnia et Bouarab qui m'ont transmis leur savoir et m'ont fait évoluer et aimer le Génie Chimique. Je leur serais éternellement reconnaissant.

Enfin, je n'oublie pas ma binôme, Kacuther, avec qui j'ai partagé cette aventure et qui est pour beaucoup dans la qualité de ce travail, je lui voue un grand respect car j'ai beaucoup appris avec elle. Elle a toute ma gratitude et ma reconnaissance.

BALJ Amine

“دراسة تجريبية ورقمية لهجرة مكونات العبوة البلاستيكية الموجهة للإستعمال الغذائي: حالة الماء المعدني المعبأ في ال PET”

ملخص:

يفترض من أي منتج غذائي أن يحافظ على جودته خلال فترة التخزين، وأن لا يشكل أي خطراً على صحة الإنسان عند استهلاكه. العبوة التي أصبحت عنصراً ضرورياً لكل منتج غذائي لا بد لها أن تحترم مبدأ "الغذائية"، بتوافقها وحياديتها إزاء المحتوى الذي تحفظه. هذا الشرط أدى إلى عديد الدراسات حول التأثيرات المتبادلة بين العبوة والمحتوى مع توجه جديد نحو دراسة هجرة العناصر الغير مرغوب فيها من البلاستيك نحو الأغذية التي نتناولها

في هذا السياق تندرج دراستنا التي تهتم بهجرة العناصر في حالة الماء المعدني المعبأ في قارورات من ال PET. الهدف هو تحليل العوامل المحفزة لهذا الانتقال المادي، تكميم تأثيرهم وتحديد أثر التخزين على جودة هذا المنتج كثير الاستهلاك. النتائج مطمئنة بالنسبة للهجرة الكلية، ولكنها تستحضرنا فيما يخص الهجرة النوعية ودراسة قدم ال PET. نتائج هذه الدراسة مكنتنا أيضاً من تطوير نموذج رياضي يسمح بتكهن جيد بقيمة الهجرة الكلية دون اللجوء إلى التجريب الذي يتطلب غالباً الوقت والوسائل المادية.

كلمات مفتاحية: PET – ماء معدني – هجرة – قدم ال PET – نمذجة

“Études expérimentale et numérique de la migration des constituants de l’emballage plastique à usage alimentaire : cas des eaux embouteillées en PET”

Résumé :

Toute denrée alimentaire est censée conserver ses qualités durant sa période de stockage, et ne présenter aucun risque sur la santé humaine au moment de sa consommation. L’emballage, élément indispensable à tout aliment commercialisé, doit respecter le principe d’alimentarité par sa compatibilité et son inertie vis-à-vis du produit qu’il contient. Cette condition a donné lieu à de nombreux travaux sur les capacités d’échange entre contenant et contenu avec une orientation récente sur la migration d’éléments indésirables du plastique vers nos aliments.

C’est dans ce contexte que notre travail s’est intéressé au phénomène de migration dans le cas de l’eau minérale embouteillée dans du polyéthylène téréphtalate ou PET. Le but est d’analyser les facteurs favorisant ce transfert, de quantifier leurs effets et d’évaluer l’impact du stockage sur la qualité de ce produit de forte consommation. Les résultats sont rassurants pour la migration globale mais nous interpellent dans le cas de la migration spécifique et de l’étude du vieillissement du PET.

Les résultats de notre étude expérimentale ont aussi servi à élaborer un modèle mathématique qui permet une bonne évaluation de la migration globale tout en évitant des expérimentations souvent longues et coûteuses.

Mots clés : PET – Eau minérale – Migration – Vieillissement du PET – Modélisation

“Experimental and numerical studies of the components migration of food contact plastic packaging: case of mineral water bottled in PET”

Abstract:

Any food is expected to preserve its qualities during the storage period, and present no risk to human health at the time of consumption. The package, which is essential to any marketed food, must respect the principle of compatibility with food contact and inertia toward the product it contains. This condition has led to several studies on the exchange capacities between content and container with a recent focus on the migration of plastic components into our food.

It is in this context that our work has been interested in the phenomenon of migration in the case of mineral water bottled in the polyethylene terephthalate or PET. The goal is to analyze the factors promoting this transfer, quantify their effects and to assess the impact of storage on the quality of this product of high consumption. The results are reassuring regarding overall migration, but put question in what concerns specific migration and the study of PET aging.

The results of our experimental study were also used to develop a mathematical model that offers a good assessment of the overall migration and avoids us lengthy and costly experiments.

Keywords: PET – Mineral water – Migration – PET aging – Modelling

Table des matières :

| | |
|--|-----------|
| Liste des figures | A |
| Liste des tableaux | B |
| Liste des abréviations | C |
| Introduction générale | 1 |
| I. Étude bibliographique | 3 |
| I.1 L'emballage | 3 |
| I.1.1 L'emballage, définition et rôle | 3 |
| I.1.2 Les types d'emballage | 3 |
| I.1.3 Les polymères dans l'emballage | 3 |
| I.2 Les plastiques dans l'emballage et le PET | 4 |
| I.2.1 Les polymères, définition et classification | 4 |
| I.2.2 Structure cristalline des polymères | 5 |
| I.2.3 Le polyéthylène téréphtalate (PET) | 6 |
| I.3 Les interactions contenant plastique-contenu | 9 |
| I.3.1 La perméation | 9 |
| I.3.2 La sorption | 10 |
| I.3.3 La migration | 10 |
| I.4 Réglementation concernant l'emballage plastique | 19 |
| I.5 Conclusion de l'étude bibliographique | 27 |
| II. Etude expérimentale | 28 |
| II.1 Caractérisation du PET | 28 |
| II.1.1 Caractérisation géométrique de la bouteille : distribution des épaisseurs | 28 |
| II.1.1 Vieillissement photothermique accéléré | 30 |
| II.1.2 La spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier | 32 |
| II.1.3 La calorimétrie différentielle à balayage | 38 |
| II.2 Caractérisation de l'eau minérale | 43 |
| II.2.1 Propriétés électrochimiques | 43 |
| II.2.2 Propriétés chimiques | 45 |
| II.2.3 Propriétés organoleptiques..... | 47 |
| II.3 Etude de la migration | 48 |
| II.3.1 Etude de la migration globale | 48 |
| II.3.2 Etude de la migration spécifique | 58 |

| | |
|---|------------|
| II.4 Conclusion de l'étude expérimentale | 67 |
| III. Modélisation mathématique de la migration globale | 68 |
| III.1 Plan factoriel | 68 |
| III.1.1 Plan factoriel 2^3 | 68 |
| III.1.2 Etude de la cinétique des effets | 75 |
| III.2 Modélisation de la cinétique de migration globale | 81 |
| III.2.1 Première approche : Modèle de diffusion..... | 81 |
| III.2.2 Deuxième approche : Modèle de résistance globale au transfert de matière..... | 89 |
| III.2.3 Etude comparative | 93 |
| III.3 Conclusion de la modélisation mathématique | 94 |
| Conclusion générale | 95 |
| Bibliographie | 98 |
| Annexe 1..... | 100 |
| Annexe 2..... | 104 |
| Annexe 3..... | 109 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : Lamelle cristalline | 6 |
| Figure I-2 : Sphérolites | 6 |
| Figure I-3 : Sphérolite réelle | 6 |
| Figure I-4 : Structure semi-cristalline | 6 |
| Figure I-5 : Structure amorphe et semi-cristalline | 6 |
| Figure I-6 : Méthodes de synthèse du PET | 7 |
| Figure I-7 : Extrusion | 8 |
| Figure I-8 : Injection | 8 |
| Figure I-9 : Injection-soufflage | 8 |
| Figure I-10 : Extrusion-soufflage | 8 |
| Figure I-11 : Moulage par compression | 8 |
| Figure I-12 : Thermoformage | 8 |
| Figure I-13 : Calandrage | 8 |
| Figure I-14 : Réaction parasite de production du DEG | 15 |
| Figure I-15 : Matériau imperméable | 17 |
| Figure I-16 : Matériau perméable | 18 |
| Figure I-17 : Matériau poreux | 18 |
| Figure II-1 : Distribution des épaisseurs le long de la petite bouteille d'eau minérale | 30 |
| Figure II-2 : Distribution des épaisseurs le long de la grande bouteille d'eau minérale | 30 |
| Figure II-3 : Essai de vieillissement photothermique accéléré | 32 |
| Figure II-4 : Principe de la spectrométrie infrarouge | 33 |
| Figure II-5 : Spectre infrarouge | 34 |
| Figure II-6 : Bandes d'absorption des molécules organiques | 34 |
| Figure II-7 : Spectre IR pour la grande bouteille d'eau minérale avant contact | 35 |
| Figure II-8 : Spectre IR de la petite bouteille d'eau minérale avant contact | 35 |
| Figure II-9 : Spectre IR de la grande bouteille d'eau minérale avant et après vieillissement photothermique | 36 |
| Figure II-10 : Molécule du polyéthylène téréphtalate | 36 |
| Figure II-11 : Décomposition thermique du PET | 37 |
| Figure II-12 : Réaction d'oxydation du PET | 37 |
| Figure II-13 : Principe de la calorimétrie différentielle à balayage | 39 |
| Figure II-14 : Exemple de courbe de calorimétrie différentielle à balayage | 40 |
| Figure II-15 : Courbe DSC du PET de la grande bouteille avant contact | 40 |
| Figure II-16 : Courbe DSC du PET de la petite bouteille avant contact | 41 |
| Figure II-17 : Courbes DSC du PET de la grande bouteille après vieillissement photothermique accéléré | 41 |
| Figure II-18 : Essai de migration globale | 51 |
| Figure II-19 : Etuvage à 40°C | 51 |
| Figure II-20 : Cinétiques de migration globale | 54 |
| Figure II-21 : Observation de l'effet de l'épaisseur sur la migration globale | 55 |
| Figure II-22 : Observation de l'effet de la température sur la migration globale | 55 |
| Figure II-23 : Essai de migration globale pour la détermination de l'erreur expérimentale | 57 |
| Figure II-24 : Montage d'extraction solide-liquide | 60 |
| Figure II-25 : Montage de distillation sous vide au rotavapeur | 60 |
| Figure II-26 : Observation des taches noires sous UV | 62 |

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| Figure II-27 : Chromatogramme de l'analyse de l'extrait du plastique avant contact..... | 62 |
| Figure II-28 : Chromatogramme de l'analyse de l'extrait du plastique après migration | 63 |
| Figure III-1 : Diagramme de Pareto des effets standardisés | 72 |
| Figure III-2 : Evolution des effets en fonction du domaine de température | 73 |
| Figure III-3 : Diagramme de Pareto des effets standardisés dans un domaine de températures élevées..... | 74 |
| Figure III-4 : Cinétiques de migration globale | 75 |
| Figure III-5 : Effet de l'augmentation de la température sur l'accroissement de la migration globale..... | 77 |
| Figure III-6 : Effet de l'augmentation de l'épaisseur sur la baisse de la migration globale | 78 |
| Figure III-7 : Cinétique du coefficient de la moyenne..... | 78 |
| Figure III-8 : Cinétique du coefficient de la température | 78 |
| Figure III-9 : Cinétique du coefficient de l'épaisseur | 79 |
| Figure III-10 : Cinétique de l'effet conjugué température-épaisseur | 79 |
| Figure III-11 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 40°C | 82 |
| Figure III-12 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 40°C | 82 |
| Figure III-13 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 70°C | 83 |
| Figure III-14 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 70°C | 83 |
| Figure III-15 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 40°C pour les temps courts | 84 |
| Figure III-16 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 40°C pour les temps courts | 84 |
| Figure III-17 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 70°C pour les temps courts | 85 |
| Figure III-18 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 70°C pour les temps courts | 85 |
| Figure III-19 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 40°C pour les temps courts | 86 |
| Figure III-20 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 40°C pour les temps courts | 86 |
| Figure III-21 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 70°C pour les temps courts | 87 |
| Figure III-22 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 70°C pour les temps courts | 87 |
| Figure III-23 : Cinétique de migration globale à 40°C pour la petite bouteille | 91 |
| Figure III-24 : Cinétiques de migration globale à 40°C pour la grande bouteille..... | 92 |
| Figure III-25 : Cinétiques de migration globale à 70°C pour la petite bouteille..... | 92 |
| Figure III-26 : Cinétiques de migration globale à 70°C pour la grande bouteille..... | 92 |
| Figure 1 : Coefficient de diffusion calculé pour les temps courts pour les grandes bouteilles à 40°C, avec $Minf=2.MG(240h)$ | 109 |
| Figure 2 : Coefficient de diffusion calculé pour les grandes bouteilles à 40°C, avec $Minf=2.MG(240h)$ | 109 |
| Figure 3 : Coefficient de diffusion calculé pour les temps courts pour les grandes bouteilles à 70°C, avec $Minf=2.MG(240h)$ | 110 |
| Figure 4 : Coefficient de diffusion calculé pour les grandes bouteilles à 70°C, avec $Minf=2.MG(240h)$ | 110 |

Liste des figures

| | |
|--|-----|
| Figure 5 : Coefficient de diffusion calculé pour les temps courts pour les petites bouteilles à 40°C, avec $M_{inf}=2.MG(240h)$ | 111 |
| Figure 6 : Coefficient de diffusion calculé pour les petites bouteilles à 40°C, avec $M_{inf}=2.MG(240h)$ | 111 |
| Figure 7 : Coefficient de diffusion calculé pour les temps courts pour les petites bouteilles à 70°C, avec $M_{inf}=2.MG(240h)$ | 112 |
| Figure 8 : Coefficient de diffusion calculé pour les petites bouteilles à 70°C, avec $M_{inf}=2.MG(240h)$ | 112 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I-1 : Codes et utilisations des différents types de polymères d'emballage | 4 |
| Tableau I-2 : Propriétés de PET..... | 9 |
| Tableau I-3 : Classification des aliments et des constituants susceptibles de migrer | 16 |
| Tableau I-4 : Milieu simulant et aliment simulé selon la directive n°97/48/CE | 21 |
| Tableau I-5 : Milieu simulant et aliment simulé selon le règlement N° 10/2011 | 22 |
| Tableau I-6 : Durée des essais de migration selon le règlement N° 10/2011 | 23 |
| Tableau I-7 : Température des essais de migration selon le règlement N° 10/2011 | 23 |
| Tableau I-8 : Classification des boissons et types de simulant pour l'étude du contact contenant-contenu | 24 |
| Tableau I-9 : Températures et durées des essais pour des emballages à usage unique | 25 |
| Tableau I-10 : Facteurs d'emballage pour les PET..... | 26 |
| Tableau I-11 : Mesure à prendre pour l'étude toxicologique selon l'exposition..... | 26 |
| Tableau II-1 : Analyses des séries de mesure de l'épaisseur de la petite et de la grande bouteille d'eau minérale (en mm) | 30 |
| Tableau II-2 : Epaisseurs caractéristiques et écarts types estimés de l'épaisseur des bouteilles d'eau minérale | 30 |
| Tableau II-3 : Conditions de vieillissement photothermique accéléré | 31 |
| Tableau II-4 : Propriétés thermiques de la petite bouteille d'eau minérale et de la grande bouteille avant et après vieillissement | 42 |
| Tableau II-5 : Effet du vieillissement sur le pH de l'eau minérale | 43 |
| Tableau II-6 : Effet du vieillissement sur la conductivité de l'eau minérale | 44 |
| Tableau II-7 : Effet du vieillissement sur la teneur de l'eau minérale en calcium | 45 |
| Tableau II-8 : Effet du vieillissement sur la dureté de l'eau minérale | 46 |
| Tableau II-9 : Effet du vieillissement sur le TA et TAC de l'eau minérale | 47 |
| Tableau II-10 : Effet du vieillissement sur la couleur de l'eau | 48 |
| Tableau II-11 : Conditions des essais de migration globale appliquées aux boissons | 48 |
| Tableau II-12 : Matériels et produits nécessaire à l'essai de migration globale | 50 |
| Tableau II-13 : Plan d'expérience | 52 |
| Tableau II-14 : Essais supplémentaires pour l'étude cinétique | 53 |
| Tableau II-15 : Valeurs de la migration globale (mg/dm ²) | 53 |
| Tableau II-16 : Masse du résidu dans le témoin..... | 53 |
| Tableau II-17 : Facteur de Student en fonction de la limite confiance..... | 58 |
| Tableau II-18 : Calcul de l'erreur expérimentale | 58 |
| Tableau II-19 : Choix de la technique chromatographique pour le test de migration spécifique | 59 |
| Tableau II-20 : Protocole expérimental de l'analyse de la migration spécifique | 61 |
| Tableau II-21 : Temps de rétention et aires des pics | 63 |
| Tableau II-22 : Indices de rétention des composés détectés et leur identification | 65 |
| Tableau II-23 : Taux de migration..... | 66 |
| Tableau III-1 : Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expérience dans un domaine large de température | 68 |
| Tableau III-2 : Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expérience dans un domaine de températures élevées..... | 68 |
| Tableau III-3 : Plan d'expérience dans un domaine large de température | 69 |
| Tableau III-4 : Plan d'expérience dans le domaine des températures élevées..... | 69 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau III-5 : Matrice de planification augmentée du plan factoriel 23 | 70 |
| Tableau III-6 : Coefficients du polynôme dans le domaine large de température | 71 |
| Tableau III-7 : Ecart types sur les coefficients significatifs | 72 |
| Tableau III-8 : Coefficients du polynôme dans le domaine des températures élevées | 73 |
| Tableau III-9 : Ecart types sur les coefficients significatifs | 74 |
| Tableau III-10 : Propriétés des courbes d'approximation des cinétiques | 75 |
| Tableau III-11 : Valeurs estimées de la migration globale à différents temps | 76 |
| Tableau III-12 : Matrice de planification augmentée pour le plan factoriel 22 | 76 |
| Tableau III-13 : Evolution des valeurs des coefficients en fonction du temps | 77 |
| Tableau III-14 : Influence de la modification simultanée de l'épaisseur et de la température | 80 |
| Tableau III-15 : Coefficients de diffusion à 70 et 40 °C pour les deux formats de bouteilles calculées par EXDIF en considérant tous les points | 85 |
| Tableau III-16 : Coefficients de diffusion à 70 et 40 °C pour les deux formats de bouteilles calculées par EXDIF avec l'approximation des temps courts | 86 |
| Tableau III-17 : Coefficients de diffusion à 70 et 40 °C pour les deux formats de bouteilles calculées par EXDIF avec l'approximation des temps courts | 87 |
| Tableau III-18 : Coefficients de diffusion à 70 et 40 °C pour les deux formats de bouteilles calculées par EXDIF pour $M_{inf} = 2x \text{ mF}(t=240h)$ en considérant tous les points | 88 |
| Tableau III-19 : Données pour le calcul de C0 et k..... | 90 |
| Tableau III-20 : Valeurs de C0 et k..... | 91 |
| Tableau III-21 : Etude comparative des résultats de la modélisation de la cinétique de migration globale à 40°C pour la petite bouteille. | 93 |
| Tableau III-22 : Etude comparative des résultats de la modélisation de la cinétique de migration globale à 40°C pour la grande bouteille. | 93 |
| Tableau 1 : Conditions et résultats des essais de migration globale et spécifique..... | 100 |
| Tableau 1 : Conditions et résultats des essais de migration globale et spécifique (suite)..... | 101 |
| Tableau 2 : Essais de mesure de l'erreur expérimentale et essais témoin | 102 |
| Tableau 3 : Série de mesure des épaisseurs le long de la petite bouteille d'eau..... | 102 |
| Tableau 4 : Série de mesure des épaisseurs le long de la grande bouteille d'eau..... | 102 |
| Tableau 5 : Données relatives à l'extraction et à la concentration | 103 |
| Tableau 6 : Calculs relatifs aux résultats de la chromatographie en phase gazeuse | 103 |

Liste des abréviations et notations

| | |
|------------------------|---|
| <M> | Moyenne pondérée de la masse migrant vers l'aliment |
| A | Surface d'échange |
| ADI | Admitted daily intake |
| A_i | Aire du pic du chromatogramme |
| Awwa | American water works association |
| BEHT | Bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate |
| C₀ | Quantité maximum extractible des migrants dans le solide |
| CACQE | Centre Algérien du Contrôle de la Qualité et de l'Emballage |
| CAS | Chemical Abstracts Service |
| CDC | Cummulative dietetic concentration |
| CE | Commission européenne |
| CEDI | Cummulative estimated daily intake |
| C_F | Masse du migrant dans l'aliment rapportée au volume de l'aliment |
| CF | Facteur de consommation |
| C_{F,0} | Concentration massique des migrants dans l'aliment à l'instant initial |
| CG-FID | Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme |
| CHDM | 1,4-cyclohexane diméthanol |
| C_L | Concentration des migrants dans les liquides |
| C_P | Masse du migrant dans le polymère rapportée au volume du polymère. |
| C_{P,0} | Concentration massique des migrants dans le polymère à l'instant initial |
| CPG | Chromatographie en phase gazeuse |
| C_s | Concentration des migrants dans le solide |
| D₀ | Facteur pré-exponentiel |
| DC | Dietetic concentration |
| DEG | 2,2 ϕ -dihydroxyéthyl-éther-diéthylène glycol |
| d_F | Distance parcourue par les migrants le long de l'aliment dans le sens de la migration |
| DMP | diméthylphtalate |
| DMT | Le diméthylterephtalate |
| D_p | Coefficient de diffusion à travers le polymère |
| DSC | Calorimétrie différentielle à balayage |
| e | Epaisseur du PET |
| E_i | Ième quartile de la série de mesure des épaisseurs |
| E_a | Energie d'activation |
| EDI | Estimated daily intake |
| EG | Ethylène glycol |
| e_i | Epaisseur de la bouteille à une hauteur h _i |
| e_{inf} | Epaisseur inférieure (celle de la grande bouteille) |
| e_{moy} | Epaisseur moyenne |
| e_{sup} | Epaisseur supérieure (celle de la petite bouteille) |
| EU | European union |

Liste des abréviations et notations

| | |
|-----------------------|---|
| fac | Fraction des aliments considérés acides susceptibles d'être en contact avec le type d'emballage considéré |
| fal | Fraction des aliments considérés alcooliques susceptibles d'être en contact avec le type d'emballage considéré |
| faq | Fraction des aliments considérés aqueux susceptibles d'être en contact avec le type d'emballage considéré |
| FCN | The Food Contact Notification process |
| FCS | Food contact substances |
| FDA | Food and Drug Administration |
| ffat | Fraction des aliments considérés gras susceptibles d'être en contact avec le type d'emballage considéré |
| FID | Flamme ionization detector |
| ft | Facteur de distribution |
| GC-MS | Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse |
| GPa | Giga pascal |
| H | Matrice de planification augmentée |
| h | Heures |
| H^t | Matrice transposée de la matrice de planification augmentée |
| HDPE | Polyéthylène haute densité |
| h_i | Hauteur mesurée à i cm de la base, le long de la bouteille |
| HPLC | Chromatographie en phase liquide à haute performance |
| I | Intensité d'absorption infrarouge |
| I₀ | Intensité d'absorption initiale |
| IBWA | Interational Bottled Water Association |
| I_d | Matrice identité |
| I_i | Indice de rétention de Kovats du composé i |
| INRA | Institut National de la Recherche Agronomique |
| IPA | Acide isophtalique |
| IRTF | Infrarouge à transformée de Fourier |
| J | Flux de diisusion moléculaire des migrants |
| j | Jours |
| k | Coefficient de transfert de matière global |
| k_{GB} | Coefficient de transfert de matière global de la grande bouteille |
| K_{PF} | Coefficient de partage |
| k_{PB} | Coefficient de transfert de matière global de la petite bouteille |
| l | Demi épaisseur |
| L | Epaisseur de la bouteille dans l'interface d'EXDIF |
| LC | Liquid chromatography |
| LDPE | Polyéthylène basse densité |
| LMG | Limite de Migration Globale |
| LMS | Limite de Migration Spécifique |
| LMS (T) | Limite de migration spécifique dans la denrée alimentaire ou dans le simulant alimentaire exprimée comme le total du groupement ou de la ou des substances indiquées. |

Liste des abréviations et notations

| | |
|-------------------------|--|
| m | Masse des migrants dans le plastique |
| M | Masse totale du système liquide-solide |
| m₀ | Masse initiale du migrant dans l'extrait |
| m_∞ | Masse des migrants à l'équilibre |
| m_a | Masse du résidu issu du test de migration globale avec immersion du PET, en g. |
| m_b | Masse du résidu issu du simulant à blanc exposé aux mêmes conditions que celles du test donnant une masse m _a de résidu |
| MEG | Monoéthylène glycol |
| m_f | Masse finale du migrant dans l'extrait |
| m_{F,∞} | Masse des migrants dans l'aliment à l'équilibre |
| m_{F,t} | Masse des migrants dans l'aliment à l'instant t |
| MG | Migration globale |
| Mg_{moy} | Migration globale moyenne |
| min | Minutes |
| Minf | Masse des migrants dans le liquide à l'infini dans l'interface d'EXDIF |
| m_L | Masse du liquide |
| MPa | Méga pascal |
| m_s | Masse du solide |
| m_t | Masse des migrants à un temps t |
| N₂ | Azote |
| NA | Norme algérienne |
| NDC | 2,6-naphthalene acide dicarboxylique |
| NF | Norme française |
| NIAS | Non intentionally added substances |
| NIST | National Institute of Standards and Technology |
| NOEL | Non observable effects limit |
| PA | Polyamide |
| PET | Polyéthéréphtalate |
| PP | Polypropylène |
| ppb | Partie par milliard |
| ppm | Partie par million |
| PS | Polystyrène |
| PTV | Programmed temperature vaporisation |
| PVC | Polychlorure de vinyl |
| QM | Quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans le matériau ou objet |
| QM(T) | Quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans le matériau ou l'objet exprimée comme le total du groupement ou de la ou des substances indiquées. |
| QMS | Quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans le matériau ou l'objet fini exprimé en mg par 6 dm ² de la surface en contact avec les denrées alimentaires. |
| QMS(T) | Quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans le matériau ou l'objet exprimée en mg du total du groupement ou de la ou des substances indiquées par 6 dm ² de la surface en contact avec les denrées alimentaires. |
| q_n | Racines positives de l'équation trigonométrique $\tan q_n = \alpha \cdot q_n$ |
| s | Rapport de la masse du plastique à la masse totale du système |

Liste des abréviations et notations

| | |
|-------------------------|--|
| SAA | Spectrométrie d'absorption atomique |
| SAI | Substances ajoutées involontairement |
| SEATA | Société des Eaux et de l'Assainissement d'El Taref-Annaba |
| S_{n-1} | Estimateur de l'écart type |
| SPME | Micro extraction en phase solide |
| SQUALE | Unité de recherche sur la sécurité et la qualité des aliments emballés |
| t | Temps de contact contenant-contenu |
| T | Température |
| TA | Titre alcalimétrique |
| TAC | Titre alcalimétrique complet |
| T_c | Température de cristallisation |
| TDS | Total dissolved solids |
| T_{eb} | Température d'ébullition |
| T_f | Température de fusion |
| t_f | Temps de fusion |
| T_g | Température de transition vitreuse |
| TOR | The Threshold of Regulation |
| TPA | Acide téréphtalique |
| t_r(i) | Temps de rétention du composé i dans les conditions d'analyse considérées |
| t_r(n) | Temps de rétention d'alcane linéaires de formule C _n H _{2n+2} avec n ≥ 5 |
| t_s | Facteur de student |
| UF | Uncertainty factor |
| UV | Ultraviolet |
| V_F | Volume de l'aliment |
| V_p | Volume du polymère |
| X | Vecteur des coefficients du polynôme |
| X_c | Taux de cristallinité |
| x_c | Centre de l'intervalle [x _{min} ; x _{max}] |
| x_i | Variable réduite |
| x_{max} | Niveau maximum |
| x_{min} | Niveau minimum |
| x_r | Variable réelle |
| Y | Vecteur des valeurs de la migration globale |
| α_C | Seuil du risque dans le choix des effets significatifs selon la distribution de Student |
| Δ°H_f | Enthalpie standard de fusion |
| Δh | Pas de la série de mesure des épaisseurs le long de la bouteille |
| ΔH_c | Enthalpie de cristallisation |
| ΔH_f | Enthalpie de fusion |
| λ | Longueur d'ondes |
| v | Nombre d'ondes |
| ρ_F | Masse volumique de l'aliment |
| ρ_P | Masse volumique du polymère |

Introduction générale

Introduction générale

Depuis toujours, l'industrie des eaux minérales naturelles travaille à améliorer les qualités de la bouteille, qui est un élément essentiel de son produit. Cette évolution, marquée par des innovations majeures, a surtout consisté en une substitution de matières.

Au XIX^{ème} siècle l'eau minérale naturelle était embouteillée dans des cruchons en terre cuite expédiés dans des voitures attelées.

Par la suite, l'eau minérale naturelle n'a été conditionnée que dans des bouteilles en verre, à l'origine transportées dans des caisses en bois, protégées par de la paille.

C'est en 1968 qu'apparaît la première bouteille plastique en PVC (de marque Vittel) plus légère et moins fragile que la bouteille en verre qu'elle supplante très vite.

L'introduction en 1992 de la nouvelle bouteille de 1,5L en PET (par la marque Valvert) est une révolution. Grâce à la recherche dans le domaine des matériaux, l'industrie des eaux minérales naturelles décide de remplacer le PVC par un nouveau polymère de plastique : le PET (polyéthylène téréphtalate). Ses propriétés sont mieux adaptées au marché de la bouteille plastique. Inaltérable, Il ne casse pas, ce qui évite tout risque de coupures. Il est flexible et plus résistant, ce qui va permettre de réduire le poids des bouteilles. Plus légère, plus solide, plus souple, la bouteille en PET est aussi transparente que le verre¹.

Aujourd'hui, l'effort de recherche se poursuit sur le PET. La « neutralité » de ce polymère, vis-à-vis de l'aliment qu'il contient, est depuis quelques années remise en question. Certains auteurs le soupçonnent même de libérer par migration des perturbateurs endocriniens².

Face à cette situation où la sécurité alimentaire est menacée, notre travail s'inscrit dans une vision à plusieurs objectifs, et s'intéressera à la réalité actuelle de notre pays l'Algérie.

Un des objectifs de notre travail est d'étudier les interactions contenant-contenu et les facteurs pouvant influencer la migration dans le cas du PET pour le conditionnement de l'eau minérale. Plusieurs expériences seront réalisées pour mettre en évidence ce phénomène de migration et sensibiliser les organismes d'évaluation des risques.

Les résultats obtenus permettront d'effectuer une comparaison avec les seuils limites imposés par d'autres pays où la réglementation est plus stricte.

Toujours dans un souci de réduire une éventuelle contamination et de garantir une meilleure qualité de l'eau embouteillée, nous développerons un modèle mathématique qui permettra de quantifier rapidement la migration globale.

Ce mémoire de fin d'études est composé de trois principaux chapitres :

1. Le premier chapitre est une étude bibliographique du phénomène de migration des constituants des bouteilles en PET dans l'eau minérale. Après une synthèse succincte sur l'utilisation du plastique comme emballage, cette partie définit le contexte de notre

¹ (histoire de la bouteille, 2015)

² (Wagner & Oehlman, 2009)

Introduction générale

travail en résumant les notions fondamentales relatives à l'interaction contenant-contenu et en donnant le cadre réglementaire sur le contrôle de ce phénomène au niveau de l'Algérie, de l'Europe et des Etats Unis d'Amérique.

2. La partie expérimentale est consacrée à l'étude de l'influence de différents paramètres sur le phénomène de migration avec une caractérisation du PET et de l'eau avant contact et après vieillissement photothermique accéléré.
3. La modélisation mathématique est décrite dans le troisième chapitre. Sur la base d'une étude appropriée des données expérimentales obtenues, nous proposons une méthode d'évaluation rapide de la migration totale sans passer par l'expérience et qui permet donc un gain de temps et d'argent.

Une conclusion générale permet de mettre en évidence les principaux résultats des deux études expérimentale et numérique et de dégager des pistes de réflexion dans le but de mieux protéger le consommateur.

Chapitre 1 :
Étude bibliographique

Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons définir ce qu'est l'emballage en plastique, particulièrement le PET, sa synthèse, ses propriétés et les différentes interactions qu'il peut avoir avec les aliments qu'il contient.

Nous parlerons aussi de l'aspect réglementaire, au niveau de l'Algérie et des autres pays du monde, notamment l'union européenne et les USA, afin de présenter les normes et procédures adoptées dans le contrôle de la qualité de l'emballage en PET, et du risque de migration de ses composés vers l'aliment.

I.1 L'emballage :

I.1.1 L'emballage, définition et rôle :

Dans la réglementation algérienne, l'emballage est défini comme étant tout contenant constitué de matériaux de toute nature, destiné à conditionner, conserver, protéger, présenter et permettre la manutention, le stockage et le transport de tout produit et assurer l'information du consommateur³.

I.1.2 Les types d'emballage :

On peut classer les matériaux d'emballage en deux grandes catégories, à savoir les matériaux classiques et les matériaux nouveaux⁴.

Parmi les matériaux classiques on distingue quatre grandes familles, les papiers et cartons, les bois, les verres et les métaux.

Parmi les matériaux nouveaux, on distingue les matières plastiques et les composites.

I.1.3 Les polymères dans l'emballage :

L'emballage plastique représente, en termes de quantité, la plus grande famille parmi celles précitées⁵. Les différentes matières plastiques employées dans l'emballage sont représentées par un code visuel sous forme de triangle fléché entourant un chiffre, qui correspond à un type de polymère selon la liste portée sur le tableau suivant :

³ (Journal officielle de la république algérienne n°15, 2009)

⁴ (le centre algérien du contrôle de la qualité et de l'emballage, 2013)

⁵ (Ben Romdhane, 2002)

Etude bibliographique

Tableau I-1 : Codes et utilisations des différents types de polymères d'emballage

| code | décryptage | Utilisations courantes |
|--|---|--|
|  | Polyéthylène Téréphtalate | bouteilles d'eau minérale et de jus de fruits, emballages jetables de toutes sortes (boîtes pour salades, plateaux de présentation), emballages résistants au four, emballages de cosmétiques. |
|  | Polyéthylène de haute densité | bouteilles de lait, bouchons vissés, flacons pour cosmétiques, jouets, ... |
|  | Polychlorure de vinyle | boîtes alimentaires, bouteilles d'eau minérale, films alimentaires, flacons, jouets. |
|  | Polyéthylène basse densité | barquettes, films alimentaires, flacons, jouets, sacs congélation, sacs poubelles |
|  | Polypropylène | barquettes (beurre, margarine), pots de yaourt, biberons |
|  | Polystyrène | couverts et verres en plastique, emballages alimentaires (pot de yaourt) emballage pour les œufs |
|  | Autres, habituellement du polycarbonate | réipients alimentaires (bouteilles de ketchup), biberons, bouteilles en plastique de 20 litres, gourdes, gobelets en plastique rigides |

Il faut savoir que le secteur agroalimentaire est le plus grand consommateur d'emballage en plastique. Ces emballages, majoritairement primaires, recouvrant les produits mis en vente, font l'objet d'une multitude d'études visant à lier leurs propriétés à la qualité des denrées alimentaires qu'ils conservent.

1.2 Les plastiques dans l'emballage et le PET :

Avant d'aborder le cœur du sujet, il est important de définir le polymère et sa structure car cette dernière a une influence sur les interactions contenant-contenu.

1.2.1 Les polymères, définition et classification⁶ :

Les polymères sont des macromolécules constituées de centaines, voire de milliers d'atomes, ils peuvent être naturels (cellulose, protéines...) issus de la faune et de la flore ou synthétiques (PET, PP, PA...) réalisés par réactions chimiques, appelées réactions de polymérisation, à partir de monomères.

On peut classer les polymères synthétiques en trois grandes familles :

1. Les thermoplastiques : ce sont des polymères dont la structure est linéaire ou ramifiée, les macromolécules sont reliées entre elles par des liaisons de types Van Der Waals ou hydrogènes. Ils se présentent sous forme semi-cristalline ou sous forme amorphe. Ils

⁶ (Combette & Ernoult, 2005)

Etude bibliographique

sont sensibles à la température et aux solvants. Ce sont les polymères les plus fabriqués dans l'industrie plastique tel que : le PE, PP, PET.

2. Les élastomères : Ce sont des polymères dont la structure est linéaire, les macromolécules sont reliées entre elles par des ponts ou nœuds chimiques de réticulation (liaisons covalentes) qui sont des atomes de S, C ou O ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle souple, le procédé qui permet de réaliser ces pontages est appelé procédé de vulcanisation. Dans ce type de polymère le taux de réticulation est faible (un nœud pour environ une centaine d'unités constitutives), c'est ce qui confère au polymère sa propriété élastique, c'est le cas des caoutchoucs, mais cette propriété est perdue à basse température car il passe à l'état vitreux.
3. Les thermodurcissables : Ce sont des polymères de structure tridimensionnelle amorphe, ayant un taux de réticulation important (10 à 100 fois plus importants que les élastomères) c'est ce qui leur confère leur rigidité. Ils sont peu solubles dans les solvants, ne fondent pas mais plutôt se décomposent à hautes températures et donc ne peuvent être mis en forme par chauffage, ils sont mis en forme une fois pour toute pendant la fabrication. Les thermodurcissables sont employés comme matrice dans les matériaux composites structuraux.

I.2.2 Structure cristalline des polymères⁷ :

La structure cristalline des polymères est à l'origine de toutes leurs propriétés physiques, c'est la manière dont sont rangées les macromolécules et on distingue trois structures : les polymères cristallins, les polymères semi-cristallins et les polymères amorphes.

1. Les polymères cristallins : ce sont des polymères dont la structure est 100% cristalline, ils sont peu communs et actuellement dédiés à la recherche, ils sont de tailles réduites et ne sont abordés qu'à partir des polymères semi-cristallins.
2. Les polymères semi-cristallins : Ce sont des polymères dont une partie de la structure est cristalline (ordonnée) et l'autre amorphe (désordonnée). Dans la partie cristalline on observe trois types de morphologies :
 - Les réseaux cristallins : Cette morphologie est observable en refroidissant lentement le polymère, à sa température de cristallisation, les macromolécules se rapprochent et forment un réseau cristallin régulier (un des réseaux de Bravais) à l'équilibre.
 - Les lamelles cristallines ou cristallites : Ce sont des cristaux formés de lamelles en chaînes repliées. Ces lamelles ont en général 10 à 20 nm d'épaisseur et 10 à 20 μm de longueur, elles sont entourées d'une grande zone amorphe. Cette morphologie est très courante dans les polymères semi-cristallins.

⁷ (Combette & Ernoult, 2005)

Etude bibliographique

- Les Sphérolites : lors du refroidissement d'un polymère fondu on peut obtenir un polymère solide de grande taille dont les lamelles s'agglomèrent à partir du centre du Sphérolite et grandissent sous forme spirale. La structure finale du polymère est une phase cristalline représentée par les Sphérolite baignant dans une phase amorphe.

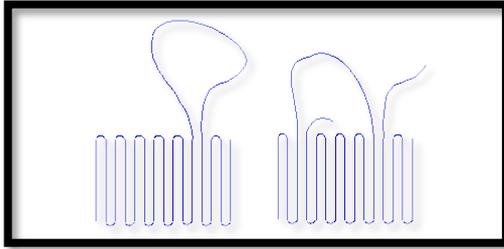


Figure I-1 : Lamelle cristalline

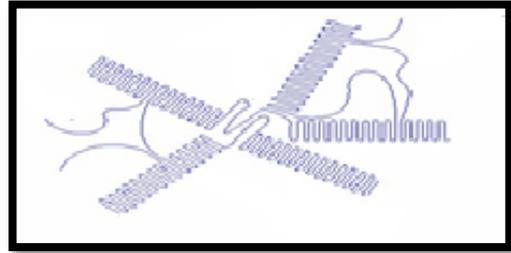


Figure I-2 : Sphérolites

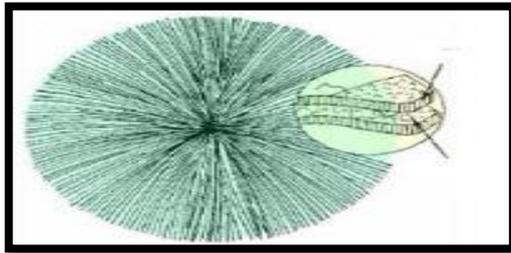


Figure I-3 : Sphérolite réelle⁸

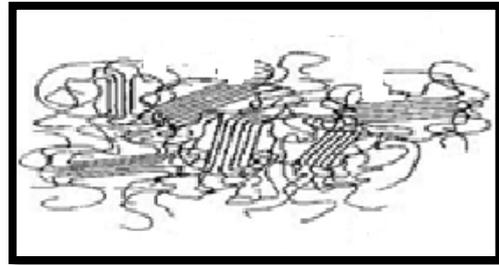


Figure I-4 : Structure semi-cristalline

3. Les polymères amorphes : ce sont des polymères dont la structure n'a aucun ordre précis à grande distance, les macromolécules s'enchevêtrent les unes sur les autres, on appelle cet état pelote statistique car la conformation spatiale est décrite par une loi statistique⁹.



Figure I-5 : Structure amorphe et semi-cristalline

I.2.3 Le polyéthylène téréphtalate (PET) :

Le PET est un des premiers polymères synthétisés, il fait partie de la catégorie des thermoplastiques, il est très utilisé notamment dans l'industrie de l'emballage (28 millions de tonnes produites en 2012)¹⁰.

i) Synthèse :

Il existe trois grandes voies de synthèse du PET :

⁸ (Slimani, 2010)

⁹ (Combette & Ernoult, 2005)

¹⁰ (Merchant Research & Consulting Ltd)

Etude bibliographique

- Estérification de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique¹¹
- Polytransestérification du téréphtalate diméthyle par l'éthylène glycol
- Réaction entre l'acide téréphtalique et l'oxyde d'éthylène

Les deux premiers procédés sont les plus utilisés dans l'industrie mais avec un avantage pour le deuxième, la figure suivante illustre les mécanismes réactionnels :

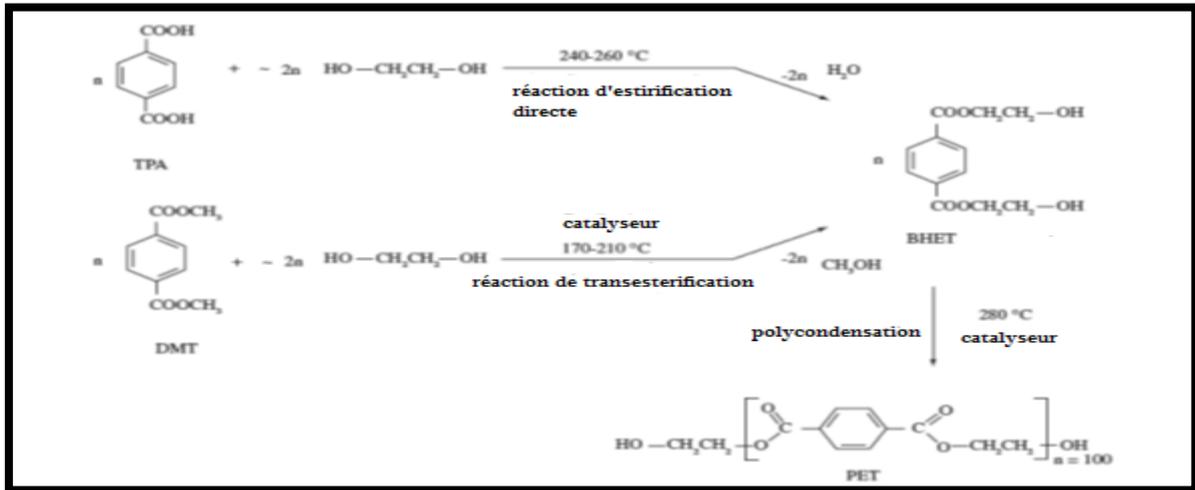


Figure I-6 : Méthodes de synthèse du PET

Dans les deux procédés, la première étape est la formation du monomère bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BEHT). Dans la première réaction l'eau est générée comme sous-produit et la séparation est aisée contrairement au deuxième procédé où du méthanol est généré et qu'il faudra séparer par distillation. La deuxième étape consiste en une polycondensation du BEHT produisant un excès d'éthylène glycol qui est éliminé sous vide. Cette réaction a lieu en présence de catalyseur organométallique, les catalyseurs à base d'antimoine (essentiellement le Sb₂O₃) sont les plus utilisés dans 90% de la production mondiale, du fait de leur faible coût et de la bonne qualité du PET synthétisé. D'autres catalyseurs existent à base de : germanium, aluminium, titane et zéolithes, mais beaucoup moins utilisés du fait de leur prix élevé et de la qualité du PET synthétisé qui est moins bonne dans ces cas¹².

Durant la synthèse on ajoute des adjuvants pour améliorer les propriétés physico-chimiques et l'aspect extérieur du polymère tel que :

- La résistance à l'oxydation
- La résistance à la dégradation UV
- Amélioration des propriétés mécaniques (rigidité, souplesse)
- Coloration du polymère

Après synthèse, le polymère doit être mis en forme. Plusieurs procédés industriels existent, ils varient selon la forme que l'on veut donner au polymère. Ils ont pour points communs qu'ils utilisent tous l'effet de la pression et de la température sur le polymère :

¹¹ (Bach Campa, 2011)

¹² (Bach Campa, 2011)

Etude bibliographique

- L'injection
- L'extrusion
- L'injection-soufflage
- L'extrusion-soufflage
- Le calandrage
- Le thermoformage
- Le moulage par compression

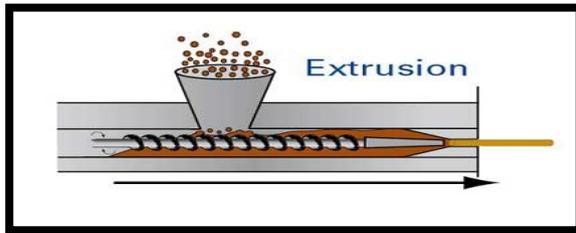


Figure I-7 : Extrusion

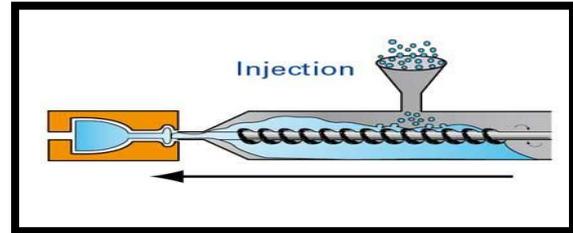


Figure I-8 : Injection

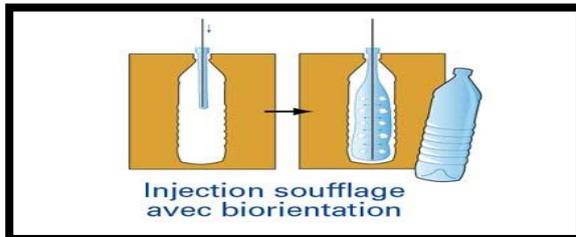


Figure I-9 : Injection-soufflage

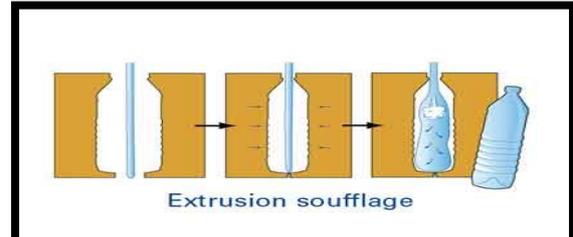


Figure I-10 : Extrusion-soufflage

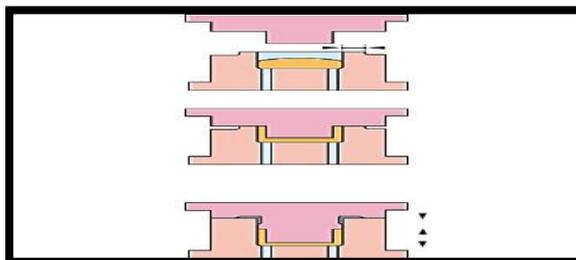


Figure I-11 : Moulage par compression

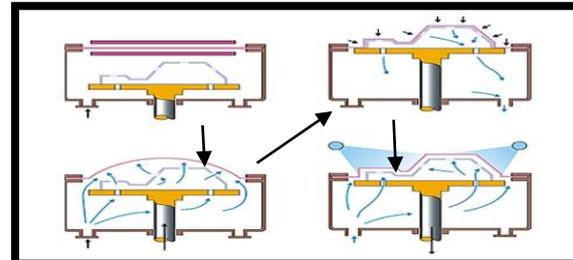


Figure I-12 : Thermoformage

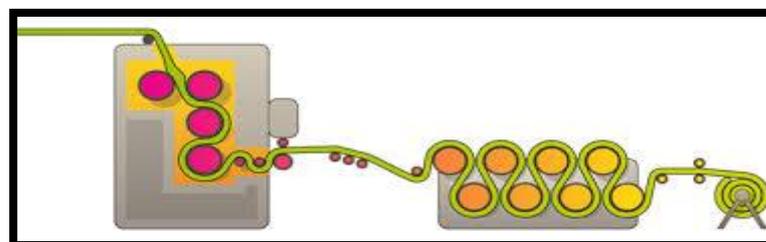


Figure I-13 : Calandrage

ii) Propriétés du PET :

Nous présentons dans le tableau ci-dessous les différentes propriétés du PET :

Etude bibliographique

Tableau I-2 : Propriétés de PET

| Propriétés | | PET amorphe | PET semi-cristallin |
|-----------------------|--|-------------|---------------------|
| Physiques | Masse volumique (g/cm ³) | 1.30 - 1.34 | 1.39 - 1.47 |
| | Absorption d'eau (24h à 23°C en %) | 21.9 | 21.9 |
| Thermiques | Température de fusion (°C) | / | 255 |
| | Température de transition vitreuse (°C) | 73 | 73 |
| | Température d'exploitation maximale (°C) | 115 | / |
| | Température d'exploitation minimale (°C) | -40 | / |
| Mécaniques | Contrainte seuil (MPa) | 56 - 80 | 60 - 75 |
| | Allongement au seuil (%) | 3 - 300 | 70 - 90 |
| | Module de traction (GPa) | 2 - 2.2 | 2.5 - 3 |
| Résistances Chimiques | Acides dilués | Très bonne | / |
| | Acides concentrés | passable | / |
| | Alcalins | Mauvaise | / |
| | Alcools | Très bonne | / |
| | Graisses – Huiles | Très bonne | / |
| | Halogènes | Très bonne | / |
| | Hydrocarbures | Très bonne | / |

iii) Usages du PET ¹³:

Le PET est le thermoplaste le plus utilisé dans l'industrie, il a des usages très variés, sa résine est convertie en trois formes basiques :

- Les fibres
- Les films
- Les plaques

I.3 Les interactions contenant plastique-contenu¹⁴ :

I.3.1 La perméation :

La perméation est le transfert de matière des gaz de l'atmosphère vers l'intérieur de l'emballage notamment l'oxygène vers l'aliment et le dioxyde de carbone vers l'emballage. Ce phénomène favorise la prolifération de bactéries dans l'aliment et peut induire aussi à une perte d'arôme et la contamination du produit. Pour éviter ce processus, il faut que le polymère ait une bonne propriété barrière.

¹³ (A. Barnes, Sinclair, & Watson, 2007)

¹⁴ (Bach Campa, 2011)

Etude bibliographique

I.3.2 La sorption :

La sorption est le transfert de matière de certains constituants de l'aliment vers l'emballage plastique et leur pénétration dans le polymère. Ce processus peut induire une perte d'arôme de l'aliment et une modification structurale du polymère qui peut influencer sur ces propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales (vieillessement du polymère).

I.3.3 La migration :

C'est le phénomène de transfert de matière des constituants de l'emballage plastique vers l'aliment. Ce phénomène peut induire une modification de la composition de l'aliment et la diffusion de composés chimiques qui peuvent avoir un effet nocif sur la santé. Ce phénomène de migration dépend de plusieurs facteurs tels que la composition du contenant plastique, la nature du contenu, les conditions de stockage, ... Notre étude a concerné le cas du PET destiné à l'emballage de l'eau minérale.

i) Lois régissant le phénomène¹⁵ :

Le phénomène de migration est régi par différentes lois de transfert de matière :

- La diffusion moléculaire explicitée par la 1^{ère} et 2^{ème} lois de Fick :

✓ 1^{ère} loi de Fick :

$$J = -D_p \nabla C \quad (1)$$

✓ 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \Delta C \quad (2)$$

- L'équilibre thermodynamique interfacial dans lequel la concentration de la substance migrante est répartie entre les deux phases (polymère-aliment) par la relation :

$$K_{P,F} = \frac{C_P \rho_P}{C_F \rho_F} \quad (3)$$

- ✓ C_F : Masse du migrant dans l'aliment rapportée à la masse de l'aliment.
- ✓ C_P : Masse du migrant dans le polymère rapportée à la masse du polymère.
- ✓ ρ_F et ρ_P : masse volumique de l'aliment et du polymère respectivement.

- Le phénomène de dispersion aléatoire de la substance diffusante dans l'aliment au-delà de la surface de contact¹⁶.

Dans notre étude, le transfert de matière se fait entre la bouteille en PET et l'eau et les hypothèses suivantes sont émises :

- 1) A $t=0$, la concentration C_{P0} du migrant est homogène dans la matrice de polymère, il n'y a pas de résistance au transfert de matière entre le polymère et l'aliment.

¹⁵ (A. Barnes, Sinclair, & Watson, 2007)

¹⁶ (Bach Campa, 2011)

Etude bibliographique

- 2) Le transfert de matière dans la phase liquide est très grand comparé au transfert de matière dans le polymère. On considère donc que la concentration dans le liquide ne dépend que du temps et non pas de la distance par rapport à l'interface polymère-eau.
- 3) L'interaction, autre que migration, entre l'emballage et l'aliment est négligeable (gonflage et absorption).
- 4) La quantité totale de migrant dans le polymère et l'aliment est supposée constante durant la migration.
- 5) La relation d'équilibre interfacial est exprimée par l'équation (3) :

$$K_{P,F} = \frac{C_P}{C_F} \frac{\rho_P}{\rho_F}$$

Cette relation est valable pour des concentrations de migrant faible ce qui est le cas dans notre étude. Elle est importante car elle intervient dans la résolution de l'équation de Fick.

- 6) Le coefficient de diffusion D_p est supposé constant car on travaille dans un domaine de concentration très faible.
- 7) Le transfert de matière a lieu dans la direction x perpendiculaire à la surface de contact.

En tenant compte des :

- ✓ Conditions initiales :

$$\begin{array}{lll} \text{A } t = 0 : & -l < x < l & C_P = C_{P,0} \\ & & C_{F,0} = 0 \\ \forall t \geq 0 : & x = \pm l & C_{P,t} = K_{P,F} \cdot C_F \end{array}$$

- ✓ Conditions aux limites :

$$\begin{array}{ll} \text{à } x = 0 : & \frac{\partial C_P}{\partial x} = 0 \\ \text{à } x = \pm l : & \mp D_p \frac{\partial C_P}{\partial x} = \frac{V_F}{A \cdot K_{P,F}} \frac{\partial C_F}{\partial t} \end{array}$$

La résolution de l'équation de Fick d'après Crank donne :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-q_n^2 \theta) \quad (4)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \frac{V_F}{V_P} \quad (5)$$

$$\theta = \frac{D_p t}{l^2} \quad (6)$$

- $m_{F,t}$: Masse du constituant qui diffuse dans l'aliment à l'instant t
- $m_{F,\infty}$: Masse du constituant qui diffuse dans l'aliment à l'équilibre
- D_p : Coefficient de diffusion dans le polymère

Etude bibliographique

- l : Demi-épaisseur du polymère ($l = e/2$)
- e : Epaisseur du polymère
- t : Temps de contact polymère-aliment
- V_F et V_P : Volumes de l'aliment et du polymère respectivement.
- q_n : Racines positives de l'équation trigonométrique :

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (7)$$

Pour les temps longs de diffusion, la solution converge rapidement et donc on peut se limiter aux premiers termes de la série dans la résolution de l'équation, c'est une bonne approximation. Par contre, dans les temps courts, il est nécessaire de calculer les 50 premiers termes pour avoir une bonne approximation¹⁷.

Une autre forme de solution est préférée dans le cas des temps courts, elle fait appel à la fonction erreur dont les valeurs sont tabulées :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = (1 + \alpha) [1 - \exp(Z^2) \operatorname{erfc}(Z)] \quad (8)$$

Avec :

$$Z = \frac{\theta^{1/2}}{\alpha} = \frac{K_{P,F}}{d_F} (D_P t)^{1/2} \quad (9)$$

Nous pouvons avoir une autre expression de la solution en tenant compte de l'hypothèse 4 (conservation de la masse totale du migrant) qui est traduite par :

$$V_F C_{F,\infty} + V_P C_{P,\infty} = V_P C_{P,0} = m_{P,0} \quad (4)$$

- C_F : Masse du migrant dans l'aliment rapportée au volume de l'aliment.
- C_P : Masse du migrant dans le polymère rapportée au volume du polymère.

En remplaçant les équations (3) et (5) dans l'équation (10), nous obtenons :

$$\frac{m_{F,\infty}}{m_{P,0}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (5)$$

Retrouvons la masse ayant migré du PET vers l'eau à un instant t : $m_{F,t}$

De l'équation (4) :

$$m_{F,t} = m_{F,\infty} \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1 + \alpha)}{1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-q_n^2 \theta) \right) \quad (6)$$

En remplaçant θ par son expression de l'équation (6), et en écrivant $m_{F,\infty}$ sous la forme :

$$m_{F,\infty} = m_{P,0} \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right) \quad (7)$$

Et sachant que :

¹⁷ (A. Barnes, Sinclair, & Watson, 2007)

Etude bibliographique

$$m_{p,0} = C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot V_p = C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot e \cdot A \quad (8)$$

Nous trouvons :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot e \left(1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-q_n^2 \frac{D_p t}{l^2}\right) \right) \quad (9)$$

Pour $\alpha \gg 1$ (le migrant est très soluble dans l'aliment) :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot e \left(1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp\left(-q_n^2 \frac{D_p t}{l^2}\right) \right) \quad (10)$$

Où
$$q_n = (2n - 1)\pi/2 \quad (11)$$

Une autre formule est utilisée pour les temps courts :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot e \cdot \alpha \left[1 - \exp\left(\frac{D_p t}{l^2 \cdot \alpha^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{D_p t}}{l \cdot \alpha}\right) \right] \quad (12)$$

Une formule simplifiée de la précédente valable pour les temps courts et pour :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} \leq 0.5 \quad (19)$$

$$K_{p,F} \leq 1 \quad (13)$$

Elle a pour expression :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot (D_p t)^{1/2} \quad (14)$$

ii) Les migrants potentiels et leur classification¹⁸ :

a Les sources de migrants potentiels dans les emballages :

Les migrants potentiels sont les composés susceptibles de migrer du contenant vers le contenu alimentaire et poser un risque. Ils peuvent provenir de différentes sources :

1. Les constituants connus et utilisés dans la synthèse du matériau d'emballage : c'est le cas des monomères et des additifs dans la fabrication du plastique.
2. Les constituants utilisés dans la mise en forme du matériau jusqu'à l'obtention de l'emballage fini.
3. Des isomères, impuretés, ou composés résultats des transformations des constituants précédents, pouvant être connus ou inconnus.

¹⁸ (A. Barnes, Sinclair, & Watson, 2007)

Etude bibliographique

4. Les composés inconnus ayant contaminé la matière première dont est fabriqué l'emballage.

Les substances imprévisibles, dites NIAS (Not Intentionally Added Substances), sont issues des deux dernières catégories, et posent pour les industriels, ainsi que pour les législateurs un réel déficit de détection, identification et contrôle.

b Les migrants potentiels dans le cas des PET :

Les monomères de synthèse :

- L'acide téréphtalique TA : (voie estérification directe)

L'acide téréphtalique TA est le monomère principalement utilisé dans la synthèse du PET, il est mondialement produit à différents taux de pureté. L'impureté la plus importante en présence est le 4-carboxybenzaldehyde, qui est un inhibiteur de poussée de chaîne.

Dans la réglementation européenne, la limite de migration spécifique au TA est de 7.5 mg/kg, cette limite a été fixée en se basant sur la dose journalière tolérée par l'être humain.

- Le diméthylterephtalate DMT : (voie interéchange)

Le diméthylterephtalate DMT est le deuxième principal monomère de la synthèse. Ce monomère est considéré sans risque quant à son utilisation dans les emballages alimentaires aussi bien dans la réglementation américaine qu'européenne.

- Le monoéthylène glycol MEG : (les 2 voies)

Le MEG est un monomère organique basique, utilisé dans la synthèse du PET. Dans la réglementation européenne, on impose une limite de migration spécifique pour ce composé avec les traces de diéthylène glycol (DEG) présentes dans le milieu de 30 mg/kg.

Les comonomères :

- L'acide isophtalique IPA :

L'IPA est un copolymère utilisé avec l'acide téréphtalique dans la synthèse du PET. Il a la particularité d'offrir au PET une structure cristalline lui conférant une meilleure transparence et une température de transition vitreuse T_g moins élevée. La limite de migration spécifique à ce composé est de 5 mg/kg dans la réglementation européenne.

- 2,6-naphthalene acide dicarboxylique NDC :

Ce comonomère est utilisé dans la synthèse du PET dans le but d'élever la température de transition vitreuse T_g , ou d'augmenter les propriétés barrières du matériau vis-à-vis de l'oxygène. Selon la réglementation européenne, sa limite de migration spécifique est de 5 mg/kg.

- 1,4-cyclohexane diméthanol CHDM :

Ce comonomère est utilisé dans la synthèse du PET pour accélérer la poussée de la chaîne et ralentir le taux de cristallisation. L'utilisation de CHDM dans la synthèse du PET est admise dans la réglementation européenne et américaine, dans des concentrations allant de 1 à 18% massique.

Etude bibliographique

- 2,2 ϕ -dihydroxyéthyl-éther-diéthylène glycol DEG :

Le DEG est utilisé comme comonomère avec le MEG dans la synthèse du PET. Ce comonomère, dont l'usage était limité à 1% massique, a bénéficié, suite à un consortium industriel en Octobre 2000, d'une autorisation d'utilisation jusqu'à un taux de 10% dans la synthèse du PET. La limite de migration spécifique à ce composé, en lui ajoutant la quantité migrante de MEG, est fixée à 30 mg/kg par la réglementation européenne.

Les additifs de synthèse :

- Catalyseur :

Le catalyseur le plus employé dans la synthèse du PET par le procédé utilisant le DMT (voie d'interéchange) est un catalyseur organique acide à base de cobalt. On utilise aussi, mais moins souvent, des catalyseurs à base de zinc, de calcium ou de manganèse.

Dans la synthèse du PET par estérification directe (procédé plus fréquent), on utilise des catalyseurs tels que l'antimoine trioxyde, le germanium et le titanium.

L'antimoine trioxyde est le seul parmi ces catalyseurs qui est régi par une réglementation stricte quant à sa migration spécifique, la réglementation européenne la fixe à 40 ppb.

- Les additifs :

✓ Les additifs de contrôle de DEG :

Des quantités très petites, de l'ordre de la ppm, de sel de métaux alcalinoterreux ou d'ammonium quaternaire, sont ajoutées au réacteur pour contrôler la quantité de DEG générée lors de la polycondensation par réaction parasite :

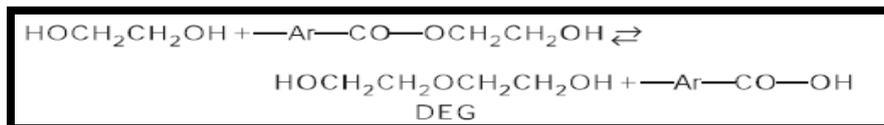


Figure I-14 : Réaction parasite de production du DEG

Cette manœuvre est autorisée aussi bien par la réglementation américaine qu'européenne.

✓ Les additifs de contrôle de la dégradation :

Les stabilisateurs tels que l'acide phosphorique et ses sels et les esters, sont utilisés dans le procédé de polycondensation pour réduire la dégradation thermique et l'apparition d'une couleur jaunâtre. L'emploi de ces derniers est aussi couvert par les réglementations européenne et américaine.

✓ Les additifs de contrôle de la couleur :

Lors de la polycondensation, le polymère est exposé à des températures très élevées, ce qui induit une dégradation thermique partielle, se traduisant par l'apparition d'une couleur jaunâtre.

Etude bibliographique

Pour contrôler la couleur du PET obtenu, de petites quantités d'acétate de cobalt sont ajoutées pour neutraliser la couleur jaune et donner au polymère la transparence désirée. Dans la réglementation européenne, la migration spécifique de ce composé est limitée à 0.05 mg/kg.

✓ Les plastifiants :

Un plastifiant rend le plastique souple et flexible. Il abaisse la T_g du matériau en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires et en remplaçant une partie des interactions polymère-polymère par des interactions polymère-diluant. Les principaux plastifiants sont les phtalates, les adiapates et les triméllitates.

iii) Les paramètres d'influence sur la migration :

Plusieurs paramètres intrinsèques au système ou relatifs aux conditions opératoires, entrent en jeu pour régir la migration des constituants du contenant vers le contenu alimentaire. Ces paramètres d'influence peuvent se résumer en 6 points :

1. La composition du matériau d'emballage.
2. La nature du contact contenant-contenu :

La nature du contact est étroitement liée à la forme du contenant qui définit le ratio surface d'emballage/masse de l'aliment en contact, ainsi qu'à l'état physique du contenu (liquide, amorphe, solide). La présence d'une couche d'emballage jouant le rôle d'une barrière protectrice d'aliment, est d'un effet très important sur la migration.

3. La nature de l'aliment :

La nature de l'aliment se traduit par deux propriétés :

- La compatibilité :

Si l'emballage n'est pas compatible avec l'aliment en question, la migration est accélérée, l'interaction entre le contenu et le contenant dans ce cas résulte en un relargage des constituants de l'emballage susceptibles de migrer.

- La solubilité :

La solubilité du matériau de l'emballage dans l'aliment dépend aussi de la nature de l'aliment, l'industrie agroalimentaire distingue, selon la nature, cinq catégories d'aliments : aqueux, acide, alcoolique, gras et sec. Selon l'affinité qu'un composé migrant a pour l'une des cinq catégories précédentes, la migration sera plus ou moins importante. Le tableau suivant montre, pour chaque nature d'aliment, les composés ayant le plus de chance de migrer

Tableau I-3 : Classification des aliments et des constituants susceptibles de migrer

| Nature de l'aliment | Nature chimique des constituants susceptibles de migrer |
|---|---|
| Aliments acides, aliments aqueux, aliments faiblement alcooliques | Sels, métaux, molécules organiques polaires |
| Aliments gras, extraits végétaux | Non polaires, substances organiques lipophiles |
| Aliments secs | Substances volatiles, molécules à faible masse molaire |

Etude bibliographique

4. La température de contact :

La migration est accélérée par les hautes températures, c'est pourquoi l'usage d'un emballage est strictement limité à un intervalle de température, devant être respecté aussi bien durant le transport, le stockage et la consommation du produit qu'il contient.

5. La durée de contact :

La durée du contact contenant-contenu peut varier largement d'un aliment à un autre, elle est de l'ordre :

- Des minutes : pour les gobelets jetables par exemple.
- Des heures : pâtisserie fraîche.
- Des jours : le lait.
- Des semaines : les fromages, le beurre.
- Des mois : les aliments secs, les produits surgelés, les boissons.

6. La mobilité des constituants dans l'emballage :

La mobilité d'un composé à l'intérieur de l'emballage dépend de la taille de ses molécules et de leurs formes, des éventuelles interactions entre ce composé et l'emballage et la résistance intrinsèque au transfert de matière que présente le matériau dont est fabriqué l'emballage.

Nous considérons les trois cas suivants :

a. Matériau d'emballage imperméable :

Ce sont les matériaux d'emballage « durs » tels que les métaux et le verre. La migration dans ce cas est limitée à l'interface de contact. Soient x, y et z trois migrants potentiels, ils ne seront mobiles qu'au niveau de l'interface emballage-aliment comme montré sur cette figure :

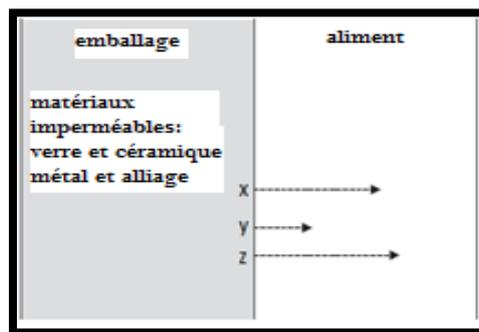


Figure I-15 : Matériau imperméable

b. Matériau d'emballage perméable :

Ce sont les matériaux d'emballage « plastiques » tels que les élastomères et les gommés. Ils offrent une résistance limitée au transfert de matière à l'interface et à l'intérieur du matériau.

Etude bibliographique

Si nous considérons trois migrants potentiels x, y et z, ils pourront migrer de n'importe quel niveau du cœur de l'emballage vers l'aliment comme l'indique l'illustration qui suit :

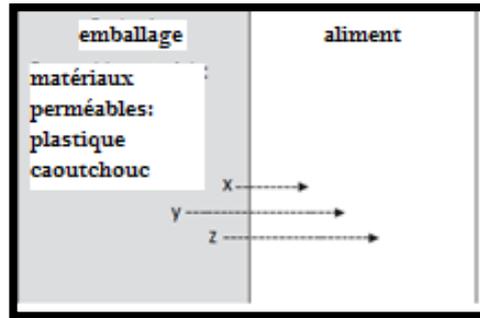


Figure I-16 : Matériau perméable

c. Matériau d'emballage poreux :

Ce sont les matériaux d'emballage constitués de fibres tel que le papier. Les molécules ayant une masse molaire assez faible traversent facilement ces matériaux. C'est le cas des composés x et y qui migrent du cœur de l'emballage vers l'aliment, et de z, qui provient du milieu extérieur, traverse le solide pour passer dans le liquide.

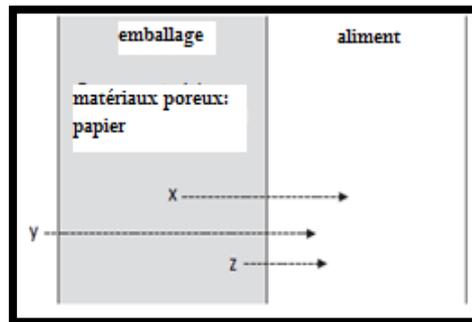


Figure I-17 : Matériau poreux

L'influence des facteurs précédemment cités peut se résumer de la manière suivante :

La migration s'accroît avec :

- L'élévation de la température
- L'accroissement de la durée de contact contenant-contenu
- L'accroissement de la quantité des migrants potentiels dans l'emballage
- L'accroissement de la surface de contact

La migration diminue avec :

- L'accroissement de la masse molaire des constituants du matériau d'emballage
- L'utilisation d'un matériau à faible diffusion
- L'emploi de couche d'emballage « barrière »
- La mise en contact indirect l'aliment avec l'emballage

Etude bibliographique

I.4 Réglementation concernant l'emballage plastique :

La spécificité du produit alimentaire d'être intégré et assimilé par l'organisme humain, a conduit très tôt le législateur à se préoccuper de la protection de la santé du consommateur.

Dans les différents pays de la communauté européenne, plus de 4.000 textes réglementaires concernant le secteur des produits alimentaires sont actuellement en vigueur¹⁹. En Algérie, tous les textes réglementaires portant sur les denrées alimentaires, reposent sur la loi N° 89-2 du 07 février 1989²⁰, portant sur les règles générales de protection du consommateur. Cette loi définit les dispositions générales, les mesures administratives et préventives ainsi que les mesures pénales relatives à la protection du consommateur.

Cette loi a été suivie du décret exécutif n° 91-04 du 19 Janvier 1991 relatif aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux. Ce décret constitue le premier texte réglementaire ayant évoqué le contrôle des caractéristiques des contenants des denrées alimentaires.

La décision la plus marquante de l'évolution réglementaire dans le domaine de l'emballage est probablement la création du Centre Algérien du Contrôle de la Qualité et de l'Emballage (CACQE), par le décret exécutif n° 89/147 modifié et complété par le décret n° 03/318 du 30 Septembre 2003²¹.

Le CACQE est un établissement public à caractère administratif sous tutelle du Ministère du Commerce, ce centre compte parmi ces départements, un département emballage dont l'une des principales tâches est d'étudier le couple contenant-contenu.

L'évolution réglementaire concernant la protection du consommateur se poursuit, en passant par le décret exécutif n°05-484 du 22 Décembre 2005 relatif à l'étiquetage et à la préservation des denrées alimentaires²², suivi de la loi n°09-03 du 25 Février 2009 relative à la protection du consommateur et à la répression de la fraude²³, pour arriver au dernier texte en date, le décret exécutif n°13-378 du 09 Novembre 2013 fixant les modalités relatives à l'information du consommateur²⁴.

Toutes les démarches précitées, tentent de placer la protection du consommateur dans un cadre réglementaire, notamment en ce qui concerne les emballages à usage alimentaire, sans pour autant présenter, une matière bien spécifique à l'étude du couple contenant-contenu.

Les efforts pour la mise en place d'une réglementation rigoureuse en matière de contrôle des contenants à usage alimentaire ont commencé très tôt au sein de la communauté européenne.

En France par exemple, l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), a créé, dès 1986, une unité de recherche sur la sécurité et la qualité des aliments emballés (SQUALE), dans un souci de préserver la sécurité des consommateurs²⁵.

A l'échelle de l'union européenne, le règlement 1935/2004 remplaçant la directive 89/109/CEE prévoit le principe d'inertie, selon lequel les matériaux ne doivent pas céder aux aliments des

¹⁹ (le centre algérien du contrôle de la qualité et de l'emballage, 2013)

²⁰ (Journal officiel de la république algérienne n°6, 1989)

²¹ (Journal officiel de la république algérienn n°59, 2003)

²² (Journal officiel de la république algérienne n°83, 2005)

²³ (Journal officielle de la république algérienne n°15, 2009)

²⁴ (Journal officiel de la république algérienne n°58, 2013)

²⁵ (L'Institut National de la Recherche Agronomique, 1998)

Etude bibliographique

constituants dans des quantités susceptibles de présenter un risque pour le consommateur ou de modifier les caractéristiques organoleptiques ou la composition de l'aliment. L'inertie des matériaux au sens réglementaire est donc surtout une inertie physico-chimique. Différents types de matériaux font l'objet d'une réglementation spécifique à l'heure actuelle, dont entre autres les matières plastiques régies par la directive communautaire 2002/72/CEE²⁶.

Cette directive présente une liste de substances autorisées pour la fabrication des emballages, des conditions et restrictions d'emploi et des critères de pureté. Elle distingue deux listes principales :

- les monomères et substances de départ : ils font l'objet d'une liste positive. Seules les substances mentionnées dans cette liste peuvent être employées dans la fabrication du polymère.
- les additifs et adjuvants : seules des matières plastiques contenant des additifs autorisés dans la directive 2002/72/CEE ou admis dans la « Brochure 1227 » du Journal Officiel peuvent être commercialisées.

Elle définit aussi les paramètres relatifs à la migration comme suit :

- QM = quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans le matériau ou objet. La quantité de la substance dans le matériau ou l'objet est déterminée par une méthode d'analyse validée.
- QM(T) = quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans le matériau ou l'objet exprimée comme le total du groupement ou de la ou des substances indiquées. La quantité de la substance dans le matériau ou l'objet devrait être déterminée par une méthode d'analyse validée.
- QMS = quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans le matériau ou l'objet fini exprimé en mg par 6 dm² de la surface en contact avec les denrées alimentaires. La quantité de la substance à la surface du matériau ou de l'objet devrait être déterminée par une méthode d'analyse validée.
- QMS(T) = quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans le matériau ou l'objet exprimée en mg du total du groupement ou de la ou des substances indiquées par 6 dm² de la surface en contact avec les denrées alimentaires. La quantité de la substance à la surface du matériau ou de l'objet devrait être déterminée par une méthode d'analyse validée.
- LMS = limite de migration spécifique dans la denrée alimentaire ou dans le simulant alimentaire, à moins qu'elle ne soit précisée différemment. La migration spécifique de la substance devrait être déterminée par une méthode d'analyse validée.
- LMS(T) = limite de migration spécifique dans la denrée alimentaire ou dans le simulant alimentaire exprimée comme le total du groupement ou de la ou des substances indiquées. La migration spécifique de la substance devrait être déterminée par une méthode d'analyse validée à la limite spécifiée.

Dans tous les cas de figure, Si aucune méthode validée n'existe, une méthode d'analyse avec des caractéristiques de performance appropriées à la limite spécifiée peut être utilisée en attendant la mise au point d'une méthode validée.

²⁶ (Journal officiel de l'Union européenne, 2002)

Etude bibliographique

La directive 2002/72/CEE fixe en outre la limite de migration globale du contenant vers les aliments. Il vient dans l'article 2 de cette directive « les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent céder leurs constituants aux denrées alimentaires dans des quantités dépassant 60 milligrammes par kilogramme de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire »

Le contrôle du respect des limites de migration est effectué dans les conditions de contact les plus sévères prévisibles dans la pratique. Ainsi, les barèmes de durée et température d'essais doivent être choisis de façon à optimiser les essais tout en respectant les conditions de contact prévisibles les plus sévères, à titre d'exemple, dans le cas des emballages en plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires à la température ambiante ou à une température inférieure pendant une période non précisée, l'essai doit être effectué à 40°C pendant une durée de dix jours. Ces conditions de durée et de température sont par convention considérées comme les plus strictes, et ce cas correspond à celui des bouteilles en PET au contact de l'eau minérale.

Comme il n'est pas toujours possible d'utiliser des aliments pour essayer des matériaux en contact avec les denrées alimentaires, on a recours à des liquides simulateurs. Ils représentent quatre types chimiques d'aliments (A : aqueux, B : acide, C : alcoolique, D : gras). Les liquides simulateurs doivent être choisis connaissant à l'avance les types d'aliments déterminés, à l'aide de la classification conventionnelle des aliments exposée dans la directive n°85/572/CEE du 19 décembre 1985 fixant la liste des liquides simulateurs à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Cette dernière a été consolidée par la directive n°97/48/CE du 29 juillet 1997²⁷, dont on retiendra la classification suivante :

Tableau I-4 : Milieu simulant et aliment simulé selon la directive n°97/48/CE

| Type d'aliment | Simulateur d'aliment | abréviation |
|--------------------------|--|--------------|
| Aliment aqueux (pH>4.5) | Eau distillée ou eau de qualité équivalente | Simulateur A |
| Aliments acides (pH≤4.5) | Acide acétique à 3% (p/v) | Simulateur B |
| Aliments alcoolisés | Ethanol à 10% volumique. (cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10% (v/v)) | Simulateur C |
| Aliment gras | Huile d'olive raffinée ou autres simulateurs d'aliments gras | Simulateur D |
| Aliment sec | Néant | Néant |

Depuis le 1^{er} avril 2011, le règlement (EU) N° 10/2011 a abrogé ces directives²⁸. Dans ce nouveau texte, le champ d'application de la législation a été élargi aux couches en matières plastiques des matériaux et objets multicouches. Cette nouvelle réglementation concrétise le statut de certaines substances et/ou constituants des matières plastiques :

- Il est précisé que les auxiliaires de polymérisation tels que les catalyseurs, les réactifs de transfert, allongement et arrêt de chaînes du polymère qui ne sont pas destinés à rester

²⁷ (Journal officiel des communautés européennes, 1997)

²⁸ (Journal officiel de l'Union européenne, 2011)

Etude bibliographique

dans le polymère final ne sont pas soumis à la procédure d'autorisation de l'Union Européenne.

- Il est spécifié que les matériaux et objets en matières plastiques peuvent contenir des substances ajoutées involontairement (SAI ou NIAS en anglais pour «*Non-Intentionally Added Substances*»). Il peut s'agir d'impuretés présentes dans les produits de départ, des produits de réaction ou de dégradation formés lors de la fabrication des matériaux ou objets en matière plastique. Ces impuretés peuvent être présentes sans être inscrites sur la liste de l'Union Européenne.

En ce qui concerne, la liste de substances approuvées et les conditions d'essai de migration pour la conformité des matériaux plastiques :

- La liste des substances autorisées est complète et constitue une liste exhaustive de monomères et additifs.
- La limite de migration globale (LMG) pour les matières plastiques en contact avec des aliments destinés aux nourrissons et enfants en bas âge ne doit pas dépasser 60 mg des constituants totaux par kg de simulant de denrée alimentaire.
- Il a été établi une limite de migration spécifique (LMS) générique de 60 mg/kg pour les substances de la liste positive pour lesquelles aucune LMS ou restriction n'a été fixée.
- Les dispositions de base nécessaires à la réalisation des essais de migration des constituants des matériaux ont été modifiées (simulants, conditions des essais, etc.).
- La conformité des matériaux et objets en matière plastique qui ne sont pas encore en contact avec des denrées alimentaires est alors démontrés à l'aide des simulants de denrées alimentaires énumérés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-5 : Milieu simulant et aliment simulé selon le règlement N° 10/2011

| Aliment | Simulant de denrée alimentaire | Abréviation |
|---|---|-------------|
| Aliments hydrophiles. | Ethanol à 10% (v/v) | Simulant A |
| Aliments à pH<4.5. | Acide acétique à 3 % (m/v) | Simulant B |
| Milieux alcooliques à 20% (v/v) au maximum en alcool. Milieux lipophiles contenant des ingrédients organiques. | Éthanol à 20 % (v/v) | Simulant C |
| Aliments alcooliques à plus de 20% (v/v) en alcool. | Éthanol à 50 % (v/v) | Simulant D1 |
| Aliments à matières grasses libres en surface. | Huile végétale (*) | Simulant D2 |
| Aliment secs. | Oxyde de poly(2,6-diphényl-p-phénylène), taille des particules 60-80 mesh, taille des pores 200 nm | Simulant E |

Etude bibliographique

- La durée de contact entre le contenant et le milieu simulant est déterminée comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableau I-6 : Durée des essais de migration selon le règlement N° 10/2011

| Durée de contact dans les pires des conditions d'emploi prévisibles | Durée d'essai |
|---|---|
| $t \leq 5 \text{ min}$ | 5 min |
| $5 \text{ min} < t \leq 0.5 \text{ h}$ | 0.5 h |
| $0.5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$ | 1 h |
| $1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$ | 2 h |
| $2 \text{ h} < t \leq 6 \text{ h}$ | 6 h |
| $6 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$ | 24 h |
| $1 \text{ j} < t \leq 3 \text{ j}$ | 3 j |
| $3 \text{ j} < t \leq 30 \text{ j}$ | 10 j |
| $> 30 \text{ j}$ | Essai à des conditions spécifiées dans un autre paragraphe du règlement |

- La température à laquelle est effectué l'essai est donnée dans le tableau suivant :

Tableau I-7 : Température des essais de migration selon le règlement N° 10/2011

| Température de contact dans les pires des conditions d'emploi prévisibles | Température d'essai |
|---|--|
| $T \leq 5^\circ\text{C}$ | 5°C |
| $5^\circ\text{C} < T \leq 20^\circ\text{C}$ | 20°C |
| $20^\circ\text{C} < T \leq 40^\circ\text{C}$ | 40°C |
| $40^\circ\text{C} < T \leq 70^\circ\text{C}$ | 70°C |
| $70^\circ\text{C} < T \leq 100^\circ\text{C}$ | 100°C ou température de reflux |
| $100^\circ\text{C} < T \leq 121^\circ\text{C}$ | 121°C pour les simulateurs D2 et E, 100°C ou température de reflux avec $3*t$ pour le reste |
| $121^\circ\text{C} < T \leq 130^\circ\text{C}$ | 130°C pour les simulateurs D2 et E, 100°C ou température de reflux avec $3*t$ pour le reste |
| $130^\circ\text{C} < T \leq 150^\circ\text{C}$ | 150°C pour les simulateurs D2 et E, 100°C ou température de reflux avec $3*t$ pour le reste |
| $150^\circ\text{C} < T \leq 175^\circ\text{C}$ | 175°C pour les simulateurs D2 et E, 100°C ou température de reflux avec $3*t$ pour le reste |
| $T > 175^\circ\text{C}$ | Régler la température sur la température réelle au niveau de l'interface avec la denrée alimentaire pour les simulateurs D2 et E 100°C ou température de reflux avec $3*t$ pour le reste |

Etude bibliographique

La réglementation américaine en ce qui concerne les interactions contenant-contenu a beaucoup évolué depuis l'an 2000, cependant, l'intérêt porté à ce sujet est né bien avant. En 1938 déjà, le comité de contrôle du « Federal Food, Drug and Cosmetic Act » est chargé de surveiller les taux d'additifs alimentaires et leurs conformités aux seuils limites admis par la réglementation. En 1958, le « Food Additives Amendment » devient officiellement l'organisme approuvant toute nouvelle substance à introduire dans la liste des additifs alimentaires. Cet organisme définit les additifs alimentaires comme étant « toute substance dont l'utilisation peut générer, directement ou indirectement, un constituant entrant dans la composition d'un aliment ou affectant ses caractéristiques »²⁹.

Suite à cette décision, les états unis ont connu la mise en place d'un processus de notification des matériaux en contact avec des aliments, nommé « the Food Contact Notification process » (FCN), ainsi qu'un processus de mise en place des réglementations relatives aux emballages alimentaires nommé « the Threshold of Regulation » (TOR).

Selon ces 2 processus, une substance est approuvée si elle répond à une multitude de conditions dont les plus importantes sont les suivantes :

- La dose journalière prise par une personne due à l'usage de cette substance doit être inférieure ou égale à 1.5 µg.
- La substance ne doit pas figurer sur la liste des substances cancérigènes.

En 1997, le « Food and Drug Administration Modernization Act » établit un nouveau processus, plus spécifiques aux emballages, et introduit ainsi une nouvelle notion, celle des « Food Contact Substances » (FCS), définis comme étant « toute substance entrant dans la fabrication, l'emballage ou le transport d'un aliment, et dont l'usage prévu ne présente aucun effet sur l'aliment ». À l'opposé de la définition établie pour les additifs alimentaires, cette dernière définition tient compte d'un grand nombre de composés, comme les monomères de synthèse des polymères qui étaient jusque-là considérés comme étant sans risque.

L'étude de la migration d'une FCS se base sur des tests de simulation réalisés dans des milieux bien spécifiques à chaque aliment, à des températures fixées relativement aux conditions réelles d'exposition, et sur des durées conformes aux temps de contact moyen entre le contenant et le contenu. Nous présentons dans le tableau suivant les simulants adoptés pour les boissons :

Tableau I-8 : Classification des boissons et types de simulant pour l'étude du contact contenant-contenu

| type | description | classification | simulant |
|---------|--|---------------------------------------|--------------------------------------|
| boisson | A : contenant jusqu'à 8% en Alcool | Alcoolique faible | Solution à 10% d'éthanol (v/v) |
| | Si le caractère acide peut mener à plus de migration que celle donné par un simulant à 10% d'éthanol | Boisson à caractère acide prédominant | Solution à 3% d'acide acétique (m/v) |
| | B : non alcoolique | aqueux | Solution à 10% d'éthanol (v/v) |
| | C : contenant plus de 8% en Alcool | Alcoolique fort | Solution à 50% d'éthanol (v/v) |

²⁹ (A. Barnes, Sinclair, & Watson, 2007)

Etude bibliographique

Les durées et les températures d'essai sont présentées dans le tableau ci-après, nous nous limiterons au cas des emballages à usage unique. Ce choix sera expliqué dans les paragraphes qui vont suivre.

Tableau I-9 : Températures et durées des essais pour des emballages à usage unique

| désignation | description | Protocole d'essai Température et durée |
|-------------|---|--|
| A | Aliments stérilisés à une température > 100°C | 120 °C/2h, 40°C/238h |
| B | Aliments stérilisés à 100°C | 100°C/2h, 40°C/238h |
| C | Aliments remplis sous haute température ou pasteurisés à une température < 66°C | 100°C/0.5h, 40°C/239.5h Ou 66°C/0.5h, 40°C/238h |
| D | Aliments remplis sous haute température ou pasteurisés à une température > 66°C | 66°C/0.5h, 40°C/239.5h |
| E | Aliments remplis et stockés à température ambiante | 40°C/240h |
| F | Aliments frigorifiés | 20°C/240h |
| G | Aliments surgelés non destinés à la chauffe | 20°C/120h |
| H | Aliments surgelés destinés à la chauffe | 100°C/2h |

Les données réglementaires précédentes nous renseignent donc sur le protocole expérimental à suivre afin de quantifier la migration d'une FCS d'un emballage vers un aliment.

Le processus de notification d'une nouvelle FCS est basé sur les données réglementaires précitées, mais aussi sur des données chimiques, toxicologiques et environnementales nécessaires pour fixer les limites de migration.

Dans notre étude, nous nous limiterons à expliquer les données chimiques et toxicologiques comprises dans le processus FCN. Ces dernières permettent d'évaluer la quantité de FCS migrant de l'emballage vers tous les types d'aliment que ce dernier est susceptible de contenir, ce qui permet de juger du risque potentiel qu'elle peut présenter. Elles permettent aussi de fixer leurs limites de migration.

- Données chimiques :

Dans un processus FCN, les emballages sont classés en deux catégories :

- Les emballages à usage unique : les bouteilles en plastiques contenant des boissons.
- Les emballages à usage répété : les tapis transporteurs d'aliment dans les usines.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons tout particulièrement au cas des emballages à usage unique, étant celui de notre étude.

Pour les calculs relatifs aux emballages à usage unique, on introduit des facteurs de consommation CF et des facteurs de distribution selon le type d'aliment ft, ainsi que les notions d'estimation de l'exposition et d'estimation de l'exposition cumulée.

CF représente le ratio de la masse totale du contenu alimentaire destiné à être emballé dans un type d'emballage donné, à la masse de tous ces aliments emballés.

Etude bibliographique

ft représente la fraction d'un aliment considéré aqueux (aq), acide (ac), alcoolique (al) ou gras (fat), en contact avec l'emballage³⁰.

Le tableau suivant donne les valeurs de CF et ft pour les PET :

Tableau I-10 : Facteurs d'emballage pour les PET

| Catégorie | Facteurs d'emballage | | | | |
|-----------|----------------------|------|------|------|------|
| | CF | faq | fac | fal | ffat |
| PET | 0.16 | 0.01 | 0.97 | 0.01 | 0.01 |

L'estimation de l'exposition (Exposure estimates) est traduite par la concentration diététique (DC) qui est le rapport entre la masse du migrant à la masse de l'aliment consommé, et la dose journalière prise (EDI).

L'estimation de l'exposition cumulée (Cumulative exposure estimates) est exprimée la DC cumulée (CDC) et l'EDI cumulée (CEDI), qui sont calculées par la sommation des estimations de l'exposition pour l'usage prévu et pour les autres usages permis.

Nous définissons en outre une moyenne pondérée de la masse migrant vers l'aliment, notée <M>, dont la valeur nous permettra d'aboutir au calcul de DC par la formule suivante :

$$DC = CF * <M> = CF * [(Maq)(faq) + (Mac)(fac) + (Mal)(fal) + (Mfat)(ffat)] \quad (15)$$

Où Maq, Mac, Mal et Mfat sont respectivement les masses de FCS migrant de l'emballage vers les milieux simulant d'aliments aqueux, acide, alcoolique et gras.

L'expression reliant DC et EDI, en considérant une consommation de 3 kg d'aliment par personne et par jour est :

$$EDI = DC * 3 \text{ kg d'aliment par personne et par jour} \quad (16)$$

- Données toxicologiques :

Le tableau suivant indique, selon l'estimation de l'exposition, les mesures à prendre pour l'étude toxicologique :

Tableau I-11 : Mesure à prendre pour l'étude toxicologique selon l'exposition

| Exposition | Recommandation |
|-----------------------------|---|
| DC ≤ 0.5 µg/kg | Pas de tests toxicologiques prévus Vérification du risque cancérigène |
| 0.5 µg/kg < CDC ≤ 50 µg/kg | Vérification du risque cancérigène / mutagène |
| 50 µg/kg < CDC ≤ 1000 µg/kg | Vérification du risque cancérigène / mutagène / neurotoxique et endocrinien |
| CDC > 1000 µg/kg | Tests spécifiques à envisager au cas par cas |

³⁰ (US Food and Drug Administration, 2014)

Etude bibliographique

La détermination des limites de migration à imposer, se fait relativement à la dose journalière tolérée (ADI), dont le calcul, selon le processus FDA est basé sur l'évaluation expérimentale des quantités limites prises sans effets observables, ainsi que sur des facteurs d'incertitude ou de sécurité comme le montrent les formules suivantes :

Dose journalière tolérée (ADI) :

- $ADI \text{ (mg/kg de masse corporelle/jour)} = \frac{NOEL \text{ (mg/kg de masse corporelle/jour)}}{UF1 * UF2 * UF3 * \dots}$
- $ADI \text{ (mg/personne/jour)} = ADI \text{ (mg/kg de masse corporelle/jour)} * 60 \text{ kg/personne}$

Facteurs d'incertitude (UF) :

- UF=10 pour l'extrapolation des résultats trouvés pour les essais sur les animaux aux humains
- UF=10 pour la variation des espèces
- UF=10 pour une exposition non chronique à la substance

Facteurs d'incertitude spécifiques FDA :

- UF=100 : pour des substances à effet réversible sur le système endocrinien
- UF=100-200 : pour les expositions toxicologiques chroniques
- UF=1000 : pour des substances à effet irréversible sur le système endocrinien
- UF=1000-2000 : pour les expositions toxicologiques subchroniques

Une fois l'ADI calculée, sa valeur est comparée à celle de la CEDI, deux cas se présentent alors :

- $ADI > CEDI$: la substance est sûre, elle peut être admise dans l'emballage. Cependant, il est impératif que la valeur trouvée pour la migration spécifique de la FCS du contenant vers le contenu alimentaire étudié soit inférieure à l'ADI pour admettre qu'aucun risque ne se présente.
- $ADI \leq CEDI$: la substance n'est pas sûre.

1.5 Conclusion de l'étude bibliographique :

Cette étude bibliographique nous a permis de définir les notions indispensables pour entamer une étude expérimentale de la migration des constituants des bouteilles en PET vers une eau minérale algérienne. Les données relatives à la synthèse et aux propriétés du PET nous ont servi à déceler les différentes interactions pouvant avoir lieu entre la bouteille en PET et l'eau minérale qu'elle contient, à comprendre la provenance des migrants potentiels, mais aussi à énumérer les facteurs d'influence sur la migration. Cette étude nous a surtout révélé l'absence d'une réglementation nationale régissant le contrôle des interactions contenant-contenu, chose qui a été faite en Europe et aux Etats Unis d'Amérique depuis plusieurs décennies. En effet, les réglementations américaine et européenne définissent parfaitement toutes les lignes directrices pour le contrôle de l'emballage destiné à contenir des denrées alimentaires, au moment où la législation algérienne se limite aux règles d'étiquetage et d'hygiène.

Chapitre 2 :
Étude expérimentale

Etude expérimentale

Dans ce chapitre nous aborderons les différentes expériences réalisées pour l'étude du phénomène de migration. Nous avons commencé par la caractérisation du PET pour définir ses paramètres géométriques qui interviendront dans la modélisation de la migration, ses propriétés thermiques, ainsi que sa composition chimique. Par ailleurs, nous avons procédé à des analyses des propriétés de l'eau minérale embouteillée. Ces analyses ont été suivies d'un essai de vieillissement photothermique accéléré, afin d'évaluer son impact sur le couple PET-Eau minérale.

Nous avons en parallèle réalisé des essais de migration globale selon le protocole expérimental HS 1001 : test de migration globale par immersion totale, dans le but de vérifier la conformité de l'emballage aux directives de la commission européenne. Des essais supplémentaires suivant ce même protocole, à différentes températures et durées de contact, nous ont permis d'établir des cinétiques de migration globale pour des bouteilles de petit et grand formats.

Pour finaliser cette étude, nous avons tenté d'identifier certains migrants potentiels par CG-FID. Nous avons pu à travers ces analyses évaluer les taux de migration spécifiques de quatre composés.

II.1 Caractérisation du PET :

II.1.1 Caractérisation géométrique de la bouteille : distribution des épaisseurs

La construction de la courbe de distribution des épaisseurs a pour but de déterminer une épaisseur caractéristique de la bouteille.

Hypothèses :

- L'épaisseur varie en fonction de la hauteur.
- A une hauteur donnée, il n'y a pas de variation de l'épaisseur, du fait de la symétrie des bouteilles.
- Les mesures de l'épaisseur sont faites le long de la bouteille à des hauteurs h_i distantes d'un Δh constant de 1cm.
- La mesure de l'épaisseur à une hauteur h_i est notée e_i .
- La distribution de l'épaisseur sera traitée comme une série statistique dont la variable est l'épaisseur qui prend comme valeur les différentes mesures prélevées.

Cette série statistique peut se caractériser par deux grands types de paramètres :

i) Paramètres de position :

Ils donnent l'ordre de grandeur des observations et sont liés à la tendance centrale de la distribution.

- Epaisseur médiane : valeur de l'épaisseur telle qu'une moitié des valeurs lui soit supérieure ou égale et l'autre moitié des valeurs lui soit inférieure ou égale. Deux cas apparaissent suivant la parité du nombre de mesure n

Etude expérimentale

n impair :
$$\text{épaisseur médiane} = e_{\frac{n+1}{2}} \quad (1)$$

n pair :
$$\text{épaisseur médiane} = \frac{1}{2}(e_{\frac{n}{2}} + e_{\frac{n+1}{2}}) \quad (2)$$

- L'épaisseur moyenne : Ce paramètre reste très sensible aux valeurs extrêmes

$$e_{\text{moy}} = \frac{\sum_{i=1}^n e_i}{n} \quad (3)$$

ii) Paramètres de dispersion :

Ils montrent la manière dont les observations fluctuent autour de la tendance centrale.

- Les épaisseurs quartiles : Ce sont les épaisseurs E_1 , E_2 , E_3 qui partagent la série statistique d'épaisseurs en quatre parties d'effectifs à peu près identiques.

$$E_2 = \text{épaisseur médiane} \quad (4)$$

$$E_1 = e_{\left(\frac{n+1}{4}\right)} \quad (5)$$

$$E_3 = e_{\left(3\frac{n+1}{4}\right)} \quad (6)$$

- l'étendue interquartile : C'est l'intervalle contenant la moitié de la population autour de la médiane.

$$\text{étendue interquartile} = E_3 - E_1 \quad (7)$$

- l'estimateur de l'écart type S_{n-1} :

$$S_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (e_i - e_{\text{moy}})^2}{n-1}} \quad (8)$$

Dans notre étude, nous opterons, en fonction des résultats obtenus, pour l'un des paramètres de position pour représenter la tendance centrale de la distribution, alors que l'estimateur de l'écart type permettra d'évaluer la dispersion autour de la valeur moyenne des épaisseurs de la bouteille.

iii) Résultats et discussion :

Dans ce qui suit sont présentées les distributions des épaisseurs dans la petite et la grande bouteille d'eau minérale, ainsi que les résultats des analyses statistiques de ces dernières. Les valeurs mesurées sont portées sur des tableaux présentés dans l'annexe 1.

Etude expérimentale

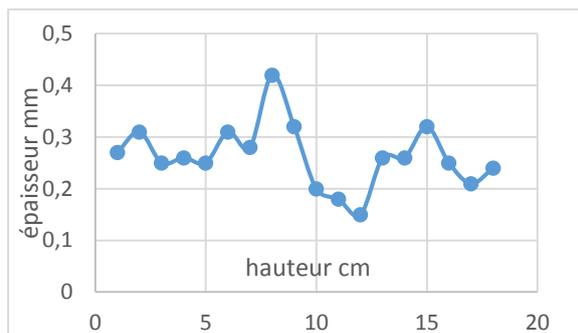


Figure II-1 : Distribution des épaisseurs le long de la petite bouteille d'eau minérale

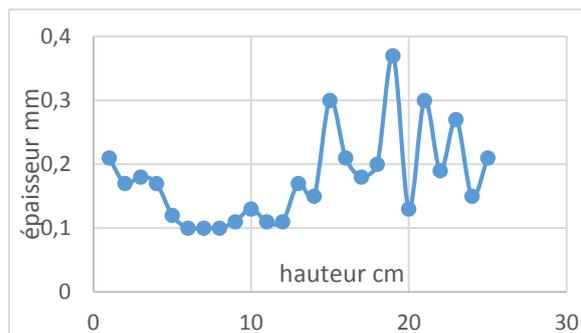


Figure II-2 : Distribution des épaisseurs le long de la grande bouteille d'eau minérale

Tableau II-1 : Analyses des séries de mesure de l'épaisseur de la petite et de la grande bouteille d'eau minérale (en mm)

| | moyenne | écart type estimé | épaisseur min | 1 ^{er} quartile | médiane | 3 ^{ème} quartile | épaisseur max | Etendue interquartile |
|------------------|---------|-------------------|---------------|--------------------------|---------|---------------------------|---------------|-----------------------|
| Petite bouteille | 0,26 | 0,06 | 0,15 | 0,24 | 0,26 | 0,30 | 0,42 | 0,06 |
| Grande bouteille | 0,18 | 0,07 | 0,10 | 0,12 | 0,17 | 0,21 | 0,37 | 0,09 |

Il est constaté aussi bien pour la petite que pour la grande bouteille que la moyenne est confondue avec la médiane, et que sa valeur s'éloigne des premier et troisième quartiles d'environ la moitié de l'étendue interquartile, ce qui prouve que les épaisseurs mesurées sont uniformément distribuées autour de cette valeur. Elle est donc bien représentative de la tendance centrale de la série d'épaisseurs mesurées. Nous retiendrons donc les valeurs caractéristiques suivantes avec leurs écarts types estimés respectifs :

Tableau II-2 : Epaisseurs caractéristiques et écarts types estimés de l'épaisseur des bouteilles d'eau minérale

| Grande bouteille | | Petite bouteille | |
|---------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
| Epaisseur caractéristique | écart type estimé | Epaisseur caractéristique | écart type estimé |
| 0,18 mm | 0,07 mm | 0,26 mm | 0,06 mm |

II.1.2 Vieillissement photothermique accéléré :

Un des soucis de l'utilisation du PET concerne l'évolution dans le temps de ses caractéristiques connaissant, en particulier, les contraintes d'usage imposées par l'environnement et le consommateur algériens (climat chaud, exposition au soleil...).

Le phénomène de vieillissement est un mécanisme complexe résultant de la combinaison d'une multitude de processus élémentaires. La simulation du vieillissement photothermique se fait en laboratoire en exposant des échantillons à des sources lumineuses telles que les lampes à vapeur

Etude expérimentale

de mercure ou d'oxydes métalliques convenablement filtrées, qui présentent un spectre de raies dont les effets sont tout à fait similaires au spectre solaire, mais aussi à des températures relativement élevées permettant d'accélérer l'effet de la température ambiante à laquelle peut être exposée la bouteille sur sa durée d'utilisation maximale.

L'eau minérale est prévue pour une consommation sur une durée allant jusqu'à une année à partir de la date de fabrication. Durant cette période, l'eau minérale s'altère par vieillissement du PET qui la contient. Simuler ce vieillissement par l'usage de sources lumineuses artificielles et d'autres contraintes physiques telle que la température fait l'objet de nombreux développements qui sont à la base de plusieurs normes, notamment la norme ISO 4892-1 qui décrit les lignes directrices permettant de simuler les conditions naturelles de vieillissement par des conditions accélérées en laboratoire¹ :

- Les échantillons doivent être exposés à une radiation aux UVA dont la puissance équivaut au moins à 70% de l'exposition maximale dans les conditions réelles.
- Un repositionnement périodique des échantillons est nécessaire afin de garantir l'uniformité de l'exposition.

La publication CIE n°85/1989 précise que la plage des UVA (315-400nm) représente, en matière de puissance, près de 6,5 % du spectre solaire total². En considérant un taux d'ensoleillement maximal atteint au sud algérien estimé à 2263 kWh/m²/an, avec près de 3900h d'ensoleillement annuel³, l'exposition réelle maximale aux UVA serait calculée comme suit :

$$\text{exposition maximale aux UVA} = \frac{\text{taux d'ensoleillement annuel maximal} \times 6.5\%}{\text{temps d'ensoleillement annuel}} \quad (9)$$

Elle est donc de l'ordre de 38 W/m².

La température de la chambre de vieillissement a été fixée à 65°C, conformément à la norme ISO 4892-2⁴. La durée du test a été choisie en se référant aux procédures décrites dans des travaux antérieures⁵. Le tableau suivant indique les paramètres du vieillissement accéléré utilisés dans notre étude. Cet essai a été réalisé au niveau du Laboratoire Construction et Environnement du département de Génie Civil à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Tableau II-3 : Conditions de vieillissement photothermique accéléré

| condition artificielle | caractéristiques | Equivalent en naturel |
|------------------------|---|---|
| Néon UVA | Plage de longueur d'onde : UVA Puissance : 20W Exposition du plastique : 50W/m ² | 130% de la puissance apportée par la plage des UVA du rayonnement solaire au sud algérien |
| étuve | Température : 65°C | Température ambiante |
| Durée du test | Durée totale : 7 jours (dont 9 heures d'exposition aux UVA) | Exposition naturelle entre 140 et 330 jours |

¹ (EN-ISO, 2001)

² (EN-ISO, 2001)

³ (Sundous Energy, 2015)

⁴ (ISO, 1994)

⁵ (Bach Campa, 2011)

Etude expérimentale

En toute rigueur, les résultats issus de ce test permettent uniquement de prévoir l'effet d'un stockage de longue durée sur le couple contenant-contenu étudié. Seule la définition d'un facteur de corrélation entre les conditions d'essais adoptées à l'échelle laboratoire et les conditions réelles d'exposition, permet de juger de la qualité des résultats de ce test.

Le facteur de corrélation ainsi que les coefficients d'accélération sont déterminés suite à la comparaison des résultats donnés par l'exposition de plusieurs échantillons aux conditions naturelles pendant la durée de stockage maximale imposée par le fabricant, aux résultats des essais simulés en laboratoire.

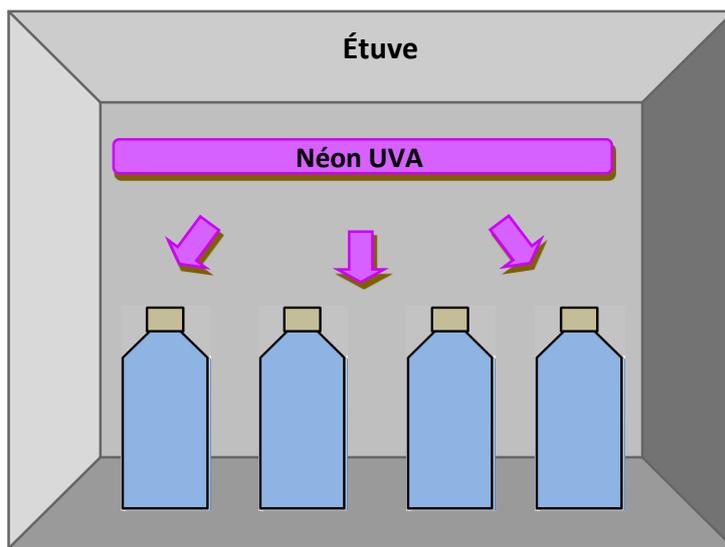


Figure II-3 : Essai de vieillissement photothermique accéléré

II.1.3 La spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier :

La spectroscopie est l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.). La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les longueurs d'onde simultanément.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque

Etude expérimentale

la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre ce qui permet de mesurer toutes les longueurs d'onde simultanément. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal ait subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle.

i) Principe :

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

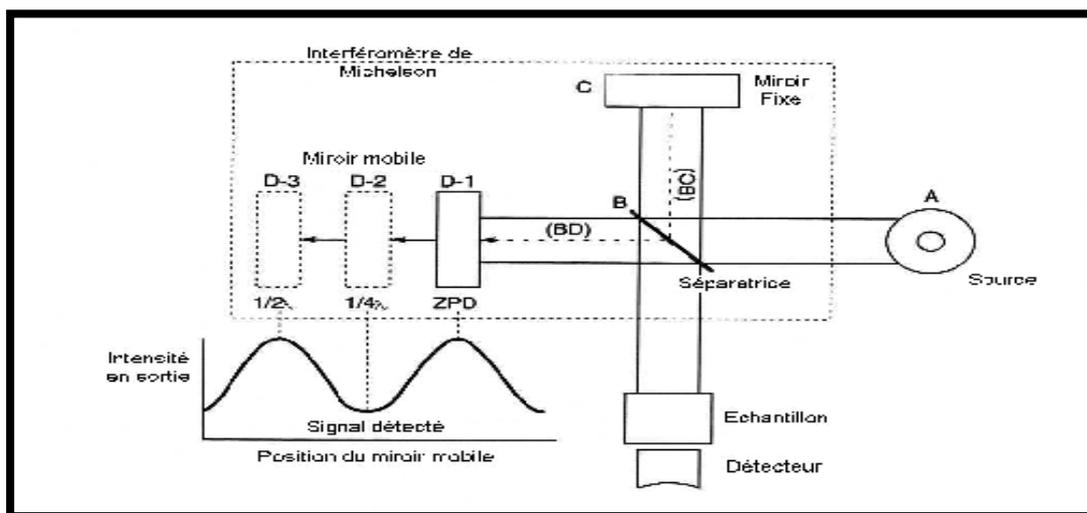


Figure II-4 : Principe de la spectrométrie infrarouge

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Etude expérimentale

ii) Informations données par le spectre infrarouge :

La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié⁶. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\nu)$ avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale et ν nombre d'onde $=1/\lambda$.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons. Pour avoir une mesure absolue de la concentration il convient d'étalonner auparavant par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et concentration.

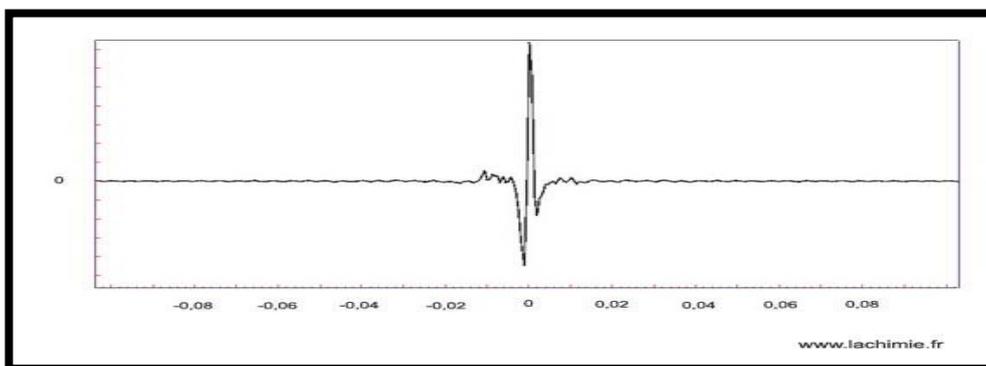


Figure II-5 : Spectre infrarouge⁷

Le diagramme suivant indique les longueurs d'ondes des bandes d'absorption des molécules organiques les plus fréquemment rencontrées.

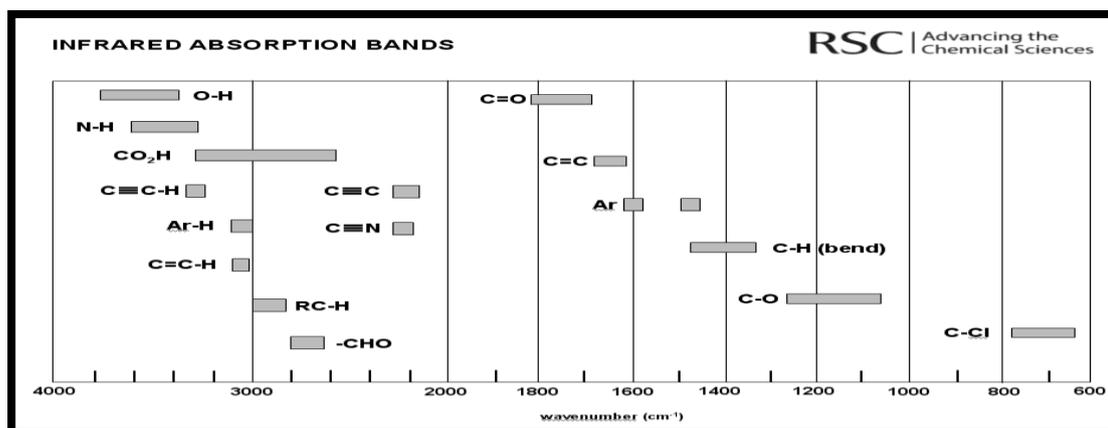


Figure II-6 : Bandes d'absorption des molécules organiques⁸

⁶ (Institut d'enseignement supérieur de la Guyane)

⁷ (lachimie, 2015)

⁸ (Royal Society of Chemistry, 2015)

Etude expérimentale

iii) Analyse du PET des bouteilles par IRTF :

a. Matériels et produits :

- Acide dichloroacétique.
- Etuve.
- Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Shimadzu modèle 8400 SPC.

b. Mode opératoire :

- 0,1 g de PET ont été dissous dans 1 mL d'acide dichloroacétique par chauffage au bain-marie. 2 à 3 gouttes de la solution obtenue ont été ensuite déposées sur une plaque en verre.
- Cette plaque a été mise à l'étuve à 100 – 105°C jusqu'à l'évaporation du solvant, le film formé a été décollé à l'aide d'un grattoir, puis séché à l'étuve à 100 – 105°C pendant 2h.
- La lecture s'est faite dans un intervalle compris entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un nombre de résolution de 1 à 4 cm^{-1} et un nombre de scan égal à 60 à 100.

Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe « résultats et discussion ».

c. Résultats et discussion :

Sur les figures qui suivent sont portés les spectres IRTF obtenus avant contact et après vieillissement photothermique accéléré, pour le PET des petites et grandes bouteilles d'eau minérale.

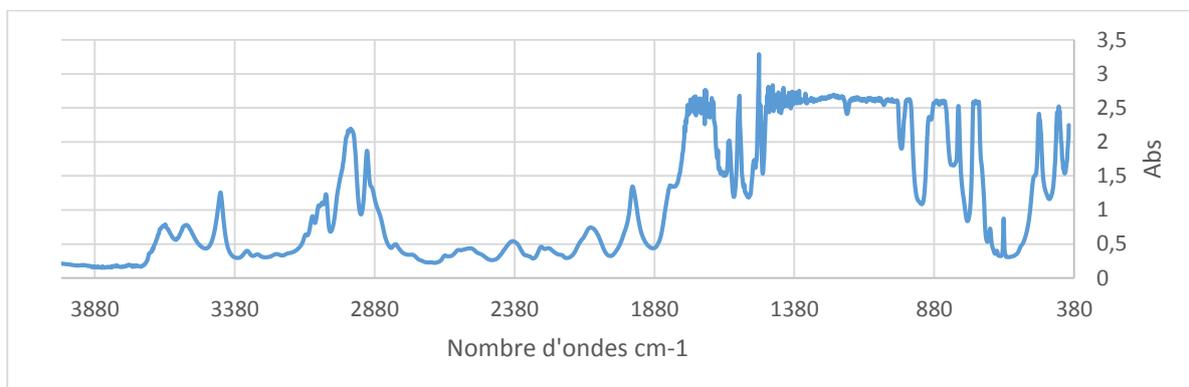


Figure II-7 : Spectre IR pour la grande bouteille d'eau minérale avant contact

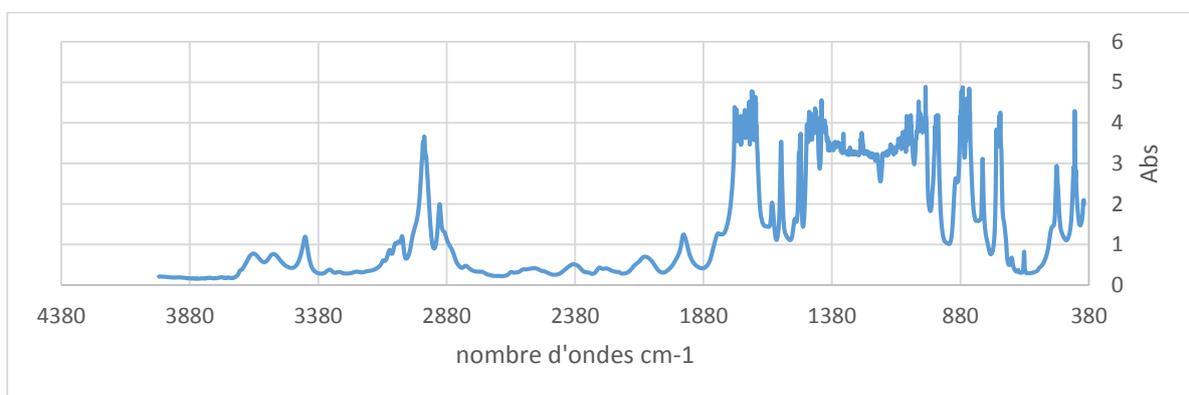


Figure II-8 : Spectre IR de la petite bouteille d'eau minérale avant contact

Etude expérimentale

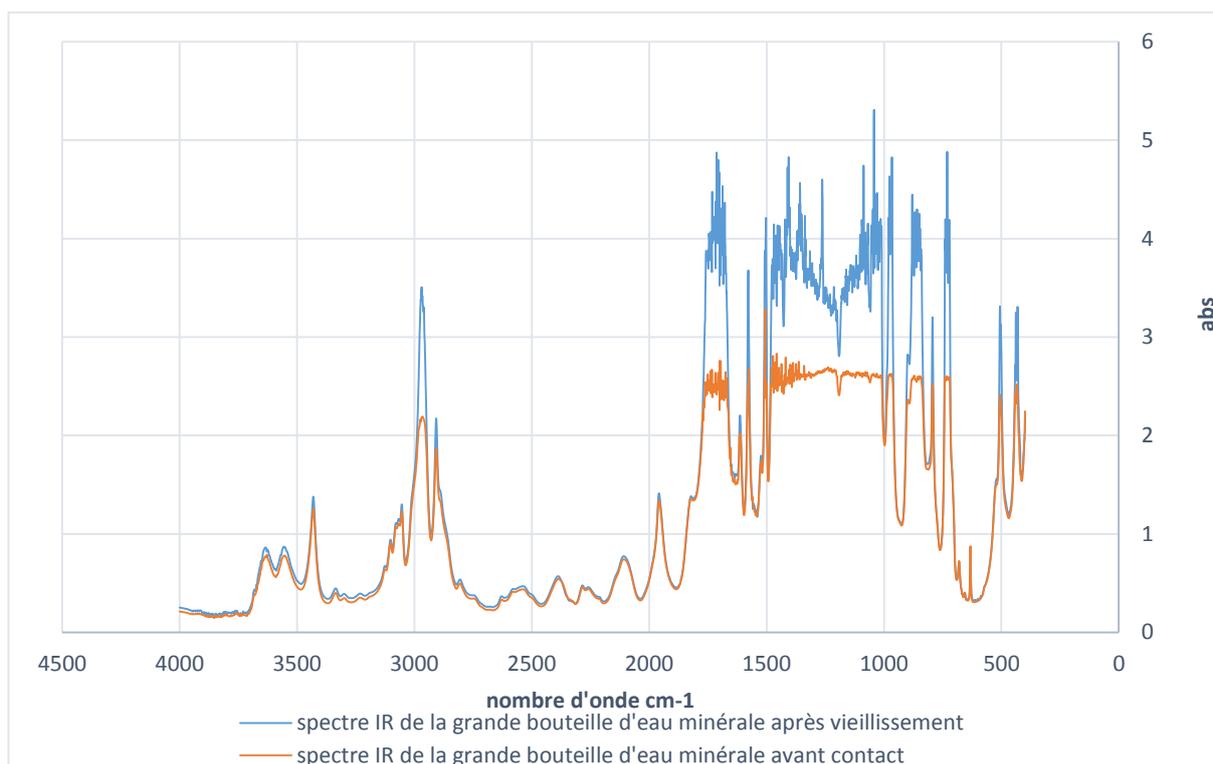


Figure II-9 : Spectre IR de la grande bouteille d'eau minérale avant et après vieillissement photothermique

Les spectres IRTF du PET des petites et grandes bouteilles sont identiques, ils montrent un pic large et à forte intensité entre 1660 et 1820 cm^{-1} dû au groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$, un autre pic moyen à 3000 cm^{-1} traduit la présence de C-H linéaire. La large bande qui se manifeste entre 600 et 1500 cm^{-1} est probablement due aux groupements $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$. Le pic moyen très fin apparaissant à $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ s'explique par la présence de cycle aromatique, plus précisément, le benzène. Ce spectre représente bien une décomposition du PET en ses groupements fonctionnels constitutifs. Les molécules présentes sous forme de traces, issues des additifs, de la migration ou autre, n'ont pas été mises en évidence par la spectroscopie infrarouge.

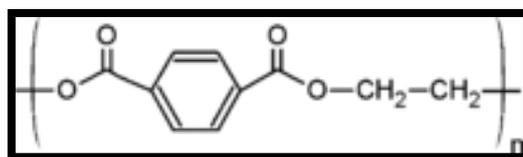


Figure II-10 : Molécule du polyéthylène téréphtalate

La comparaison des spectres IR du PET de la grande bouteille, avant contact et après vieillissement photothermique accéléré, montre une augmentation de l'absorption particulièrement dans la plage de nombres d'ondes comprise entre 700 et 1800 cm^{-1} . L'accroissement de l'intensité des pics entre 1700 et 1725 cm^{-1} s'explique par l'apparition des groupements carbonyles $\text{C}=\text{O}$ de fonction acide carboxylique, due à des réactions de dégradation du PET par décomposition thermique.

Ces réactions engendrent des scissions des macromolécules donnant des fins de chaîne vinyliques et carboxyliques. Nous pouvons d'ailleurs observer un léger accroissement du pic

Etude expérimentale

moyen apparaissant à 1600 cm^{-1} , probablement dû à la double liaison C=C. Des pics très forts se manifestant entre 600 et 1000 cm^{-1} seraient synonymes de présence de C-H alcéniques. Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité de l'absorption dans l'intervalle 1000 à 1300 cm^{-1} résulterait de la présence du C-O- de la fonction acide carboxylique.

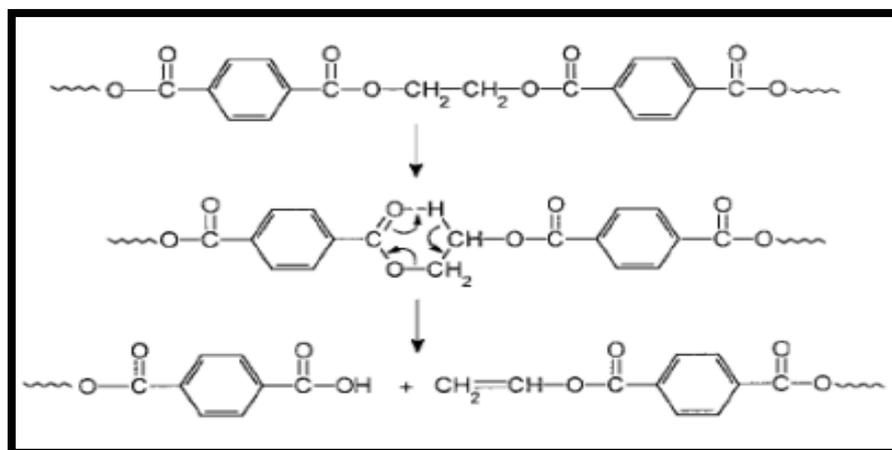


Figure II-11 : Décomposition thermique du PET

L'augmentation des intensités des pics forts apparaissant entre 1300 et 1500 cm^{-1} , et à 3000 cm^{-1} traduirait tout simplement l'apparition de -C-H, -C-H₂ et C-H₃, résultant de la scission des macromolécules.

D'autre part, l'exposition aux UV peut induire un vieillissement photochimique. Il peut s'agir de dégradation photo-oxydative, en présence d'air ayant pénétré dans le cœur du PET, ou de photolyse en l'absence d'oxygène. C'est le cas pour le PET qui absorbe dans une longueur d'onde située à l'extrême limite de l'UV solaire, soit dans la plage des UVA⁹.

La dégradation du PET par photolyse est plus visible par la DSC, car elle se manifeste en un changement du taux de cristallinité du polymère. Ceci sera vérifié dans le paragraphe qui suit.

La dégradation photo-oxydative est quant à elle un phénomène superficiel, l'épaisseur de la couche dégradée peut être limitée par la diffusion de l'O₂. Dans le spectre IR du PET après vieillissement, nous n'observons pas de changement de pics apparaissant dans les nombres d'ondes élevés à 3200 - 3400 cm^{-1} , ce qui signifie l'absence de groupements -OH provenant des réactions de dégradation thermo-oxydative ou photo-oxydative du PET.

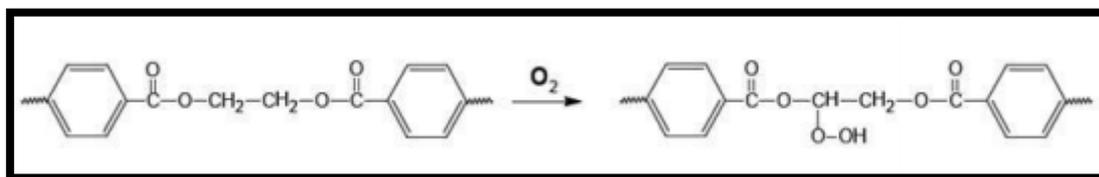


Figure II-12 : Réaction d'oxydation du PET

La limitation des réactions d'oxydation serait probablement due à l'utilisation de catalyseur à base d'antimoine, qui, selon des études préalables, diminue considérablement le nombre de réactions oxydatives.

⁹ (Mercier & Marécha, 1996)

Etude expérimentale

II.1.4 La calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (Differential Scanning Calorimetry), est une technique conçue pour déterminer les enthalpies de phénomènes thermiques tels que les changements d'état physique ou les réactions chimiques, en mesurant le flux de chaleur différentielle nécessaire pour maintenir l'échantillon de matériaux et une référence inerte à la même température. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer les températures de transition (transition vitreuse T_g , cristallisation T_c ou fusion T_f), ou pour le calcul du taux de cristallinité X_c ¹⁰.

Définissons alors ces quatre paramètres

- La température de transition vitreuse :

Les polymères ont des propriétés viscoélastiques dépendantes de la température. Il existe une température dite de transition vitreuse (T_g), tel que :

Si $T > T_g$: Le polymère est caoutchouteux

Si $T < T_g$: Le polymère est à l'état vitreux

- La température de fusion :

La température de fusion est une température de changement d'état du matériau, qui passe du caoutchouteux au liquide (visqueux en pratique).

- La température de cristallisation :

Lorsqu'un polymère est chauffé puis lentement refroidi (recuit), les chaînes tendent à se déplier, puis à s'empiler. La température à laquelle ce phénomène commence à se manifester est appelée température de cristallisation.

- La température de cristallisation froide :

La température de cristallisation froide est la température à laquelle on observe la première montée en température juste avant le pic de fusion pour des polymères dits amorphes .

- Le taux de cristallinité X_C :

Le taux de cristallinité X_C (en %) d'un polymère est le rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système.

i) Principe :

La calorimétrie différentielle à balayage est basée sur la mesure de la différence entre les flux thermiques fournis à une éprouvette pour essai et à une éprouvette de référence en fonction de la température et/ou du temps, lorsque les éprouvettes sont soumises à un programme contrôlé de températures dans une atmosphère spécifiée. On utilise généralement comme éprouvette de référence une capsule vide identique à celle qui contient l'échantillon pour l'essai.

¹⁰ (Flanders' PlasticVision)

Etude expérimentale

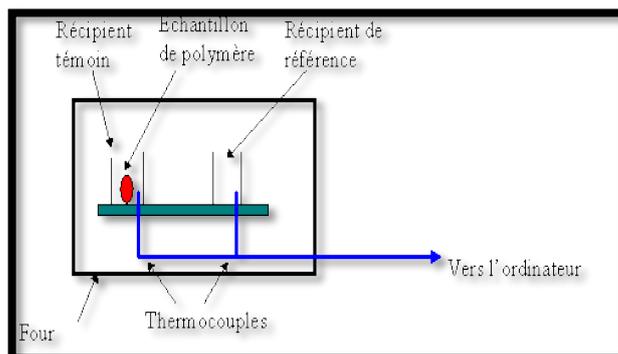


Figure II-13 : Principe de la calorimétrie différentielle à balayage

Pour la mesure de la capacité thermique massique, lorsqu'un matériau est soumis à une température en programmation linéaire, la vitesse du flux de chaleur dans l'échantillon est proportionnelle à sa capacité thermique massique instantanée. Si l'on considère cette vitesse du flux de chaleur comme une fonction de la température, et si l'on compare à celle d'un matériau standard dans les mêmes conditions, il est possible d'obtenir la capacité thermique massique en fonction de la température¹¹.

ii) Informations données par la courbe de la DSC :

A la température de transition vitreuse T_g , la capacité calorifique de l'échantillon augmente subitement, on a besoin de plus de puissance par rapport à la référence pour maintenir la vitesse de chauffe constante. Cette différence entre l'échantillon et la référence entraîne un abaissement de la courbe DSC. A la température de fusion T_f , les cristaux ont tendance à fondre à une température constante, la fusion absorbe de l'énergie à cette température (chaleur latente de fusion). La chaleur absorbée par l'échantillon est subitement beaucoup plus importante par rapport à la référence, un creux marqué (endothermique) apparaît alors sur la courbe. L'aire de ce pic permet d'obtenir l'enthalpie de fusion ΔH_f .

Au refroidissement, la cristallisation se produit en fournissant à la matière une grande quantité de chaleur.

La cristallisation (solidification) se produit à une température T_c inférieure à la température de fusion T_f : un pic exothermique apparaît. Ainsi l'aire de ce pic permet d'obtenir l'enthalpie de cristallisation ΔH_c .

Le taux de cristallinité (X_c) initial est calculé selon l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\circ} \quad (10)$$

Où ΔH_f et ΔH_c sont l'enthalpie de fusion et cristallisation du polymère étudié, respectivement et ΔH_f° correspond à l'enthalpie de fusion idéale du PET, fixée à 140 J/g.

¹¹ (Détermination des caractéristiques physiques par la méthode DSC, 2008)

Etude expérimentale

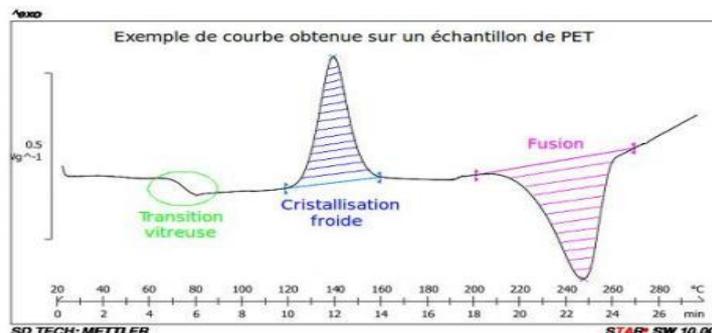


Figure II-14 : Exemple de courbe de calorimétrie différentielle à balayage¹²

iii) Analyse du PET des bouteilles par calorimétrie différentielle à balayage :

a. Matériels :

- Calorimètre différentiel à balayage de type 204 F1 Phoenix fonctionnant avec le logiciel Proteus sous MS Windows.

b. Mode opératoire :

- Des fragments de PET (environ 5-10 mg) ont été prélevés des bouteilles de 1.5 L et de 33 cL. Une première analyse a été réalisée de 25°C à 300°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min, en fixant le débit de gaz inerte de balayage (N₂) à 50 ml/min.
- Une deuxième analyse a été effectuée sur les mêmes échantillons par refroidissement à une vitesse de 10°C/min.

Les résultats obtenus à la suite de cette manipulation sont présentés dans le paragraphe suivant.

c. Résultats et discussion :

Sur les figures qui suivent sont représentées les courbes DSC obtenues avant contact et après vieillissement photothermique accéléré, pour le PET des petites et grandes bouteilles d'eau minérale.

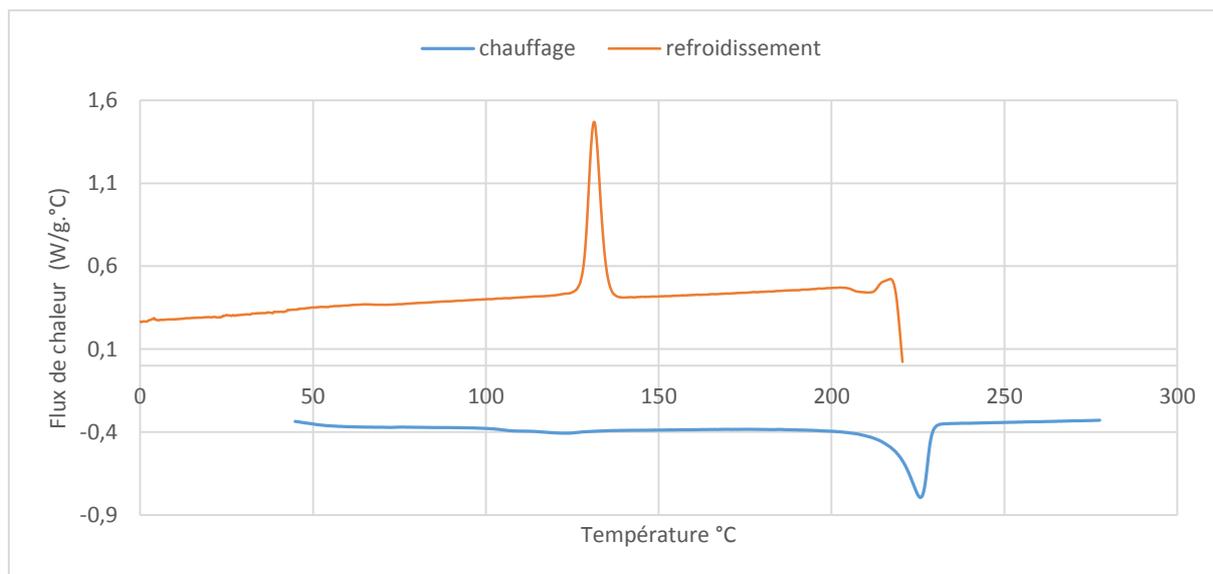


Figure II-15 : Courbe DSC du PET de la grande bouteille avant contact

¹² (Solides divisés technologies, 2015)

Etude expérimentale

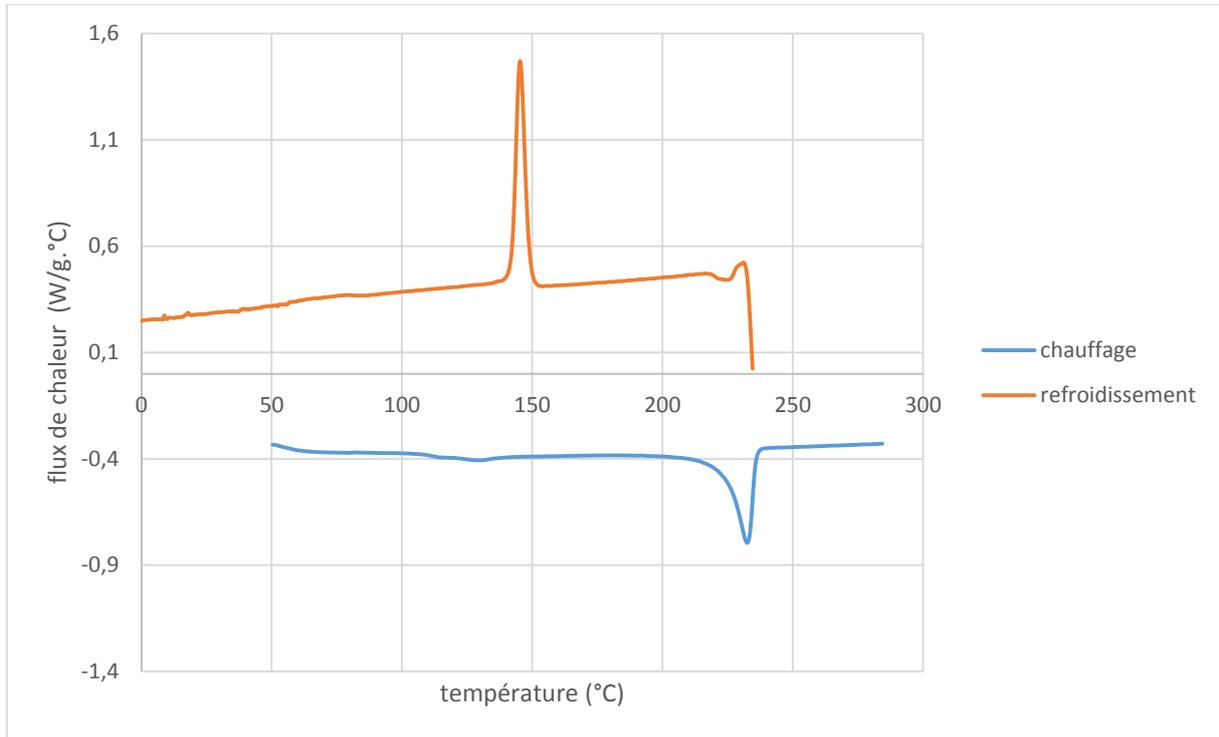


Figure II-16 : Courbe DSC du PET de la petite bouteille avant contact

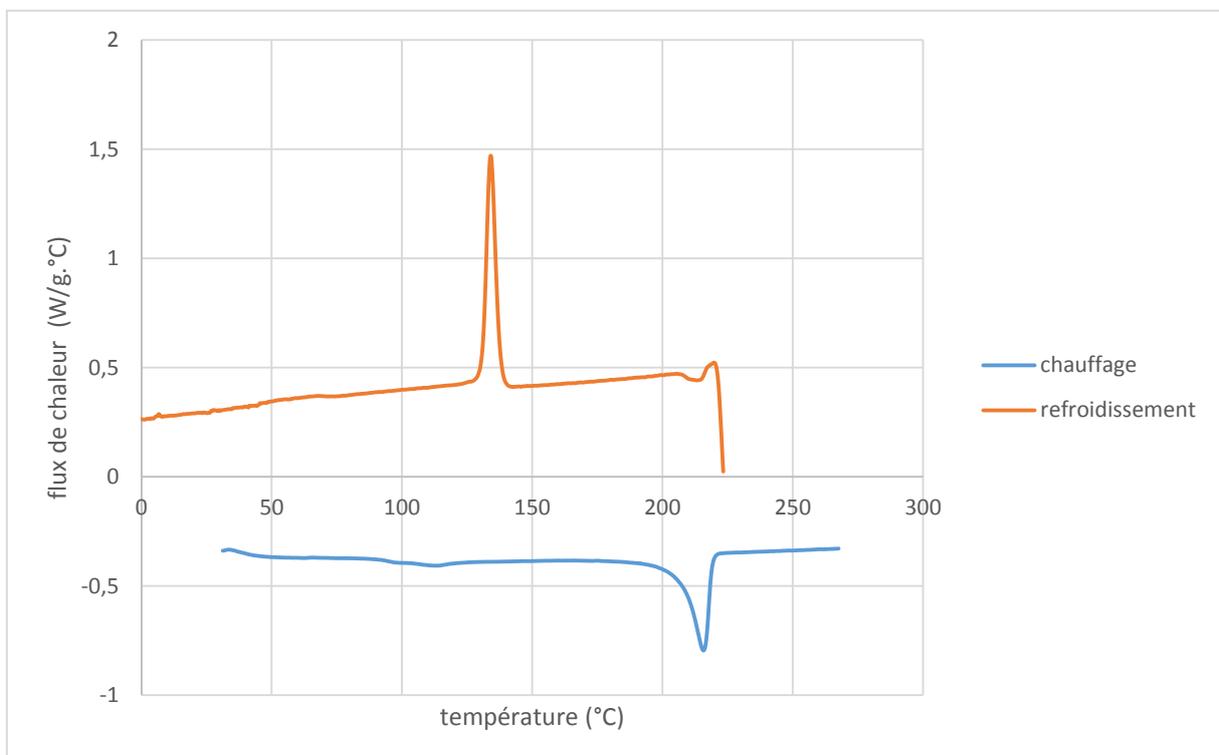


Figure II-17 : Courbes DSC du PET de la grande bouteille après vieillissement photothermique accéléré

Etude expérimentale

Les courbes DSC de la petite et grande bouteille d'eau minérale avant et après vieillissement nous ont permis de déterminer les valeurs suivantes des propriétés thermiques :

Tableau II-4 : Propriétés thermiques de la petite bouteille d'eau minérale et de la grande bouteille avant et après vieillissement

| | | T_g (°C) | T_f (°C) | T_c (°C) | ΔH_f (W/g) | ΔH_c (W/g) | t_f (min) | ΔH_f° (W/g) | X_c |
|----------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------------------------|-------|
| PET avant contact | Grande bouteille | 64 | 226 | 131 | 4.7577 | 4.6336 | 7 | 0.3333 | 37% |
| | Petite bouteille | 63 | 232 | 145 | 4.7403 | 4.6839 | 6.8 | 0.3431 | 17% |
| Après vieillissement | Grande bouteille | 44 | 216 | 134 | 4.6381 | 4.5884 | 6.6 | 0.3535 | 14% |

Les enthalpies de fusion et de cristallisation ont été calculées par intégration graphique, en utilisant la fonction « trapz » du logiciel Matlab.

Nous constatons suite à ce calcul que les deux bouteilles étudiées diffèrent par leur taux de cristallinité. Alors que la grande bouteille présente un taux de 37%, celui de la petite bouteille est seulement à 17%, une grande partie de celle-ci serait donc amorphe.

Les propriétés thermiques de la grande bouteille après vieillissement ont globalement changé. Nous constatons une variation importante du taux de cristallinité, qui passe de 37% à 14% seulement, ainsi que de la valeur de la température de transition vitreuse qui chute de 64 à 44°C. Ces changements s'expliquent principalement par l'effet de la température sur la structure du PET. En effet, en étant exposé à une température de 65°C pendant l'essai de vieillissement photothermique accéléré, le PET change de structure cristalline en passant d'un état vitreux à un état caoutchouteux dans lequel les macromolécules sont plus mobiles les unes par rapport aux autres. A la sortie de l'étuve, lorsqu'il est exposé à une température ambiante, les macromolécules se réarrangent aléatoirement induisant une baisse du taux de cristallinité, qui a pour conséquence l'augmentation de la perméabilité et de la migration à travers ce PET. La phase cristalline étant réduite, le passage d'un état où les molécules sont figées à un état où elles sont mobiles se fait plus facilement, ce qui explique la baisse de T_g .

La variation des propriétés thermiques est aussi expliquée par l'effet de l'irradiation UVA, engendrant des réactions de dégradation par photolyse participant à la chute du taux de cristallinité.

Nous déduisons de cette analyse que l'exposition des bouteilles d'eau minérale à des températures élevées et au soleil peut rendre le PET moins cristallin, ce qui augmente le risque de perméation et de migration.

Etude expérimentale

II.2 Caractérisation de l'eau minérale :

L'eau minérale naturelle est une eau qui se distingue nettement de l'eau de boisson ordinaire du fait qu'elle est caractérisée par sa teneur en certains sels minéraux, la présence d'oligo-éléments ou d'autres constituants. Dans la nature, cette eau est constante dans sa composition et stable dans son débit et sa température, compte dûment tenu des fluctuations mineures des cycles naturels¹³.

Une fois conditionnée, cette eau est mise en contact avec un emballage en PET, les différentes interactions entre l'eau et ce dernier peuvent induire des changements de goût, de couleur ou même de sa composition. Suite à ce constat, il est paru judicieux de comparer les propriétés physico-chimiques et organoleptiques d'une eau minérale embouteillée après une certaine durée de contact dans des conditions ambiantes, et après vieillissement photothermique accéléré. Nous avons effectué l'ensemble des analyses présentées ci-après au laboratoire central de la SEATA de Annaba.

II.2.1 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques étudiées consistent en des mesures de pH et de conductivité.

i) Mesure du pH de l'eau minérale :

Le pH est en relation avec la concentration en ions hydrogène H^+ présents dans l'eau. Cette présence des ions H^+ dans l'eau minérale est due à de multiples équilibres chimiques ayant lieu dans l'eau au niveau de la source. Cette mesure a pour but de vérifier l'effet du stockage sur la teneur en ions H^+ .

a. Matériel :

- pH mètre de marque Hanna Instrument

b. Résultats et discussion :

Dans le tableau suivant sont rapportées les mesures du pH de l'eau minérale après 40 jours de contact et après vieillissement photothermique accéléré.

Tableau II-5 : Effet du vieillissement sur le pH de l'eau minérale

| | A la source | Après 40 jours de contact | Après vieillissement photothermique accéléré |
|---------------------|-------------|---------------------------|--|
| Mesure du pH à 27°C | 7.4 | 7.92 | 8.17 |

L'étiquetage de la bouteille indique que son pH lors de la mise en bouteille était de 7.4 à température ambiante. Sa valeur passe à 7.92 après 40 jours de stockage dans des conditions ambiantes, et atteint une valeur de 8.17 après vieillissement photothermique accéléré. L'eau tend à devenir de plus en plus basique, ceci s'expliquerait par l'apparition de composés basiques (au sens de Lewis) issus de la dégradation photothermique des migrants potentiels provenant du PET. Des exemples typiques de ces bases sont les composés à base d'arsenic, d'antimoine,

¹³ (Codex, 1981)

Etude expérimentale

d'oxygène et de soufre. Ils agissent avec les constituants de l'eau minérale, induisant une hausse du pH.

Ce changement n'est pas sans conséquence sur la santé humaine. Alors que le pH de l'eau était initialement proche du neutre, chose qui évite la perturbation du pH intestinal légèrement acide, celui de l'eau après vieillissement est proche de la valeur limite imposé par la norme IBWA¹⁴, fixée à 8.5. La consommation répétitive et à long terme d'une telle eau conduirait à un déséquilibre acido-basique intestinal, ramenant le pH à une valeur de 7 à 8 plutôt favorable aux bactéries de putréfaction, productrices de polyamines et d'ammoniac, au détriment des bactéries de fermentation stimulant notre immunité, fabricant les vitamines B ou K et réparant nos muqueuses, qui préfèrent un terrain plus acide.

ii) Mesure de la conductivité de l'eau minérale

La conductivité électrique est une mesure de courant conduit par les ions présents dans l'eau, elle dépend de la concentration en ions, de leur nature, de la température de la solution ainsi que de sa viscosité. Le but de cette manipulation est d'observer l'effet du stockage sur la composition en ions dans l'eau minérale.

a. Matériel :

- Conductimètre LF 538

b. Résultats et discussion :

Dans le tableau suivant sont rapportées les mesures de la conductivité de l'eau minérale après 19 jours de contact et après vieillissement photothermique accéléré.

Tableau II-6 : Effet du vieillissement sur la conductivité de l'eau minérale

| | Après 19 jours de contact | Après vieillissement photothermique accéléré. |
|--|---------------------------|---|
| Mesure de la conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$) à 27°C | 314.00 | 350.00 |
| Total des solides dissous TDS (mg/L) | 157.00 | 224.00 |

Nous constatons que les valeurs de la conductivité et du TDS ont augmenté suite au vieillissement photothermique accéléré de la bouteille. Leurs valeurs restent cependant inférieures aux seuils limites fixés par la IBWA et valant 500 mg/L pour le TDS et 1000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ pour la conductivité. L'augmentation de la conductivité traduit une élévation de la teneur en ions dans l'eau. Ces derniers proviendraient forcément de migrants organiques et minéraux relargués par le PET. Ils se diffuseraient dans l'eau, en se dissociant pour donner des composés ioniques responsables de la variation de la conductivité électrique, ou sous forme de molécules organiques ou sels, contribuant à l'augmentation du TDS. Une forte concentration de solides dissous peut donner un goût fade à l'eau, indésirable à beaucoup de consommateurs.

Cette modification provoquerait probablement l'augmentation de la minéralisation de l'eau, cela sera vérifié par la mesure du TA et TAC.

¹⁴ International bottled water association

Etude expérimentale

II.2.2 Propriétés chimiques

i) Dosage du calcium par la méthode titrimétrique à L'EDTANa₂ :

La méthode titrimétrique à l'EDTA permet le dosage du calcium, cette manipulation a pour but de comparer la teneur en ce minéral dans une eau après 19 jours de contact et après vieillissement photothermique accéléré.

a. Produits :

- Solution à 2 mol/l d'hydroxyde de sodium NaOH
- Solution titrée à 10 mmol/l d'EDTANa₂
- Indicateur HSN
- Solution étalon de référence CaCO₃ à 10 mmol/l de calcium
- HCl à 4 mol/l
- Rouge de méthyle (C₁₅H₁₅N₃O₂) à 0.1%
- Solution Ammoniacal (NH₄OH) à 3 mol/l

b. Mode opératoire :

- Le dosage du calcium est réalisé selon la procédure décrite dans la norme ISO 6058/1984 présentée dans l'annexe 2.

c. Résultats et discussion :

Dans le tableau suivant sont rapportées les teneurs en calcium dans l'eau minérale après 19 jours de contact et après vieillissement photothermique accéléré.

Tableau II-7 : Effet du vieillissement sur la teneur de l'eau minérale en calcium

| | Eau minérale après 19 jours de contact | Eau minérale après vieillissement photothermique accéléré. |
|---------------------|--|--|
| Teneur en Ca (mg/L) | 24.04 | 32.04 |

L'accroissement de la concentration en ions calcium dans l'eau ne peut être dû à un phénomène de migration, car ce composé est présent sous forme de traces dans l'emballage, à une teneur maximale de 2 ppm comme impureté dans l'acide téréphtalate utilisé dans la synthèse. La seule explication possible à cette variation est le phénomène de sorption/désorption. En effet, la sorption étant favorisée par les basses températures, le calcium contenu dans l'eau, est probablement adsorbé ou absorbé par le PET à partir de l'instant de la mise en contact à température ambiante. Ceci a été démontré par des travaux antérieurs, où la composition minérale du PET a été analysée par SAA¹⁵, et serait favorisée par les forces électriques infimes de type Van Der Waals, jouant le rôle de liaisons réticulaires entre les macromolécules de PET. Ces forces sont facilement rompues, ce qui favorise l'absorption. La première mesure, réalisée après 19 jours de contact aurait donc permis d'évaluer la teneur en calcium résiduel dans l'eau après sorption. L'exposition de la bouteille par la suite à un processus de vieillissement photothermique accéléré, aurait induit, par l'effet de la température élevée, une désorption, et donc une augmentation de la teneur en calcium.

¹⁵ (Arabi & Saidi, 2013)

Etude expérimentale

ii) Mesure de la dureté totale par la méthode titrimétrique à l'EDTANa₂ :

Le titrage par complexométrie à l'aide d'une solution aqueuse d'EDTA permet le dosage du calcium et du magnésium. Le but de cette mesure est d'observer l'effet éventuel du stockage sur la dureté de l'eau minérale.

a. Produits :

- Solution tampon K10,
- Solution titrée à 10 mmol/l d'EDTANa₂,
- Indicateur Mordant noir 11,
- Calcium, solution étalon de référence CaCO₃ à 10 mmol/l
- HCl à 4 mol/l
- Rouge de méthyle (C₁₅H₁₅N₃O₂) à 0.1%
- Solution Ammoniacal (NH₄OH) à 3 mol/l

b. Mode opératoire :

- Ce dosage est effectué conformément à la procédure décrite dans la norme ISO 6059/1984 présentée dans l'annexe 2.

c. Résultats et discussion :

Dans le tableau suivant sont rapportées les mesures de la dureté totale dans l'eau minérale après 19 jours de contact et après vieillissement photothermique accéléré.

Tableau II-8 : Effet du vieillissement sur la dureté de l'eau minérale

| | Eau minérale après 19 jours de contact | Eau minérale après vieillissement photothermique accéléré. |
|----------------------|--|--|
| Dureté totale (mg/L) | 86 | 90 |

Ce résultat concorde bien avec le précédent, l'accroissement de la teneur en calcium dans l'eau suite à sa désorption du PET, mène forcément à l'augmentation de la dureté. Nous pouvons déduire de ces deux mesures que la composition minérale de l'eau en contact avec le PET peut varier en fonction du temps, mais surtout de la température donnant lieu à des phénomènes de sorption/désorption.

iii) Mesure du titre alcalimétrique TA et du titre alcalimétrique complet TAC par la méthode titrimétrique :

La détermination du TA permet de mesurer la teneur de l'eau en ions hydroxydes et en carbonates alors que le TAC permet d'évaluer la teneur de l'eau en les espèces révélées par le TA, mais aussi en hydrogénocarbonates. Le but de ce dosage est d'évaluer l'effet du stockage sur la composition en hydrogénocarbonates, en carbonates, et en hydroxydes donnant à l'eau son caractère basique.

a. Produits :

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à N/50

Etude expérimentale

- Vert de bromocrésol ($C_{21}H_{14}BrO_5S$)
- Phénolphthaléine ($C_{20}H_{14}O_4$) à 0.5%
- Acide sulfurique H_2SO_4 à N/50

b. Mode opératoire :

- Les mesures du TA et du TAC sont réalisées conformément à la procédure décrite dans l'American Water Works Association Awwa - manuel 12 - 5ème Edition dont les détails sont présentés dans l'annexe 2.

c. Résultats et discussion :

Dans le tableau suivant sont rapportées les mesures du TA et TAC dans l'eau minérale après 19 jours de contact et après vieillissement photothermique accéléré.

Tableau II-9 : Effet du vieillissement sur le TA et TAC de l'eau minérale

| | Eau minérale après 19 jours de contact | Eau minérale après vieillissement photothermique accéléré. |
|-------------------------------|--|--|
| TA (mg/l) | 0 | 0 |
| TAC (°f) | 7.035 | 8.652 |
| Teneur en bicarbonates (mg/l) | 85.82 | 105.55 |

Nous constatons que l'alcalinité complète de l'eau a augmenté. Ceci concorde bien avec l'augmentation du pH, et peut s'expliquer par la dissociation dans l'eau des composés provenant de la migration des constituants du PET vers l'eau, favorisée par la température élevée. Le TA étant nul, ce qui est le cas pour la plupart des eaux dont le pH est inférieur à 8.3, l'alcalinité de l'eau est expliquée par la présence des ions d'hydrogénocarbonates seulement.

Cette augmentation est aussi synonyme d'un risque de surminéralisation de l'eau. La consommation excessive d'une eau trop riche peut avoir des conséquences sérieuses sur la santé, dues à l'accumulation de ces minéraux dans l'organisme, dont seul 1% sont assimilables. Les émonctoires (foie, et reins notamment) vont être excessivement sollicités pour les éliminer, les détournant ainsi de leurs tâches habituelles, et pouvant entraîner une fatigue chronique.

II.2.3 Propriétés organoleptiques

i) Mesure de la couleur par spectrophotométrie :

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qualitative et quantitative, de substances absorbant un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm. Pour cette analyse, nous nous limitons à la mesure de la couleur, afin d'évaluer l'effet du stockage sur cette dernière.

a. Matériels :

- La couleur est mesurée par un spectrophotomètre de marque HACH.

b. Résultats et discussion :

Dans le tableau suivant sont rapportées les mesures de la couleur dans l'eau minérale après 19 jours de contact et après vieillissement photothermique accéléré.

Etude expérimentale

Tableau II-10 : Effet du vieillissement sur la couleur de l'eau

| | Eau minérale après 19 jours de contact | Eau minérale après vieillissement photothermique accéléré. |
|---------------|--|--|
| Transmittance | 100% | 100% |

Le vieillissement photothermique accéléré n'induit aucun changement de la couleur de l'eau. Ceci prouverait que, même si des phénomènes de migration ou de sorption ont eu lieu, il n'y a pas eu apparition ou disparition de composés colorés. Nous pouvons déduire que dans le cas de l'eau minérale, la colorimétrie n'est pas utile pour détecter les phénomènes de migration ou de sorption.

II.3 Etude de la migration

Les essais de migration ont été conçus pour vérifier les seuils de migration dans les aliments des substances utilisées dans la synthèse du PET. Nous distinguons :

- Le test de migration globale, qui consiste à évaluer la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migré, en mg/kg de denrée alimentaire ou en mg/dm² de matériau.
- Le test de migration spécifique, qui vise à déceler la nature et la quantité de certaines substances ayant migré de l'emballage vers l'aliment ou le milieu simulant.

Les règles de base de ces essais conventionnels, sont visées par la réglementation européenne (règlement (UE) n° 10/2011) et américaine (FDA guidance). Ces règles de base englobent les types de simulants, les températures et les durées des essais, selon la nature du couple contenant-contenu étudié. Cependant, le protocole expérimental n'est rigoureusement décrit que par des normes, assez similaires, établies par les organismes de normalisation aux niveaux des différents pays.

II.3.1 Etude de la migration globale :

i) Considérations réglementaires :

Les essais de migration globale sont réalisés dans les conditions d'essai normalisées du règlement (UE) n° 10/2011. Celles relatives à notre étude sont exposées ci-après¹⁶ :

Tableau II-11 : Conditions des essais de migration globale appliquées aux boissons

| Numéro de l'essai | Durée de contact en jours [j] à la température de contact [°C] | Conditions de contact prévues |
|-------------------|--|--|
| MG2 | 10 j à 40 °C | Tout entreposage de longue durée à température ambiante ou à une température inférieure, pouvant subir un chauffage jusqu'à 70 °C pendant 2 heures au maximum ou jusqu'à 100 °C pendant 15 minutes au maximum. |

¹⁶ (Journal officiel de l'Union européenne, 2011)

Etude expérimentale

Ces mêmes conditions sont imposées par la réglementation américaine FDA.

Les simulants utilisés en fonction du type d'aliment sont ceux indiqués dans le paragraphe « Réglementation concernant l'emballage plastique » présenté dans le chapitre 1.

L'étude de la migration globale peut se faire par trois méthodes :

- La méthode de remplissage
- La méthode de la cellule
- La méthode de l'immersion totale

Selon la réglementation FDA, le choix entre ces trois méthodes se fait suivant la nature du couple contenant-contenu. La méthode de remplissage est préférée lorsqu'il s'agit de l'étude d'un contenant d'un type d'aliment bien spécifique, c'est le cas des bouteilles de boisson. Néanmoins, si l'emballage est à usage plus général, ou si l'aire de contact entre l'emballage et l'aliment n'est pas en mesure de produire une quantité suffisamment importante pour être extraite et caractérisée, la méthode de la cellule de Snyder et Breder est plus appropriée. Il faut cependant savoir que cette dernière n'est pas universellement d'usage, c'est pourquoi la réglementation FDA exige de la remplacer par la méthode d'immersion totale, et que le dispositif mis en place pour l'étude réponde à deux conditions remplies par la cellule de Snyder et Breder, ces deux conditions sont :

1. L'utilisation de plaque de polymère d'épaisseur et de surface connues, immergées dans le simulant. Ces plaques doivent être séparées par un séparateur inerte de sorte à laisser le simulant circuler librement entre elles. Nous distinguons alors deux cas de figure :
 - a. Si l'épaisseur de la plaque est > 5 mm, et que plus de 25% des FCS contenues dans la plaque auront migré à la fin de l'essai, nous considérons que la migration a lieu indépendamment de ces deux faces, et que la concentration des constituants au niveau du plan médian n'est pas affectée. La surface à laquelle nous rapportons la quantité ayant migré est égale dans ce cas à l'aire des deux faces.
 - b. si l'une des conditions précédentes n'est pas satisfaite, la migration est rapportée à une seule face.
2. La minimisation de l'aire interfaciale libre au-dessus du simulant si les migrants sont volatils¹⁷.

Dans le cas des bouteilles en PET destinées aux boissons, nous avons opté pour la méthode de l'immersion totale, pour s'assurer d'avoir une quantité assez importante pour la caractérisation des migrants. Le protocole expérimental relatif à cette méthode est décrit aussi bien par la norme française NF EN 1186-3 que par le protocole expérimental HS-1001 proposé par le département de protection environnementale du gouvernement de Hong Kong. Nous nous intéresserons tout particulièrement à ce dernier.

¹⁷ (US Food and Drug Administration, 2014)

Etude expérimentale

ii) Protocole expérimental :

a. Matériels et produits :

Tableau II-12 : Matériels et produits nécessaire à l'essai de migration globale

| | |
|--------------------------------------|--|
| Préparation des éprouvettes | <ul style="list-style-type: none">• Bouteilles en PET à découper en éprouvettes carrées de 25mmx25mm• Matériel de découpage• Moules de découpage en verre 25mmx100mm |
| Prototype d'immersion | <ul style="list-style-type: none">• Flacons d'immersion cylindriques en verre résistant à des températures supérieures à 70°C, de 35 mm de diamètre et de 120 mm de longueur.• Bouchons en caoutchouc de 34 mm de diamètre, résistants à des températures assez hautes dépassant les 70°C• Supports en acier inoxydable AISI 304 résistant à toutes les concentrations d'acide acétique jusqu'à 80 °C¹⁸ et parfaitement inerte vis-à-vis de l'éthanol¹⁹. |
| Matériels d'évaporation et de mesure | <ul style="list-style-type: none">• Fiole-Pipette-Cristallisoirs-Eprouvettes-Etuves-Balance analytique de marque Kern ayant une précision de 0.1 mg-Verre de montre |
| Produits | <ul style="list-style-type: none">• L'éthanol (à ≥ 99.8% de pureté)-L'eau distillée-L'acétone |

b. Mode opératoire :

Le test de migration globale est réalisé conformément au protocole expérimental HS 1001²⁰, au niveau du Laboratoire de Construction et Environnement du département de Génie Civil à l'Ecole Nationale Polytechnique :

- L'échantillon utilisé doit être propre et exempt de contamination de surface, il a été nettoyé avec un chiffon non pelucheux et en aucun cas lavé à l'eau ou à l'aide d'un solvant.
- Le rapport surface/volume pour le test d'immersion totale est de 1 dm² pour 100 ml de simulant et l'aire de l'éprouvette est de 1 dm².
- Les supports en acier inoxydable ont été nettoyés à l'acétone pour éliminer les traces de graisse. Ce lavage chimique a duré 10 minutes, les supports ont ensuite été séchés à l'air libre.
- Les éprouvettes ont été découpées en 4 morceaux de 25 mm x 100 mm à l'aide du moule de découpage, puis en carrés de 25mm x 25mm chacun. Chaque groupe de 16 carrés a été placé en brochettes le long du support en acier, en évitant le contact entre les éprouvettes.
- Nous avons rempli les tubes d'immersion de 100 mL de solution d'éthanol à 10% en v/v, ainsi que les trois tubes témoins à un volume de 120 mL.
- Nous avons immergé ensuite les brochettes dans les tubes d'immersion, en s'assurant que les échantillons sont bien entourés de simulant, et que les tubes sont bien fermés.

¹⁸ (Cunat)

¹⁹ (ASCO, 2011)

²⁰ (Environmental protection department of the government of the Hong Kong special administrative region, 2000)

Etude expérimentale

- Nous avons marqué le niveau du simulant dans les tubes, et collé des étiquettes d'identification.
- L'étuve thermostatée a été réglée à la température du test.
- Nous avons ensuite placé les tubes d'immersion dans l'étuve, et noter l'heure.
- Après l'écoulement du temps du test, le tube d'immersion ont été retirés de l'étuve en s'assurant que la baisse de niveau est de moins de 10 mL dans ces tubes et de 12 mL pour les tubes témoins.
- Le volume récupéré de chaque tube est transvasé dans un cristallisoir pour subir un cycle d'expérimentation : Chauffage à l'étuve à 105°C puis refroidissement dans le dessiccateur et enfin pesage jusqu'à stabilisation de la masse ($\Delta m \leq 0.5$ mg).
- Nous avons placé les cristallisoirs dans l'étuve à 105°C. cette température a été choisie en se référant au diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange eau-éthanol. La solution d'éthanol utilisée est à 10% volumique soit 3.3% molaire. A pression atmosphérique, cette solution passe à l'état vapeur à partir de 372.5 K. la température a été fixée à 105°C pour s'assurer que tout le volume de la solution va s'évaporer.
- Après évaporation et d'une manière répétitive, les cristallisoirs sont passés par des étapes de chauffage à l'étuve à 105°C puis refroidissement dans le dessiccateur et pesage jusqu'à stabilisation de la masse ($\Delta m \leq 0.5$ mg).
- La migration globale MG a été calculée comme suit :

$$MG = 1000 (m_a - m_b)/A \quad (11)$$

- ✓ MG est la migration globale en mg/dm².
- ✓ m_a est la masse du résidu issu du test de migration globale avec immersion du PET, en g.
- ✓ m_b est la masse du résidu issu du simulant à blanc.
- ✓ A est la surface du PET immergé dans le simulant, censée être en contact avec la boisson.

Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe « résultats et discussion ».



Figure II-18 : Essai de migration globale



Figure II-19 : Etuvage à 40°C

Etude expérimentale

c. Planification des expériences

- **Plan factoriel :**

Les essais de migration globale sont menés selon un plan factoriel complet à trois paramètres et deux niveaux comme indiqués dans le tableau suivant :

Tableau II-13 : Plan d'expérience

| | Epaisseur | Temps de l'essai (h) | Température (°C) |
|---------------------------------------|-----------|----------------------|------------------|
| Plan factoriel complet 2 ³ | esup | 6 | 70 |
| | einf | 6 | 70 |
| | esup | 240 | 70 |
| | einf | 240 | 70 |
| | esup | 6 | 9 |
| | einf | 6 | 9 |
| | esup | 240 | 9 |
| | einf | 240 | 9 |
| Essais de validation | einf | 72 | 40 |
| | einf | 72 | 40 |
| | einf | 72 | 40 |

Les trois paramètres sont l'épaisseur de la bouteille, le temps de contact et la température de l'essai.

L'épaisseur des bouteilles varie entre deux valeurs, esup et einf correspondant aux deux formats généralement commercialisés sur le marché, 0.33L et 1.5L. Ces épaisseurs sont celles préalablement déterminées dans la caractérisation géométrique des bouteilles.

Le temps de l'essai varie entre un temps minimum de 6h, qui correspond au temps le plus court donnant un résultat quantifiable dans les travaux précédents, et un temps maximum de dix jours, qui correspond au temps exigé par la réglementation tenant compte du temps de contact réel dans le cas des boissons.

La température varie entre une valeur minimale de 9°C, correspondant à la température de conservation au réfrigérateur, et une température maximale de 70°C, correspondant à la simulation en accéléré, de la température extrême pouvant être atteinte au sud du pays par un jour d'été.

Pour valider le modèle résultant du plan factoriel, trois essais supplémentaires ont été mis au point à 40°C pendant trois jours. L'essai à cette même température, pendant un temps de dix jours correspondra à l'application des conditions réglementaires de l'essai de migration globale dans le cas des eaux minérales embouteillées dans du PET.

Les résultats de ces expériences, qui sont présentés dans le chapitre « modélisation », permettront d'élaborer un modèle formel de la migration globale basé sur l'expérimentation.

Etude expérimentale

- **Cinétique :**

Afin d'élaborer un modèle fondamental, basé sur les équations de diffusion, d'autres essais ont été menés pour des temps de trois et cinq jours, afin de suivre la cinétique de migration à différentes températures pour les deux épaisseurs esup et einf.

Tableau II-14 : Essais supplémentaires pour l'étude cinétique

| Epaisseur | Temps de l'essai (h) | Température (°C) |
|-----------|----------------------|------------------|
| esup | 72 | 70 |
| einf | 72 | 70 |
| esup | 120 | 70 |
| einf | 120 | 70 |
| esup | 72 | 9 |
| einf | 72 | 9 |
| esup | 120 | 9 |
| einf | 120 | 9 |
| esup | 6 | 40 |
| einf | 6 | 40 |
| esup | 72 | 40 |
| einf | 72 | 40 |
| esup | 120 | 40 |
| einf | 120 | 40 |

Les résultats de l'étude cinétique sont exposés dans le chapitre « modélisation », dans le but d'élaborer un modèle fondamental décrivant la migration globale.

d. Résultats et discussion :

Les valeurs de la migration globale pour les différents essais réalisés sont présentées dans le tableau suivant. Les détails des mesures expérimentales sont rapportés dans l'annexe 1.

Tableau II-15 : Valeurs de la migration globale (mg/dm²)

| température | épaisseur | 0 h | 6 h | 72 h | 120 h | 240 h |
|-------------|-----------|-----|-----|------|-------|-------|
| 9°C | einf | 0 | 0,1 | - | - | 0,3 |
| | esup | 0 | 0 | - | - | 1,4 |
| 40°C | einf | 0 | 0 | 0,7 | 3,8 | 3,6 |
| | esup | 0 | 0,7 | 2 | 2,1 | 2,5 |
| 70°C | einf | 0 | 0,9 | 1,7 | 7,8 | 7,9 |
| | esup | 0 | 0,7 | 2,1 | 4,5 | 6,6 |

Ces résultats ont été retrouvés en tenant compte de la masse du résidu dans le témoin. Cette dernière a été calculée en réalisant trois essais répétitifs comme indiqué sur le tableau suivant :

Tableau II-16 : Masse du résidu dans le témoin

| essai | 1 | 2 | 3 | moyenne |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|---------|
| Masse du résidu (mg/dm ²) | 0.7 | 0.4 | 0.6 | 0.6 |

Etude expérimentale

Dans cette partie, nous nous limiterons à la discussion qualitative des résultats, la discussion quantitative se fera dans la partie modélisation.

L'essai à 40°C, pendant dix jours, correspond à la norme de contrôle de la migration globale dans l'eau minérale. Cet essai donne pour les petites bouteilles une valeur de 2.5 mg/dm², et pour les grandes bouteilles une valeur de 3.6 mg/dm². En considérant un ratio de 6 dm² par kg d'aliment, ces résultats rapportés à 1 kg d'aliment donnent 15 mg/kg pour les petites bouteilles et 21.6 mg/kg pour les grandes. La valeur maximale de migration globale constatée suite à cet essai est donc à 36% le seuil limite fixé à 60 mg/kg par la réglementation. Cette eau minérale, conditionnée dans les petites et grandes bouteilles en PET, ne présente pas de risques liés à la migration globale des constituants de l'emballage. Certaines études plus spécifiques sont cependant nécessaires pour vérifier qu'aucun migrant potentiel ne migre à une valeur supérieure à la limite.

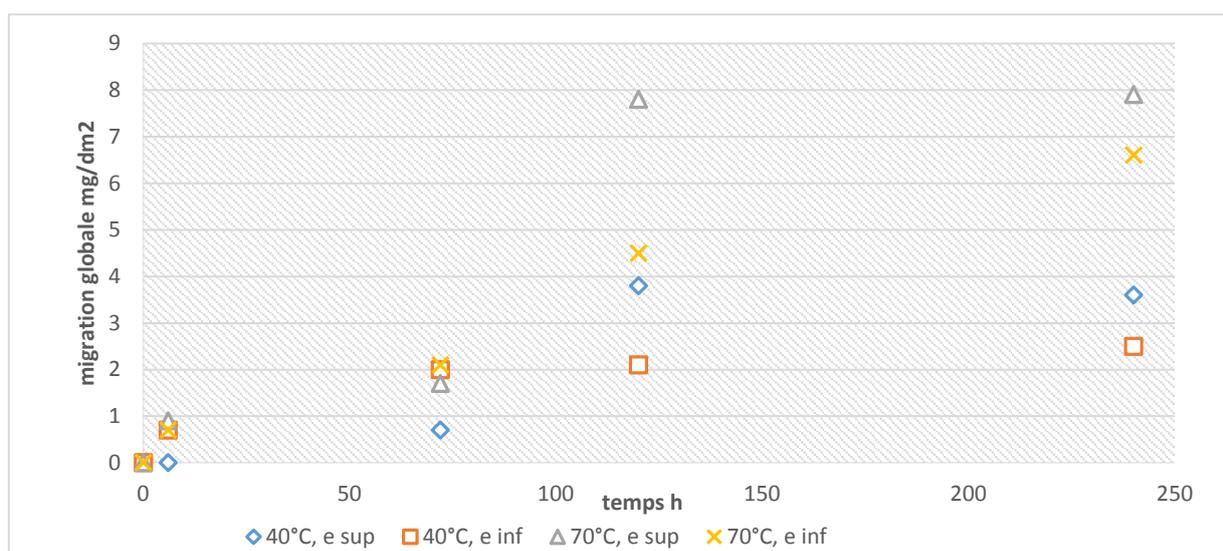


Figure II-20 : Cinétiques de migration globale

D'autre part, le tracé des cinétiques de migration globale à 40 et à 70°C, pour la petite et la grande bouteille, donnent des nuages de points ayant l'allure d'une exponentielle négative. Les valeurs de la migration deviennent de plus en plus proches aux temps longs, ce qui indique une tendance exponentielle négative atteignant aux temps très longs un palier.

Dans l'ensemble des essais réalisés, un constat relatif aux effets de la température et de l'épaisseur a pu être établi. Lorsque la température augmente, la migration globale augmente aussi, elle a donc un effet positif sur ce phénomène. Au contraire, nous remarquons que l'épaisseur minimale donne une plus grande migration globale, une unité de surface de la grande bouteille largue plus de migrant dans l'eau qu'une unité de surface de la petite bouteille.

Ces observations sont explicitées sur les histogrammes suivants, et seront vérifiées quantitativement dans le chapitre modélisation.

Etude expérimentale

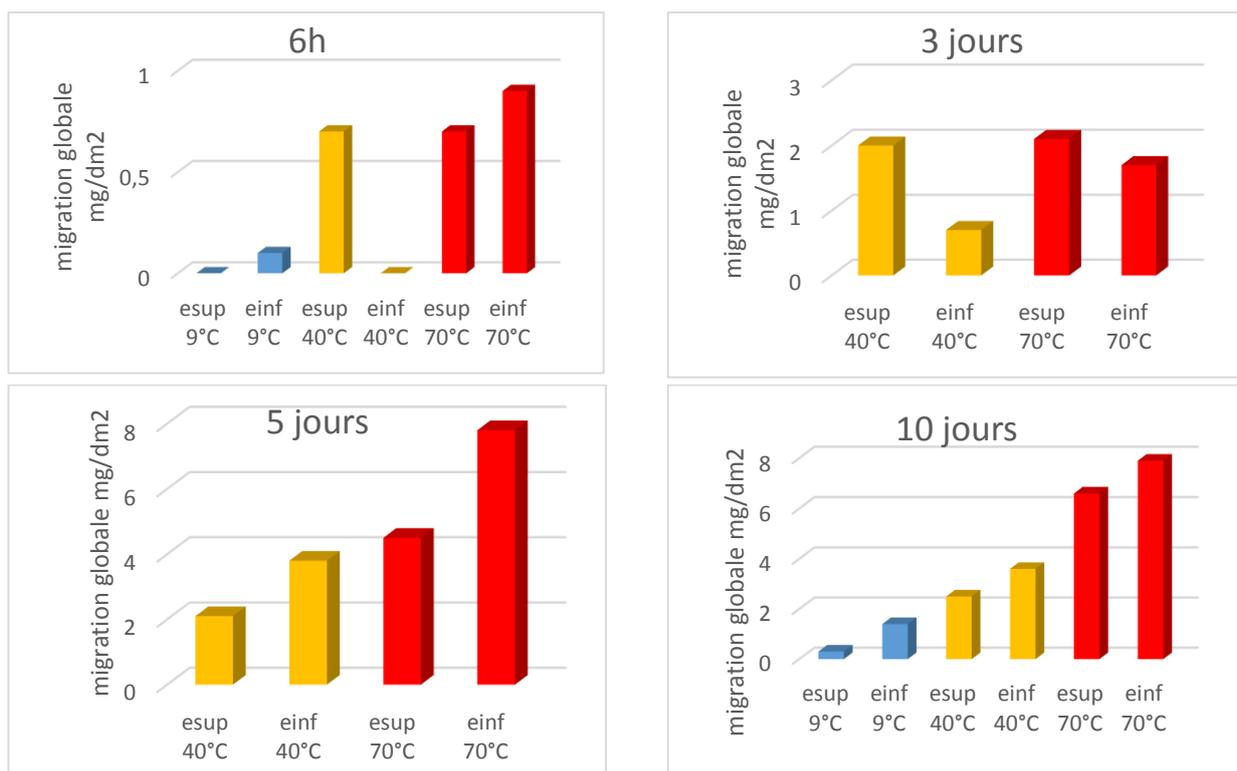


Figure II-21 : Observation de l'effet de l'épaisseur sur la migration globale

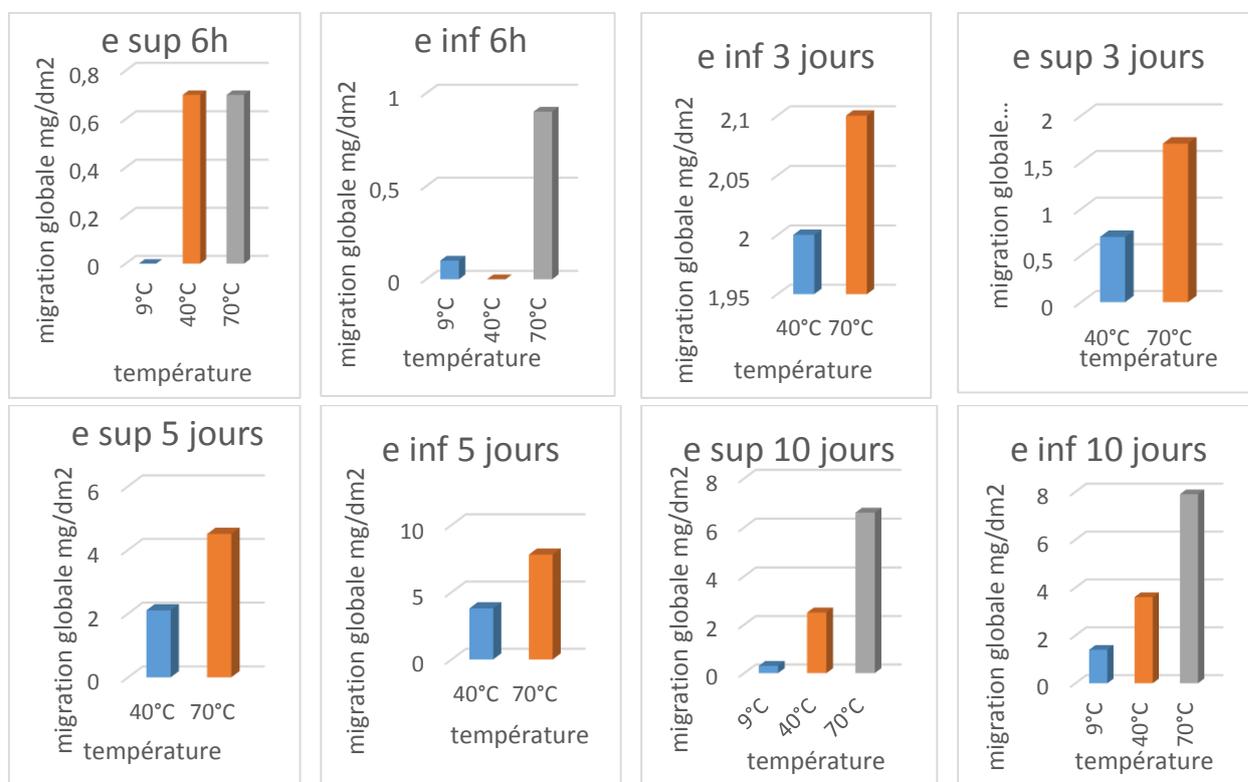


Figure II-22 : Observation de l'effet de la température sur la migration globale

Etude expérimentale

L'effet positif de la température est facilement expliqué par les lois de transfert de matière, où le coefficient de transfert ou de diffusion croît avec l'accroissement de la température. Alors que l'effet négatif de l'épaisseur est dû à l'augmentation de la résistance au transfert avec l'élévation de la valeur de cette grandeur, plus la plaque est épaisse, moins vite les migrants la traverseront.

Nous remarquons en outre, que lorsque la température augmente, la migration augmente indépendamment de la variation de l'épaisseur, en passant de 40°C à 70°C à 240 heures par exemple, sa valeur augmente aussi bien lorsqu'on diminue l'épaisseur que lorsqu'on l'augmente. L'effet de la température semble donc masquer l'effet de la variation de l'épaisseur. Tous ces constats seront vérifiés dans la partie « modélisation ».

Certaines exceptions à ces tendances ont été observées, aux temps relativement courts, à six heures et à trois jours, les petites bouteilles présentaient des valeurs de migration globale supérieures à celles données par les grandes. De même, à six heures, l'élévation de la température de 9 à 40 °C a entraîné une baisse de la migration. L'explication la plus évidente à ces exceptions serait l'erreur expérimentale. En effet, les valeurs de la migration globale à ces temps-là sont faibles, une simple variation due à l'erreur expérimentale peut modifier la tendance, c'est pourquoi, des essais supplémentaires visant à estimer sa valeur ont été menés, les résultats sont présentés dans le paragraphe qui suit.

iii) Evaluation de l'erreur expérimentale :

Le but de cette manipulation est de présenter un outil d'appréciation de la qualité des résultats expérimentaux précédents. En effet, il n'est pas possible de mesurer une grandeur qui soit totalement exempte d'erreur ou d'incertitude. Chacun des résultats trouvés présente donc un intérêt à condition qu'il soit exprimé avec ses limites d'incertitude.

a. Matériels et produits :

Même matériels et produits utilisés dans l'essai de migration globale.

b. Mode opératoire :

- Nous avons rempli trois tubes de 100 mL et un tube de 120 mL de simulant alimentaire.
- Nous avons ensuite immergé les échantillons de PET mis en brochettes dans les trois tubes remplis à 100 mL. Les quatre tubes bouchés ont été mis dans l'étuve chauffée à 40°C.
- Nous avons marqué les tubes pour les identifier, ainsi que le niveau du simulant dans chaque tube, et nous nous sommes assurés que les échantillons de PET sont bien immergés dans le simulant.
- Les quatre tubes ont été placés dans l'étuve pendant trois jours.

Etude expérimentale

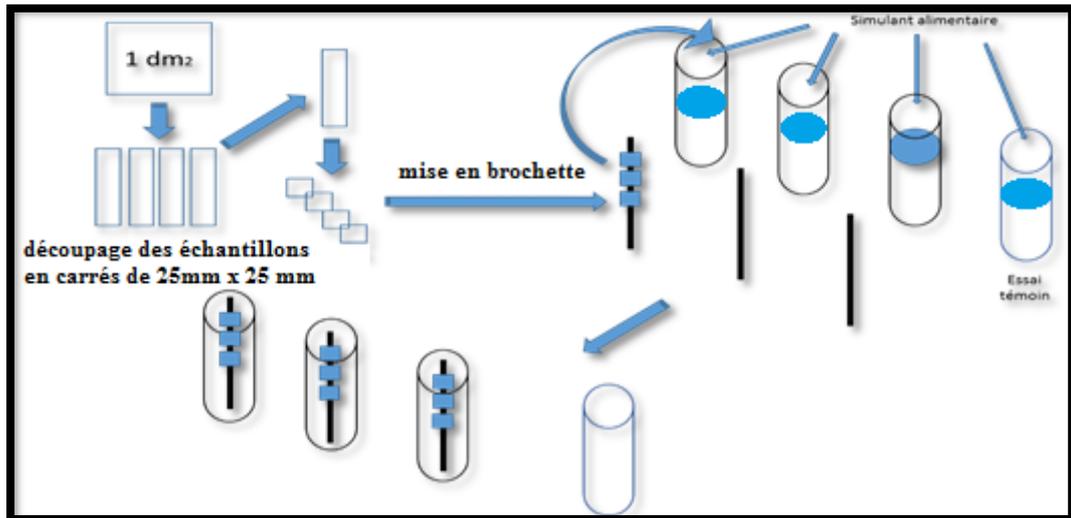


Figure II-23 : Essai de migration globale pour la détermination de l'erreur expérimentale

Après l'écoulement des trois jours, nous avons retiré les tubes de l'étuve, tout en s'assurant que la baisse de niveau est de moins de 10% du volume initial du simulant dans chaque tube. Nous avons alors retiré les brochettes de PET et versé les simulants récupérés des quatre tubes dans des cristallisoirs d'évaporation, que nous avons placés à l'étuve chauffée à 105°C.

- Après évaporation, nous avons procédé au pesage et au calcul de la migration globale, comme fait précédemment. A l'issue de ce test, trois valeurs de migration globale ont été obtenues.

c. Méthodes de calcul :

- **Calcul de la moyenne :**

La migration globale moyenne de ces trois essais répétitifs est calculée par la formule suivante :

$$MG_{\text{moy}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=3} MG_i}{3} \quad (12)$$

- **Estimateur de l'écart type :**

L'estimation de l'écart type relatif aux observations expérimentales précédentes est calculée comme suit :

$$S_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=3} (MG_i - MG_{\text{moy}})^2}{2}} \quad (13)$$

- **Détermination de l'intervalle de confiance :**

Nous pouvons approfondir la notion statistique de l'écart type estimé pour exprimer la précision des résultats expérimentaux, en y associant une limite de confiance qui définit la probabilité que la valeur réelle recherchée appartienne à l'intervalle $M_{\text{moy}} \pm \frac{t_s \cdot S_{n-1}}{\sqrt{3}}$

Où t_s est le facteur de Student qui est fonction du nombre de degrés de liberté (deux dans notre cas), et de la limite de confiance fixée, comme le montre le tableau suivant :

Etude expérimentale

Tableau II-17 : Facteur de Student en fonction de la limite confiance

| Nombre de degrés de liberté | Facteur de Student pour les limites de confiance | | |
|-----------------------------|--|--------|---------|
| | 95% | 99% | 99.9% |
| 2 | 4.3027 | 9.9250 | 31.5998 |

Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe « résultats et discussion ».

d. Résultats et discussion :

Les valeurs de la migration globale mesurée pour les essais de détermination de l'erreur expérimentale sont portées sur le tableau suivant. Les détails des mesures expérimentales sont présentés dans l'annexe 1.

Tableau II-18 : Calcul de l'erreur expérimentale

| essai | 1 | 2 | 3 | moyenne | Ecart type | Intervalle de confiance à 99% |
|---|-----|-----|-----|---------|------------|-------------------------------|
| Migration globale (mg/dm ²) | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.6 | 0.1 | ± 0.6 |

Cet essai montre que chaque valeur mesurée MG de la migration globale est à considérer dans un intervalle de confiance $[MG - 0.6, MG + 0.6]$. Une variation de 0.6 mg/dm² des valeurs de la migration globale trouvées à 6h et à 3 jours explique bien leur déviation de la tendance observée plus haut.

II.3.2 Etude de la migration spécifique :

i) Considérations réglementaires :

Le test de migration spécifique peut se faire sur des matériaux n'étant pas encore en contact avec les denrées alimentaires, ou sur des matériaux qui le sont. En termes de conditions opératoires, ce test est mené aux mêmes températures, sur les mêmes durées et dans les mêmes simulants que dans l'étude de la migration globale. Cependant, ce test est suivi d'une analyse des substances cédées par une méthode analytique appropriée, en fonction :

- De la volatilité des substances
- De la polarité des substances
- De la nature du simulant utilisé
- Du degré de précision souhaité
- Des groupements fonctionnels des substances (déterminant pour le choix de la méthode de détection)

On utilise souvent la chromatographie en phase gazeuse (CPG), ou la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Pour les substances instables dans le simulant ou la denrée alimentaire ou pour lesquelles il n'existe pas de méthode d'analyse appropriée, l'annexe I de la directive européenne 882/2004 indique que le contrôle de la conformité s'effectue de préférence en vérifiant la teneur résiduelle pour 6 dm² de surface de contact afin de retrouver directement la valeur de la migration par kg d'aliment, en considérant un ratio de 6 dm² d'emballage/kg d'aliment.

Etude expérimentale

Dans la réglementation européenne, un composé est considéré « non détectable » si il migre à un seuil inférieur à 10 µg de substance/ kg d'aliment ou de simulant. Au-delà de cette valeur, la teneur doit être mesurable. Les techniques d'analyse utilisées doivent donc atteindre cet ordre de grandeur, et être capables de ressortir les constituants intéressants des constituants d'interférence. La norme EN 13130 propose une classification générique des techniques d'analyse à utiliser en fonction des migrants potentiels.

Tableau II-19 : Choix de la technique chromatographique pour le test de migration spécifique²¹

| Type de substance | exemple | Technique chromatographique prédominante |
|---|---|---|
| Volatiles ($T_{\text{éb}} < 150^{\circ}\text{C}$) | Monomères, résidus de solvant (exemple : styrène) | Espace de tête ^a , SPME ^b , purge et piégeage et CG ^c couplés à la MS ^d ou FID ^e |
| Semi volatiles ($150^{\circ}\text{C} < T_{\text{éb}} < 300^{\circ}\text{C}$) | Plastifiants, glycols, additifs ayant une masse molaire < 400-500 g/mol | Injection liquide (split ou splitless ^f , PTV ^g ...) et CG couplée à la SM ou FID |
| Non volatiles ($T_{\text{éb}} > 300^{\circ}\text{C}$) | Antioxydants, plastifiants polymériques, additifs ayant une masse molaire > 400-500 g/mol | LC ^h , avec barrettes de diode, fluorescence ou détection par MS |
| ^a Technique d'échantillonnage ; ^b Micro extraction en phase solide ; ^c Chromatographie en phase gazeuse ; ^d Spectrométrie de masse ; ^e Détecteur à ionisation de flamme ; ^f Avec ou sans division ; ^g Vaporisateur à température programmable ; ^h Chromatographie en phase liquide. | | |

ii) Protocole expérimental :

En général, la première étape dans l'étude de la migration spécifique est la séparation des migrants potentiels de la matrice du polymère. Ceci se fait par extraction ou dissolution dans un solvant. La méthode d'extraction solide-liquide s'avère être plus rentable, du fait que les migrants sont directement récupérés dans l'extrait, et que le PET est simplement retiré de l'extracteur à la fin de l'opération, tandis que dans le cas de la dissolution du plastique, ce dernier doit être précipité pour le retirer du solvant, ce qui nécessite une manipulation supplémentaire et peut induire une perte en extrait.

Une autre approche repose sur l'analyse du simulant alimentaire dans lequel les composés ont migré. Cette méthode exige des techniques d'analyse très puissantes afin de détecter des composés présents sous forme de traces. L'extraction à partir de la matrice solide a donc été choisie pour isoler les trois composés visés par l'étude. Le choix des composés est justifié par les données bibliographiques, le risque toxicologique ainsi que l'accessibilité aux moyens de séparation et de détection.

Avant analyse, l'extrait est concentré par distillation, afin d'éliminer le maximum de solvant. Pour s'assurer de la présence des composés recherchés dans l'extrait, nous procédons à une

²¹ (Simoneau, 2009)

Etude expérimentale

chromatographie sur couche mince dans un éluant à 40% volumique d'éther de pétrole, 60% de dichlorométhane. Ce milieu favorise l'élution des composés faiblement polaires. Leur identification se fait après atteinte de la ligne de front sous UV du fait qu'il s'agit de composés à résonance.

L'analyse des composés ciblés dans l'extrait concentré est ensuite réalisée par CG-FID, dont les paramètres ont été déterminés en se référant à la base de données du NIST²². L'appareil utilisé est un CG-17A de marque Shimadzu.

Le tableau récapitulatif (II-20) résume les propriétés des migrants ciblés ainsi que les spécifications des techniques de séparation, de concentration et d'analyse.



Figure II-24 : Montage d'extraction solide-liquide



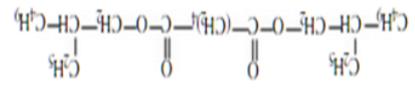
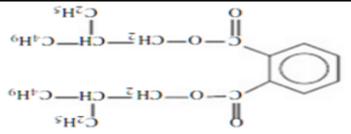
Figure II-25 : Montage de distillation sous vide au rotavapeur

Nous avons effectué l'extraction solide-liquide ainsi que la concentration de l'extrait par distillation au niveau du Département de Génie Chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique. Nous avons ensuite réalisé l'ensemble des analyses chromatographiques décrites précédemment au niveau du Laboratoire de Chimie Organique du département de Chimie à l'Université Badji Mokhtar de Annaba.

²² National Institute of Standard and Technology

Etude expérimentale

Tableau II-21 : Protocole expérimental de l'analyse de la migration spécifique

| Migrant potentiel | Structure chimique | Masse molaire (g/mol) | SML (mg/kg) | provenance | Données toxicologiques | Technique de séparation | de | Technique de concentration | Technique d'analyse |
|--|---|-----------------------|-------------|----------------------|--|--|----|--|---|
| Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester DEHA $C_{22}H_{42}O_4$ |  | 370.57 | 18 | Plastifiant | Provocation de cancers chez des animaux à l'échelle laboratoire | Extraction solide-liquide en Batch par digestion : c'est une forme de macération dans laquelle un chauffage doux est appliqué durant le processus d'extraction, le pouvoir solvant est ainsi augmenté. | | Distillation sous vide au rotavapeur | technique Type de colonne Volume injecté Dimensions de la colonne Température et mode d'injection |
| 1,2-Ethanediol EG $C_2H_6O_2$ | $HO-CH_2-CH_2-OH$ | 62.07 | 30 | Monomère de synthèse | Atteinte des systèmes nerveux et cardiovasculaire | | | rotavapeur RII- BUCHI | Température de détection Programme de température du four Débit d' N_2 |
| Bis(2-ethylhexyl) phthalate DEHP $C_{24}H_{38}O_4$ |  | 390.57 | 30 | plastifiant | Atteinte du système reproductif observée sur des rongeurs de laboratoire | solvant 100 mL/cycle Ethanol pur durée 48h Nombre de cycles 4 T | | modèle rotation Position 3 à 5 45°C à 55 °C | Composés recherchés EG DEHA DEHP Indice rétention IR 670 2360 2500 |

Etude expérimentale

iii) Résultats et discussion :

La chromatographie sur couche mince montre la présence de composés faiblement polaires. Nous constatons effectivement l'apparition de taches noires sous UV, preuve de la présence des composés recherchés.



Figure II-26 : Observation des taches noires sous UV

Les deux extraits sont ensuite analysés par CG-FID dans les conditions présentées plus-haut, les chromatogrammes obtenus sont portés sur les figures suivantes :

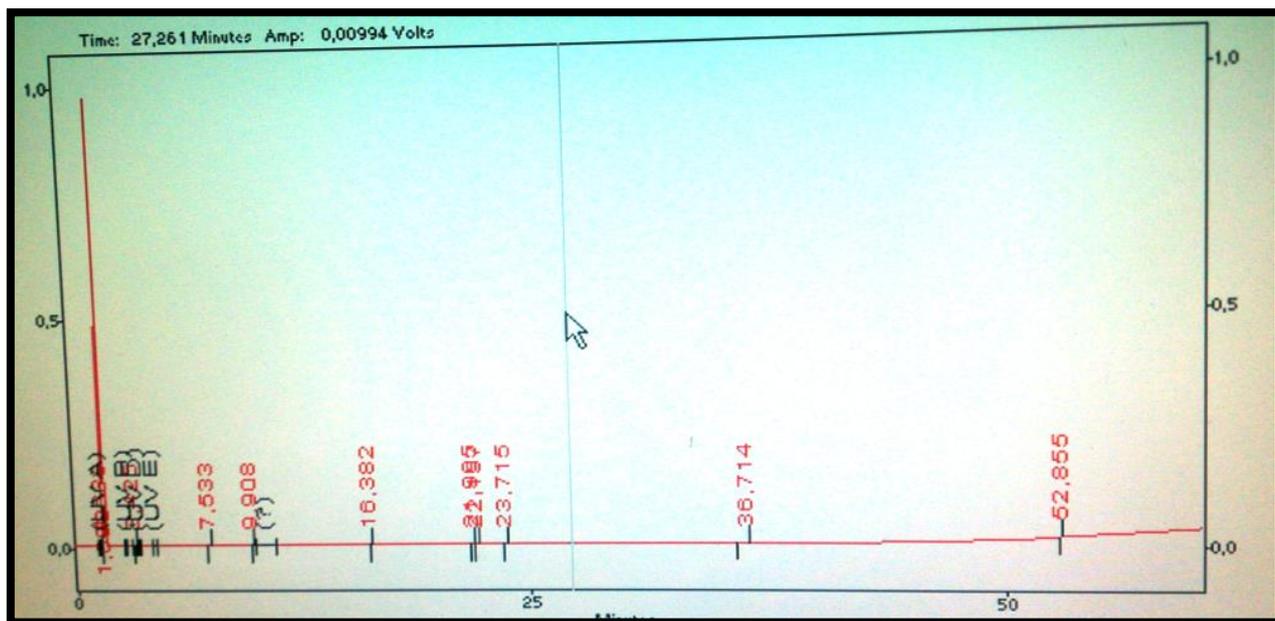


Figure II-27 : Chromatogramme de l'analyse de l'extrait du plastique avant contact

Etude expérimentale

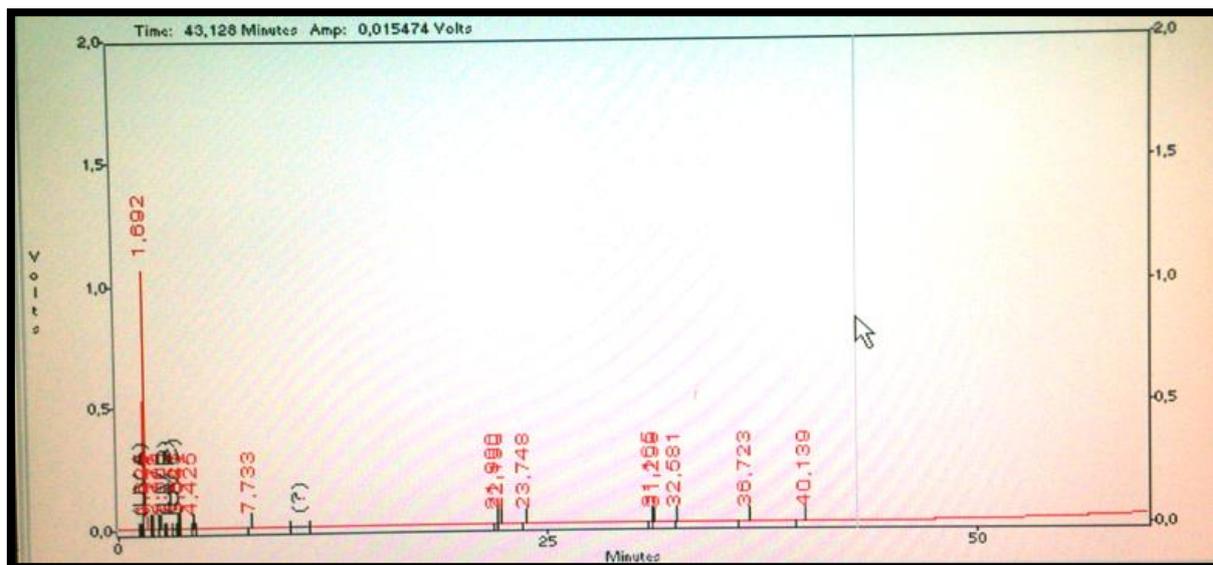


Figure II-28 : Chromatogramme de l'analyse de l'extrait du plastique après migration

Les aires des pics, en unités de surface et en valeur normalisées sont calculées par la formule²³ :

$$Aire_x \text{ en } \% = \frac{A_x}{\sum_i A_i} \cdot 100 \quad (14)$$

Ces aires ainsi que leurs temps de rétention sont portés sur le tableau suivant :

Tableau II-22 : Temps de rétention et aires des pics

| Temps de rétention (min) | Extrait du plastique avant contact | | Extrait du plastique après migration | |
|--------------------------|---|----------------------------|---|----------------------------|
| | Aire du pic A_i (unité) | aire du pic harmonisée (%) | Aire du pic A_i (unité) | aire du pic harmonisée (%) |
| 7,53 | 637 | 5,6% | 824 | 5,9% |
| 9,91 | 764 | 6,7% | Pas de pic | 0,0% |
| 21,97 | 1768 | 15,6% | 2746 | 19,8% |
| 22,16 | 292 | 2,6% | 257 | 1,9% |
| 23,72 | 196 | 1,7% | 357 | 2,6% |
| 36,71 | 1528 | 13,5% | 2229 | 16,1% |
| 52,85 | 5554 | 49,0% | Pas de pic | 0,0% |
| | Aire globale = 1076274 | | Aire globale = 2644339 | |
| | aire globale sans le solvant $\sum_i A_i = 11324$ | | aire globale sans le solvant $\sum_i A_i = 13868$ | |

Le pic représentant le solvant apparaît à un temps de rétention de 1.62-1.68 minutes et donne une aire de l'ordre de 10^7 unités. Ce dernier masque les pics relatifs aux composés présents sous

²³ (MCNAIR & MILLER, 2009)

Etude expérimentale

forme de trace sur le chromatogramme. C'est pourquoi, nous rapporterons les aires des pics à l'aire globale à laquelle nous retrancherons l'aire du pic du solvant. Les aires harmonisées ainsi obtenues seront donc des aires réduites.

Ces résultats seront d'abord analysés qualitativement, pour identifier les migrants potentiels apparaissant dans les chromatogrammes. Une fois cette étape achevée, une comparaison des quantités de migrants détectés nous permettra d'évaluer les taux de migration de chacun de ces composés.

a. Analyse qualitative :

En chromatographie, chaque composé est identifié par son indice de rétention. Ces indices de rétention se sont avérés remarquablement reproductibles :

- Pour une phase stationnaire donnée, quelle que soit l'épaisseur du film pour les colonnes capillaires.
- Pour différentes températures, car ils sont relativement indépendants de la température.

Cette bonne reproductibilité a été évaluée à 0,5%, ceci permet de comparer et d'utiliser des tables répertoriant les indices de rétention de nombreux composés chimiques.

En mode de programmation de température, l'indice de rétention de Kovats est défini par la formule :

$$I_i = 100 \cdot \left(\frac{t_r(i) - t_r(n)}{t_r(n+1) - t_r(n)} \right) + 100 \cdot n \quad (15)$$

Avec :

- $t_r(i)$: Temps de rétention du composé i dans les conditions d'analyse considérées.
- $t_r(n)$: Temps de rétention d'alcane linéaires de formule C_nH_{2n+2} avec $n \geq 5$.

Les temps de rétention des alcanes de référence dans les conditions opératoires d'analyse ont été déterminés par le même chromatographe. Nous prenons comme alcanes de référence le C_9 , C_{10} et C_{11} ayant respectivement comme temps de rétention 9.18, 14.52 et 19.79 minutes. L'indice de rétention de Kovats retenu pour chaque composé est la moyenne entre les deux valeurs calculées en prenant pour référence les deux combinaisons d'alcanes consécutifs (C_9, C_{10}) et (C_{10}, C_{11}) respectivement.

En se référant à la base de données du NIST²⁴, nous avons pu identifier certains migrants potentiels correspondant aux indices de rétention calculés. Ces composés ont été choisis parmi ceux cités par les travaux précédents²⁵ comme étant des composés à haut potentiel de migration, fréquemment retrouvés dans les analyses de la migration spécifique.

Les valeurs des indices de rétentions des pics observés ainsi que leurs interprétations sont portées sur le tableau suivant :

²⁴ (National institute of standards and technology, 2015)

²⁵ (Bach Campa, 2011)

Etude expérimentale

Tableau II-23 : Indices de rétention des composés détectés et leur identification

| Temps de rétention (min) | Indice de rétention | Composé correspondant | Provenance | Numéro CAS | Référence |
|--------------------------|---------------------|-----------------------|---|------------|--|
| 7.53 | 868,23 | P-xylène | Sous-produit de polymérisation | 95-47-6 | (Franz et Welle, 2008) |
| 9.91 | 913,10 | Isopropylbenzène | Sous-produit de polymérisation | 98-82-8 | (O'Neil et al, 1994) |
| 21.97 | 1140,44 | Non identifié | - | - | - |
| 22.16 | 1144,02 | Non identifié | - | - | - |
| 23.72 | 1173,43 | Non identifié | - | - | - |
| 36.71 | 1418,30 | DMP | plastifiant | 131-1-3 | (Casajuana et Laconte, 2003) (Frankhanser-Noti et Grob, 2006) (Montuori et al, 2008) |
| 52.85 | 1722,56 | Nonylphénol | Produit de dégradation des antioxydants | 25154-52-3 | (Toyo'oka et Oshiga, 2000) (Loyo Rosales et al, 2004) |

L'analyse qualitative en se référant à des données bibliographiques et des indices de rétention trouvés sur la banque de données chromatographiques du NIST nous a permis d'identifier quatre migrants potentiels parmi sept révélés par la CG-FID. Ces migrants sont majoritairement des sous-produits de synthèse. Nous retrouvons aussi le Diméthyl phtalate, qui est un plastifiant utilisé dans la fabrication du PET et dont le rôle est de lui conférer une souplesse et flexibilité. Un autre composé identifié est le Nonylphénol. Ce composé est généré par la dégradation des antioxydants rajoutés pendant la synthèse du PET. Les trois autres composés non identifiés sont des composés apparaissant à des temps de rétention moyens très rapprochés. Il serait intéressant, dans de prochains travaux, de reproduire cet essai afin de vérifier l'identité des migrants déjà trouvés, et de tenter d'identifier ceux qui sont restés inconnus.

b. Analyse quantitative :

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à évaluer les taux de migration des composés ayant été identifiés dans le paragraphe précédent.

Le taux de migration est calculé par la formule :

Etude expérimentale

$$\tau = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (16)$$

- m_0 : Masse initiale du migrant dans l'extrait
- m_f : Masse finale du migrant dans l'extrait

Tous les calculs nous ayant permis d'aboutir à ces masses et au taux de migration sont explicités dans deux tableaux présentés dans l'annexe 2.

Tableau II-24 : Taux de migration

| | | Extrait du plastique avant contact | Extrait du plastique après migration | |
|---------------------|------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| Indice de rétention | Composé migrant | masse correspondant au pic (unité) | masse correspondant au pic (unité) | Taux de migration |
| 868,23 | p-xylène | 0,0132 | 0,0051 | 61,0% |
| 1144,02 | Non identifié | 0,0061 | 0,0016 | 73,5% |
| 1173,43 | Non identifié | 0,0041 | 0,0022 | 45,1% |
| 1418,30 | DMP | 0,0317 | 0,0139 | 56,0% |
| 913,10 | Isopropylbenzène | 0,0158 | 0,0000 | 100,0% |
| 1140,44 | Non identifié | 0,0367 | 0,0172 | 53,2% |
| 1722,56 | Nonylphénol | 0,1152 | 0,0000 | 100,0% |

Nous constatons que le Nonylphénol est le composé le plus lourd parmi ceux détectés. Bien qu'il soit assez lourd, avec 220g/mol de masse molaire, la totalité de ce composé initialement présente dans le PET aurait migré. L'Isopropylbenzène, moins lourd que le précédent avec 120g/mol de masse molaire est un sous-produit de polymérisation du PET, il aurait aussi totalement migré. Le deuxième sous-produit détecté dans cette analyse est le P-xylène, ayant un taux de migration de 61%. Le DMP, qui appartient à la famille des phtalates, dont le DEHP était l'un des composés visés par l'étude de la migration spécifique, semble migrer à un taux de 56%, le plus faible parmi ceux des composés identifiés. Toutes ces observations restent cependant tributaires de la technique de séparation et d'analyse, ces composés sont en effet ceux ayant été extraits par l'éthanol et détectés par le CG-FID avec la précision choisie. Leurs affinités envers le solvant et son pouvoir solvant, et la performance du chromatographe ont un rôle déterminant quant à la fiabilité de ces analyses, il est donc impératif de les répéter avant de valider leurs résultats, et il serait très intéressant de passer à une quantification de chaque migrant en utilisant des étalons internes.

Etude expérimentale

II.4 Conclusion de l'étude expérimentale

Cette étude expérimentale nous a permis d'observer un ensemble de phénomènes liés à l'interaction entre la bouteille en PET et l'eau minérale qu'elle contient. Principalement, l'étude a porté sur la migration des constituants du PET vers l'eau, nous avons pu dans cet objectif quantifier la migration globale selon le protocole HS 1001 et vérifier que cette dernière est de 36% la valeur limite imposée par les réglementations européenne et américaine, ce qui signifie que la consommation de cette eau est sans risque sur la santé si la quantité des substances migrantes est considérée dans sa totalité.

Nous avons aussi pu suivre la cinétique de migration globale, à 40 et 70°C, pour les bouteilles de petit et grand formats. Les résultats de ces essais nous ont permis d'observer d'une manière qualitative l'effet des facteurs température, épaisseur de la bouteille et durée de contact entre le PET et le simulant alimentaire. Il s'est avéré suite à ces observations que les grandes bouteilles donnaient des seuils de migration plus importants que les petites, et que la température est d'un effet positif très net sur le taux de migration. Ces résultats sont aussi une matière première à la modélisation qui sera présentée dans le prochain chapitre.

Dans le but d'étudier de plus près ce phénomène de migration, nous nous sommes intéressés à la migration spécifique de trois constituants des plus fréquemment retrouvés dans des travaux similaires : le DEHA, le DEHP et l'EG. Les résultats donnés par la CG-FID n'ont pas révélé la présence de ces composés, probablement à cause du programme de température ne permettant pas d'atteindre des composés très lourds comme le DEHP et le DEHA. Mais ils nous ont permis de déceler la présence de quatre migrants, dont deux sous-produits de polymérisation : l'Isopropylbenzène et le P-xylène, en plus de deux autres composés, à savoir le DMP, un plastifiant similaire au DEHP, et le Nonylphénol. Leurs taux de migration variaient de 61 à 100%. Cependant, d'autres migrants qui ont été révélés par la CG-FID restent encore à identifier.

Par ailleurs, l'étude de l'effet du stockage sur la bouteille et sur l'aliment a été réalisée par un vieillissement photothermique accéléré. Cette expérience nous a permis d'observer une dégradation de la composition chimique du PET par IRTF, et un changement notable de ses propriétés thermiques révélé par la DSC. L'effet du vieillissement était encore plus significatif sur la qualité de l'eau : les phénomènes de migration et de désorption, se trouvant amplifiés par la détérioration de la qualité du PET, ont mené à un accroissement du pH, de la conductivité, de la dureté et du TAC. Ainsi, après une durée importante de stockage dans un environnement normale d'utilisation, l'eau change de composition par rapport au moment de son conditionnement dans le PET.

Chapitre 3 :
Modélisation mathématique

Modélisation mathématique

Cette partie de notre travail a concerné l'aspect modélisation de la migration globale. A partir des résultats obtenus, nous proposons un modèle issu d'un plan factoriel à trois paramètres (la température, l'épaisseur de la bouteille et le temps de contact) et deux niveaux. Nous proposons aussi deux modèles fondamentaux, l'un issu de la résolution de l'équation de la diffusion, et l'autre basé sur la notion du coefficient de transfert global, pour modéliser la cinétique de migration.

III.1 Plan factoriel :

La planification factorielle des expériences est un outil de modélisation mathématique très pratique à toute étude expérimentale. Elle a le grand avantage d'être simple, rapide et de permettre un gain considérable en temps et efforts d'expérimentation.

III.1.1 Plan factoriel 2^3 :

Cette étape de l'étude numérique a pour but de modéliser la variation de la migration globale en fonction du temps de contact, de la température d'exposition et de l'épaisseur de la bouteille par un polynôme d'ordre 1, représentant la résolution d'un plan factoriel 2^3 .

Nous avons réalisé deux plans factoriels :

- Le premier inclut trois paramètres : La température, le temps de contact et l'épaisseur, et deux niveaux : maximum et minimum, soit 2^3 expériences à réaliser avec trois essais supplémentaires répétitifs de validation, ce qui donne onze essais en tout.

Tableau III-1 : Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expérience dans un domaine large de température

| paramètres | Min | Max |
|---------------------------|---------|---------|
| Température | 9 °C | 70 °C |
| Temps de contact | 6 h | 240 h |
| Epaisseur de la bouteille | 0.18 mm | 0.26 mm |

- Le deuxième plan est aussi un plan 2^3 mais pour le domaine de température élevée [40 ; 70] °C, cela pour observer l'évolution des effets dans un domaine où la migration est plus importante.

Tableau III-2 : Valeurs des niveaux des paramètres du plan d'expérience dans un domaine de températures élevées

| paramètres | Min | Max |
|---------------------------|---------|---------|
| Température | 40 °C | 70 °C |
| Temps de contact | 6 h | 240 h |
| Epaisseur de la bouteille | 0.18 mm | 0.26 mm |

Modélisation mathématique

Lors du traitement mathématique, pour tous les paramètres, le niveau maximum sera symbolisé par +1 et le niveau minimum par -1, ce sont des valeurs réduites calculées comme suit :

$$x_i = \frac{x_r - x_c}{x_{\max} - x_c} \quad (1)$$

- x_i : Variable réduite
- x_r : Variable réelle telle que $x_{\min} < x_r < x_{\max}$
- x_c : Centre de l'intervalle [x_{\min} ; x_{\max}] tel que :

$$x_c = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2} \quad (2)$$

- x_{\max} et x_{\min} : Niveaux maximum et minimum de la variable réelle respectivement

En utilisant les variables réduites, notre plan d'expérience aura la forme suivante :

Tableau III-3 : Plan d'expérience dans un domaine large de température

| Température (x_1) | Temps de contact (x_2) | Epaisseur (x_3) | Migration globale (MG) |
|-----------------------|----------------------------|---------------------|------------------------|
| -1 | 1 | 1 | 1,4 |
| -1 | -1 | 1 | 0 |
| 1 | 1 | -1 | 7,9 |
| -1 | -1 | -1 | 0,1 |
| 1 | 1 | 1 | 6,6 |
| 1 | -1 | 1 | 0,7 |
| -1 | 1 | -1 | 0,3 |
| 1 | -1 | -1 | 0,9 |
| 0,0164 | -0,439 | -1 | 0,5 |
| 0,0164 | -0,439 | -1 | 0,6 |
| 0,0164 | -0,439 | -1 | 0,7 |

Tableau III-4 : Plan d'expérience dans le domaine des températures élevées

| Température (x_1) | Temps de contact (x_2) | Epaisseur (x_3) | Migration globale (MG) |
|-----------------------|----------------------------|---------------------|------------------------|
| -1 | 1 | 1 | 2,5 |
| -1 | -1 | 1 | 0,7 |
| 1 | 1 | -1 | 7,9 |
| -1 | -1 | -1 | 0 |
| 1 | 1 | 1 | 6,6 |
| 1 | -1 | 1 | 0,7 |
| -1 | 1 | -1 | 3,6 |
| 1 | -1 | -1 | 0,9 |
| -1 | -0,439 | -1 | 0,5 |
| -1 | -0,439 | -1 | 0,6 |
| -1 | -0,439 | -1 | 0,7 |

Modélisation mathématique

Les trois derniers essais sont des essais répétitifs de validation du modèle, ils coïncident avec les conditions suivantes : 40 °C, 72 h, épaisseur minimale.

L'objectif étant d'aboutir à un modèle mathématique de la forme suivante :

$$MG = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + a_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + a_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + a_{123} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (3)$$

Où les coefficients du polynôme sont à déterminer.

Sous forme matricielle, le système à résoudre s'écrit :

$$HX = Y \quad (4)$$

Telle que la matrice H est de la forme suivante :

Tableau III-5 : Matrice de planification augmentée du plan factoriel 2³

| moyenne | T | t | e | T.t | T.e | t.e | T.t.e |
|---------|----|----|----|-----|-----|-----|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |

- Le vecteur X est le vecteur des coefficients (inconnus) :

$$X_1 = a_0$$

$$X_2 = a_1$$

$$X_3 = a_2$$

$$X_4 = a_3$$

$$X_5 = a_{12}$$

$$X_6 = a_{13}$$

$$X_7 = a_{23}$$

$$X_8 = a_{123}$$

- Le vecteur Y est le vecteur des valeurs de la migration globale :

$$Y_1 = MG_1$$

$$Y_2 = MG_2$$

$$Y_3 = MG_3$$

$$Y_4 = MG_4$$

$$Y_5 = MG_5$$

$$Y_6 = MG_6$$

$$Y_7 = MG_7$$

$$Y_8 = MG_8$$

H étant une matrice d'Hadamard, la résolution du système linéaire se fait donc comme suit :

$$H^t H = 8 * I_d \quad (5)$$

En multipliant les deux membres de l'équation (4) par H^t nous obtenons :

$$X = \frac{1}{8} H^t \cdot Y \quad (6)$$

Modélisation mathématique

- H^t : Matrice transposée de H
- I_d : Matrice identité

Donc :

$$X_i = \frac{1}{8} \sum_{k=1}^8 H_{ik}^t Y_k \quad (7)$$

La résolution de ce problème s'est faite à l'aide du logiciel « STATGRAPHICS Centurion », qui renvoie les valeurs des coefficients du polynôme, et évalue tous les paramètres de validation du modèle.

i) Résultats de la planification factorielle sur un domaine large de température :

Dans un premier temps, nous allons considérer un domaine large de température, allant de 9 à 70°C. Les coefficients de ce polynôme ont été calculés par le logiciel Statgraphics Centurion et sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III-6 : Coefficients du polynôme dans le domaine large de température

| Coefficient | Estimation |
|---------------------|------------|
| a_0 : Constante | 2,05305 |
| a_1 : température | 1,78447 |
| a_2 : temps | 1,89348 |
| a_3 : épaisseur | 0,121954 |
| a_{12} | 1,41383 |
| a_{13} | -0,309475 |
| a_{23} | -0,0684754 |
| a_{123} | -0,288828 |

Néanmoins, certains coefficients sont à effet négligeable et peuvent être éliminés du polynôme, pour les déterminer, nous introduisons trois essais de validation du modèle nous permettant de :

- Vérifier la validité de la fonction polynomiale trouvée
- Évaluer l'erreur relative à chaque coefficient
- Déterminer la limite des coefficients à considérer

Pour vérifier la validité, le coefficient de corrélation du modèle ajusté a été déterminé par le même logiciel, sa valeur a été estimée à 98.14%, ceci signifie que le modèle ajusté explique 98,14% de la variabilité de migration globale. D'autre part, la matrice de corrélation servant à indiquer les niveaux des confusions entre les effets est dans ce cas à diagonale unitaire et à coefficients en dehors de la diagonale tous inférieurs à 0.5, ce qui indique que les effets des différents paramètres peuvent être interprétés sans difficulté.

Le polynôme étant bien représentatif de la variation de la migration globale, chaque effet significatif est à prendre dans un intervalle tenant compte de l'erreur dont sa valeur est entachée.

Modélisation mathématique

Pour cela, le diagramme de Pareto a été construit afin de repérer les effets prédominants. Nous remarquons que la température et le temps, ainsi que leur effet conjugué, sont les seuls ayant dépassé la limite des coefficients significatifs. Cette dernière est tracée à hauteur de la valeur t , qui représente le quantile $(1-\alpha_C/2)$ d'une distribution de Student, avec un niveau de risque α_C de 5% et un nombre d'essais répétitifs de 3.

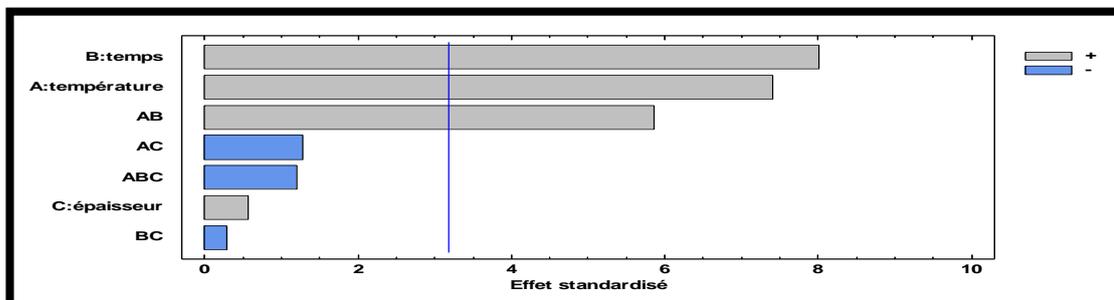


Figure III-1 : Diagramme de Pareto des effets standardisés

Les erreurs relatives à ces trois coefficients sont portées sur le tableau suivant :

Tableau III-7 : Ecart types sur les coefficients significatifs

| coefficient | Estimation | Ecart type |
|---------------------|------------|------------|
| a_0 : Constante | 2,05305 | 0,215942 |
| a_1 : température | 1,784475 | 0,24111 |
| a_2 : temps | 1,893475 | 0,2364735 |
| a_{12} | 1,41383 | 0,241115 |

La migration est alors représentée sur un domaine large de température [9,70°C] par la fonction :

$$MG = 2,05305 + 1,784475 \cdot x_1 + 1,893475 \cdot x_2 + 1,41383 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (8)$$

Une fonction plus rigoureuse tenant compte de tous les coefficients s'écrit :

$$MG = 2,05305 + 1,78447 \cdot x_1 + 1,89348 \cdot x_2 + 0,121954 \cdot x_3 + 1,41383 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,309475 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,0684754 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,288828 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (9)$$

Cette fonction s'avère très utile, lorsque le but du calcul est d'estimer un écart aussi faible soit-il dans la valeur de la migration globale dû à la variation d'un paramètre même peu significatif.

ii) Résultats de la planification factorielle dans le domaine des températures élevées [40,70°C]:

Dans cette partie, nous allons établir un plan factoriel 2^3 dans un domaine de température élevée où le phénomène de migration est très accentué et où il devient donc plus intéressant d'évaluer avec plus de précisions le taux de migration globale.

Modélisation mathématique

Nous reprenons alors les étapes suivies dans la partie précédente. Les coefficients du polynôme du premier ordre représentant la migration dans le domaine [40,70°C] sont donnés par le logiciel Statgraphics Centurion et portés sur le tableau suivant :

Tableau III-8 : Coefficients du polynôme dans le domaine des températures élevées

| Coefficient | Estimation |
|---------------------|------------|
| a_0 : Constante | 2,8074 |
| a_1 : température | 1,2176 |
| a_2 : temps | 2,31169 |
| a_3 : épaisseur | -0,182401 |
| a_{12} | 0,913312 |
| a_{13} | -0,192599 |
| a_{23} | -0,386688 |
| a_{123} | 0,111688 |

Le calcul du coefficient et de la matrice de corrélation montre que ce polynôme traduit 99,72% de la variabilité de la migration globale. Ce modèle est bien représentatif du phénomène dans le domaine étudié.

En comparant les effets calculés dans le domaine large de température à ceux dans le domaine des températures élevées, nous constatons que l'effet de la température a baissé, alors que l'effet du temps a augmenté, ceci est prévisible, du fait que le domaine de la température est devenu très restreint, la variabilité de ce paramètre est donc limitée et par conséquent son influence aussi. Le temps, qui avait un effet aussi important que celui de la température prend alors le dessus. Cependant, du fait de l'existence de l'interaction, les effets individuels perdent leurs significations immédiates, on ne peut donc estimer la variation que la modification d'un paramètre sans tenir compte des niveaux des autres.

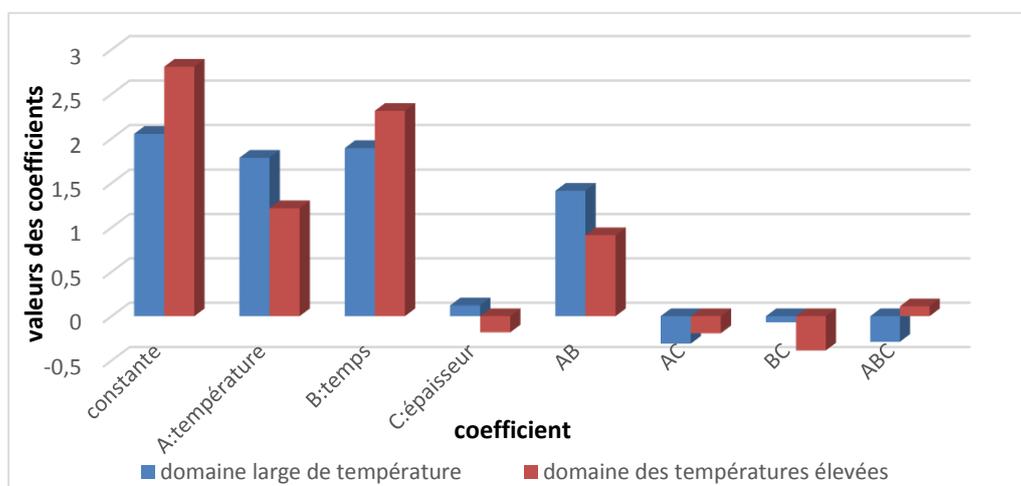


Figure III-2 : Evolution des effets en fonction du domaine de température

Modélisation mathématique

Nous notons, en outre, que l'interaction temps-épaisseur a pris de l'ampleur. L'effet de l'épaisseur qui était masqué par la température et le temps semble intervenir lorsque la température est élevée, ceci est vérifié par le diagramme de Pareto.

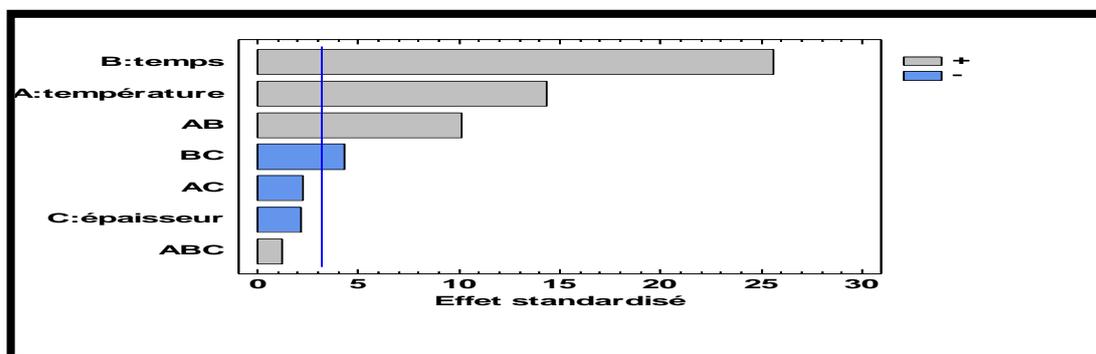


Figure III-3 : Diagramme de Pareto des effets standardisés dans un domaine de températures élevées

En effet, l'épaisseur a bien un effet significatif à température élevée. Pour une durée de contact et température données, le passage de l'épaisseur minimale à l'épaisseur maximale induit une variation de la migration globale d'une valeur égale à $2 \cdot a_{23} \cdot x_2$ selon ce modèle.

L'examen du diagramme de Pareto indique que cinq parmi ces huit coefficients ont un effet significatif, les trois autres peuvent être négligés, le polynôme d'approximation s'écrit alors :

$$MG = 2,8074 + 1,2176 \cdot x_1 + 2,31169 \cdot x_2 + 0,913312 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,386688 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (10)$$

Ces coefficients significatifs sont entachés des erreurs types suivantes :

Tableau III-9 : Ecarts types sur les coefficients significatifs

| Coefficient | Estimation | Ecart type |
|---------------------|------------|------------|
| a_0 : Constante | 2,8074 | 0,0850636 |
| a_1 : température | 1,2176 | 0,0850635 |
| a_2 : temps | 2,31169 | 0,0902395 |
| a_{12} | 0,91331 | 0,0902395 |
| a_{23} | -0,3866885 | 0,0902395 |

Une écriture tenant compte de tous les effets, même les moins significatifs est la suivante :

$$MG = 2,8074 + 1,2176 \cdot x_1 + 2,31169 \cdot x_2 - 0,182401 \cdot x_3 + 0,913312 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,192599 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,386688 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,111688 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (11)$$

En conclusion à cette partie, nous retiendrons que le facteur temps reste le plus influent parmi les trois paramètres de l'étude alors que celui de l'épaisseur est le moins significatif et n'intervient que lorsque la variabilité de la température se limite à l'intervalle des températures élevées.

Modélisation mathématique

III.1.2 Etude de la cinétique des effets :

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'évolution des effets en fonction du temps. Pour cela, nous avons réalisé une série de plans factoriels 2^2 , dont les facteurs sont : l'épaisseur et la température, à différents instants à partir des données des cinétiques.

Le but de cette partie est de modéliser l'évolution temporelle des effets de la température et de l'épaisseur. Les courbes d'approximation des cinétiques ont été tracées par le logiciel Matlab, en utilisant le modèle de régression non linéaire de Levenberg-Marquardt.

L'équation d'approximation est de la forme :

$$f(x) = a (1 - \exp(-b * x)) \quad (12)$$

Cette équation, choisie empiriquement à partir de l'observation de l'allure des cinétiques, correspond au fait à un modèle fondamental qui sera développé dans la section suivante. Cette approche initialement numérique s'avère être une modélisation mixte basée sur un fondement théorique.

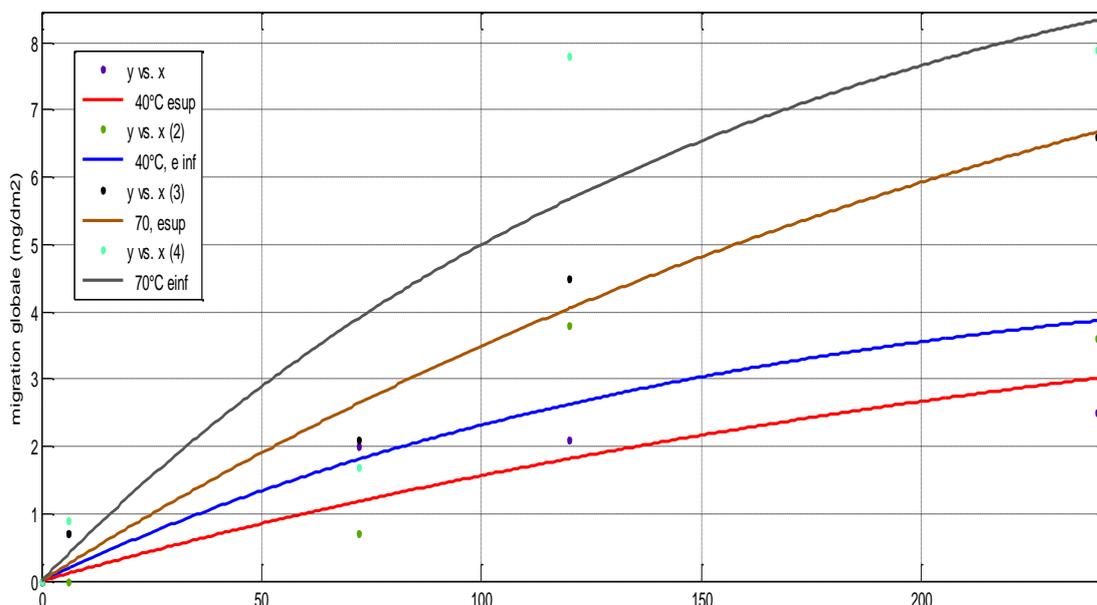


Figure III-4 : Cinétiques de migration globale

Les paramètres de chaque cinétique sont portés sur le tableau suivant :

Tableau III-10 : Propriétés des courbes d'approximation des cinétiques

| Courbe | 40°C, esup | 40°C, e inf | 70°C, esup | 70°C, e inf |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Paramètres d'approximation (avec un pourcentage de confiance de 95%) | a =5.301 b =0.0035 | a =4.975 b =0.006267 | a =11.52 b =0.003613 | a =10.7 b =0.0063 |
| Qualité de l'approximation | R ² : 0.6970 | R ² : 0.8171 | R ² : 0.9767 | R ² : 0.8365 |

Modélisation mathématique

En utilisant les fonctions d'approximation trouvées plus haut, nous avons estimé les valeurs de la migration globale à différents temps :

Tableau III-11 : Valeurs estimées de la migration globale à différents temps

| | Temps (h) | 6 | 24 | 48 | 72 | 100 | 140 | 180 | 240 |
|--|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Migration globale (mg/dm ²) | 40°C, e inf | 0,1 | 0,4 | 0,8 | 1,2 | 1,6 | 2,1 | 2,5 | 3,0 |
| | 40°C, e sup | 0,2 | 0,7 | 1,3 | 1,8 | 2,3 | 2,9 | 3,4 | 3,9 |
| | 70°C, e inf | 0,2 | 1,0 | 1,8 | 2,6 | 3,5 | 4,6 | 5,5 | 6,7 |
| | 70°C, e sup | 0,4 | 1,5 | 2,8 | 3,9 | 5,0 | 6,3 | 7,3 | 8,3 |

A chaque instant, un plan factoriel 2² peut être établi. Les deux paramètres de ce plan sont la température et l'épaisseur.

Le système à résoudre s'écrit sous forme matricielle :

$$\mathbf{HX} = \mathbf{Y} \quad (13)$$

Où :

H est la matrice de planification augmentée, elle s'écrit sous la forme :

Tableau III-12 : Matrice de planification augmentée pour le plan factoriel 2²

| moyenne | T | e | T.e |
|---------|----|----|-----|
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | 1 | -1 |
| 1 | 1 | -1 | -1 |
| 1 | -1 | -1 | 1 |

- Le vecteur X est le vecteur des coefficients (inconnus) :

$X_1 = a_0$

$X_2 = a_1$

$X_3 = a_2$

$X_4 = a_{12}$
- Le vecteur Y est le vecteur des valeurs de la migration globale :

$Y_1 = MG_1$

$Y_2 = MG_2$

$Y_3 = MG_3$

$Y_4 = MG_4$

Les coefficients sont alors déterminés par la relation :

$$\mathbf{X}_i = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 \mathbf{H}_{ik}^t \mathbf{Y}_k \quad (14)$$

Modélisation mathématique

Nous aurons alors à chaque instant t :

$$MG(t) = a_0(t) + a_1(t) \cdot x_1 + a_2(t) \cdot x_2 + a_{12}(t) \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (15)$$

- x_1 : Variable réduite représentant la température
- x_2 : Variable réduite représentant l'épaisseur

i) Résultats des cinétiques des effets :

Le tableau suivant résume les valeurs des coefficients en fonction du temps :

Tableau III-13 : Evolution des valeurs des coefficients en fonction du temps

| temps (h) | 6 | 24 | 48 | 72 | 100 | 140 | 180 | 240 |
|---------------------------------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Coefficient a_0 : moyenne | 0.225 | 0.9 | 1.675 | 2.375 | 3.1 | 3.975 | 4.675 | 5.475 |
| coefficient a_1 : température | 0,075 | 0,35 | 0,625 | 0,875 | 1,15 | 1,475 | 1,725 | 2,025 |
| coefficient a_2 : épaisseur | -0,075 | -0,2 | -0,375 | -0,475 | -0,55 | -0,625 | -0,675 | -0,625 |
| coefficient a_{12} | -0,025 | -0,05 | -0,125 | -0,175 | -0,2 | -0,225 | -0,225 | -0,175 |

L'existence de l'interaction température-épaisseur empêche l'estimation de l'influence individuelle de l'épaisseur ou de la température. En effet, si l'épaisseur est fixée, et que seule la température varie, en passant de sa valeur minimale à sa valeur maximale, la migration globale est modifiée à chaque instant de la valeur $2 \cdot (a_1 + a_{12} \cdot x_2)$. Si par contre, la température est fixée et que l'épaisseur passe de sa valeur minimale à sa valeur maximale, la migration globale est modifiée d'une valeur égale à $2 \cdot (a_2 + a_{12} \cdot x_1)$. Cependant, dans les deux cas précédents, le terme de l'effet conjugué sommé aux coefficients individuels ne modifie pas les signes des effets. Il représente dans le premier cas au maximum 33% du coefficient individuel de la température, et dans le deuxième cas 37% du coefficient individuel de l'épaisseur. Si la température uniquement croît, elle aura un effet positif, quel que soit le niveau de l'épaisseur. De la même manière, si seule l'épaisseur augmente, l'effet sera négatif, et ce quel que soit le niveau fixé de la température.

Dans les figures qui suivent, sont présentées les variations de la migration globale induites par la modification d'un seul paramètre.

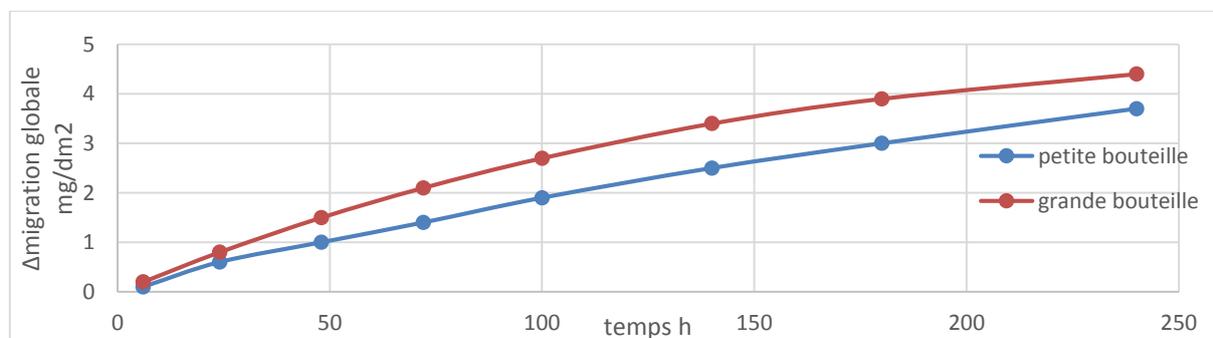


Figure III-5 : Effet de l'augmentation de la température sur l'accroissement de la migration globale

Modélisation mathématique

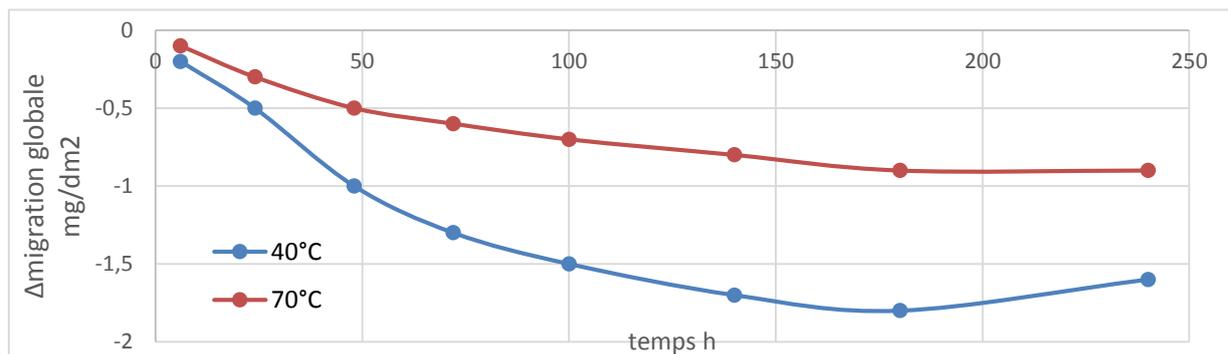


Figure III-6 : Effet de l'augmentation de l'épaisseur sur la baisse de la migration globale

Étant donné que l'effet conjugué modifie les effets individuels de 37% au maximum sans changer leurs signes, l'interprétation de l'influence de la température et de l'épaisseur prises isolément se fera en se référant à l'évolution de leurs coefficients. Nous portons les cinétiques des effets sur les graphes suivants :

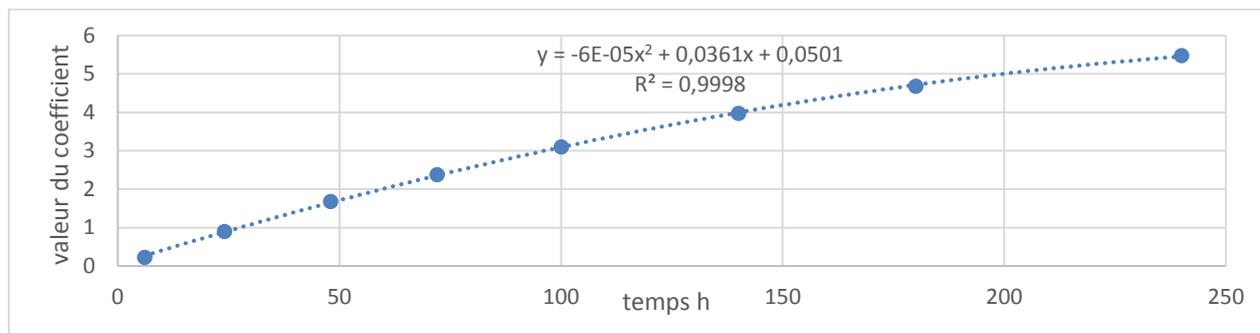


Figure III-7 : Cinétique du coefficient de la moyenne

Le coefficient de la moyenne suit une fonction polynomiale du temps, son sens de variation croissant est prévisible, car ce coefficient représente la valeur de la migration au centre du domaine (au temps de contact considéré), et il est évident que plus la durée de contact augmente, plus la migration sera importante.

Ce coefficient suit la relation ci-après :

$$a_0 = -6.10^{-5}.t^2 + 0,0361.t + 0,0501 \quad (16)$$

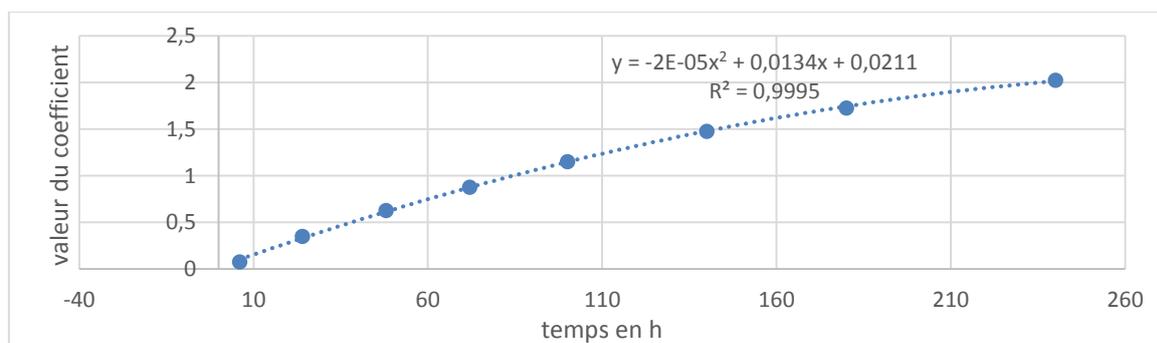


Figure III-8 : Cinétique du coefficient de la température

Modélisation mathématique

Nous constatons que plus la durée de contact augmente, plus l'effet de la température est important. Ce dernier reste positif sur tout le domaine du temps, cela signifie qu'une exposition de très courte durée, même à très haute température, n'induirait pas une grande élévation de la migration globale. Au contraire, si la durée d'exposition est assez longue, une élévation, même faible, de température induirait une augmentation notable de la migration globale.

Le coefficient de température semble suivre une fonction polynomiale du temps exprimée sur l'intervalle étudié par l'équation :

$$a_1 = -2.10^{-5}.t^2 + 0,0134.t + 0,0211 \quad (17)$$

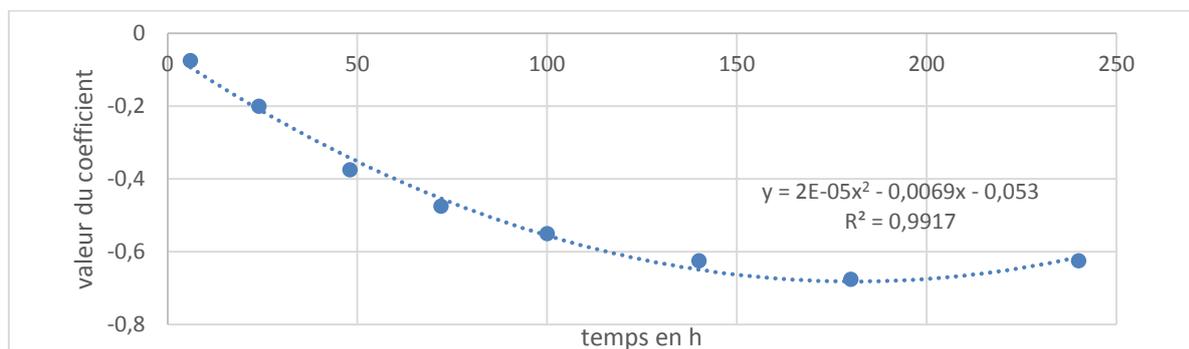


Figure III-9 : Cinétique du coefficient de l'épaisseur

L'effet de l'épaisseur est par contre négatif sur tout l'intervalle de temps. Il augmente en valeur absolue avec la durée de contact. Pour les temps très courts, lorsque l'épaisseur passe de sa valeur minimale à sa valeur maximale, elle induit une baisse légère de la valeur de la migration globale. Cette modification est beaucoup plus importante si le temps de contact se rapproche de 180 heures. Ce coefficient semble cependant décroître après cette durée de contact, cette observation doit être confirmée par des mesures à des temps encore plus longs, elle signifierait alors que l'épaisseur ne présente pas d'effet notable sur la migration globale aux temps très courts ou aux temps très longs, mais se manifeste uniquement pour les temps intermédiaires. Elle est exprimée dans l'intervalle étudié par la fonction :

$$a_2 = 2.10^{-5}.t^2 - 0,0069.t - 0,053 \quad (188)$$

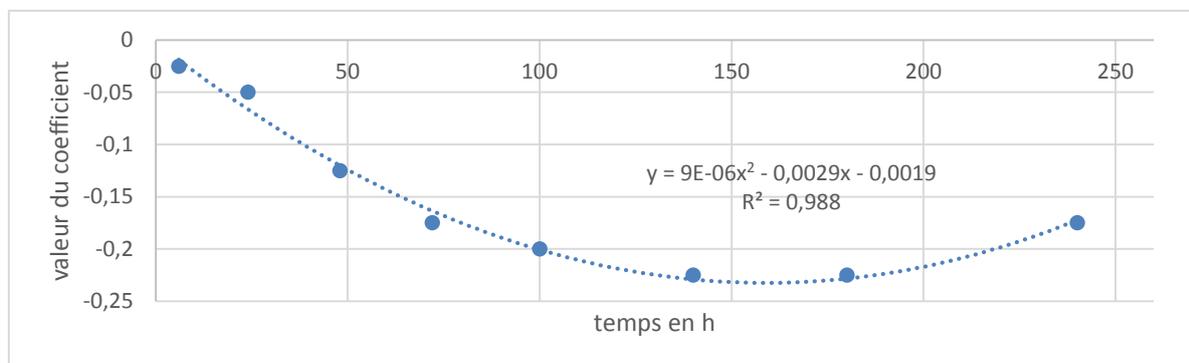


Figure III-10 : Cinétique de l'effet conjugué température-épaisseur

Modélisation mathématique

L'effet conjugué température-épaisseur est négatif sur tout l'intervalle du temps et suit la même allure que l'épaisseur. Cet effet conjugué semble aussi passer par un maximum en valeur absolue à 160 heures, au-delà de ce temps, l'effet commence à diminuer.

Le coefficient conjugué est représenté sur l'intervalle étudié par la fonction suivante :

$$a_{12} = 9.10^{-6}.t^2 - 0,0029.t - 0,0019 \quad (19)$$

La modification simultanée de l'épaisseur et de la température entre leurs valeurs extrêmes induit des variations dépendantes uniquement des coefficients individuels. Le tableau suivant montre son influence sur la migration globale :

Tableau III-14 : Influence de la modification simultanée de l'épaisseur et de la température

| | | Temps (h) | | | | | | | |
|---|--|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 6 | 24 | 48 | 72 | 100 | 140 | 180 | 240 |
| Δ migration globale (mg/dm ²) | Modification | | | | | | | | |
| | la température et l'épaisseur augmentent | 0 | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,2 | 1,7 | 2,1 | 2,8 |
| | la température augmente et l'épaisseur diminue | 0,3 | 1,1 | 2 | 2,7 | 3,4 | 4,2 | 4,8 | 5,3 |

Quel que soit le sens dans lequel varie l'épaisseur, accompagnée d'une augmentation de la température de sa valeur minimale à sa valeur maximale, la migration globale augmente.

En conclusion à cette analyse des effets, lors d'une modification de la température entre ses valeurs extrêmes 40°C et 70°C, l'épaisseur intervient uniquement sur la valeur de la variation mais pas dans son signe. C'est la température qui régit alors le sens de variation de la migration globale. Ce n'est que lorsque la température est maintenue constante que l'épaisseur influe sur le sens de variation de la migration globale.

Les cinétiques des effets nous permettent donc de modéliser la migration globale par l'équation :

$$MG(t) = a_0(t) + a_1(t).x_1 + a_2(t).x_2 + a_{12}(t).x_1.x_2$$

Ce modèle, qui est le résultat de la conjugaison du plan factoriel à un modèle fondamental, constitue un outil plus puissant que le modèle développé dans la section précédente, du fait qu'il tient compte de la valeur des effets à l'instant où la migration globale est estimée.

III.2 Modélisation de la cinétique de migration globale :

La modélisation est un outil très pratique. Elle permet de faire des prévisions et d'obtenir des résultats avec une bonne précision sans avoir recours à l'expérimentation : A partir du modèle établi et une entrée des paramètres (temps, température et épaisseur) nous obtenons rapidement la valeur de la migration globale.

Modélisation mathématique

Nous proposons, donc, de modéliser la cinétique de la migration globale en considérant l'ensemble des migrants potentiels comme un seul pseudo composé. La modélisation se fera pour la grande et petite bouteille avec deux approches différentes :

1. la première ne tiendra pas compte de la résistance globale au transfert de matière. Nous considérerons un coefficient de diffusion apparent dépendant uniquement de la température suivant une loi type Arrhenius dont nous déterminerons le facteur pré-exponentiel D_0 et l'énergie d'activation E_a . La modélisation de la cinétique de migration globale se fera à partir du modèle (17) du chapitre 1 et nous déterminerons le coefficient de diffusion à l'aide du logiciel EXDIF¹. Ensuite, afin de confirmer le résultat et vérifier l'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant, nous calculerons ce dernier à l'aide du modèle (19) du chapitre 1, valable pour les temps courts et nous comparerons les deux résultats.
2. La deuxième approche tiendra compte de la résistance globale au transfert en posant que le flux massique de transfert est proportionnel à la différence de concentration des migrants dans la phase solide et la phase liquide :

$$-\frac{dm}{dt} = kA(C_S(t) - C_L(t)) \quad (20)$$

- m : Masse des migrants dans le plastique
- k : Coefficient de transfert de matière global
- A : Surface d'échange
- C_S : Concentration des migrants dans le solide
- C_L : Concentration des migrants dans les liquides

III.2.1 Première approche : Modèle de diffusion

Le modèle utilisé pour simuler la cinétique de migration est le suivant :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = \left(1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp\left(-q_n^2 \frac{D_p t}{l^2}\right)\right) \quad (21)$$

Où $q_n = (2n - 1)\pi/2$ (20)

La détermination de D_p , pour les différentes températures : 40°C, 70°C, se fera à l'aide du logiciel EXDIF qui utilise l'algorithme de régression non-linéaire de Levenberg-Marquardt.

Les figures ci-dessous illustrent les résultats trouvés par EXDIF :

¹ (Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires OSAV, 2006)

Modélisation mathématique

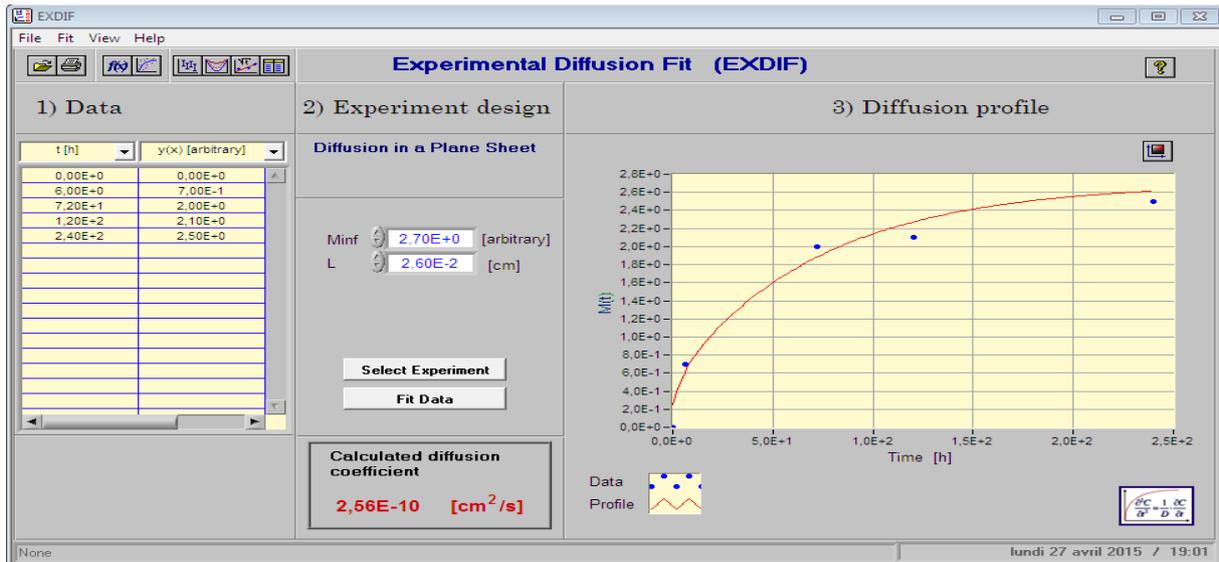


Figure III-11 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 40°C

Sachant que la notation propre au logiciel Exdif prévoit :

- Minf pour désigner la masse des migrants dans le liquide à l'infini.
- L pour désigner l'épaisseur de la bouteille, synonyme de e dans notre notation.

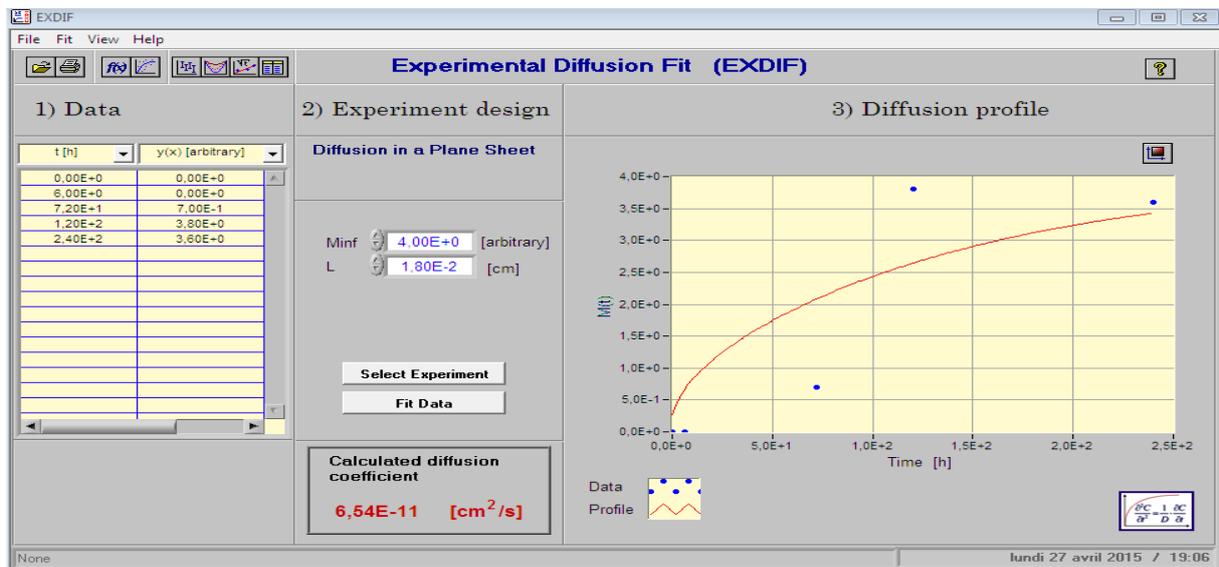


Figure III-12 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 40°C

Modélisation mathématique

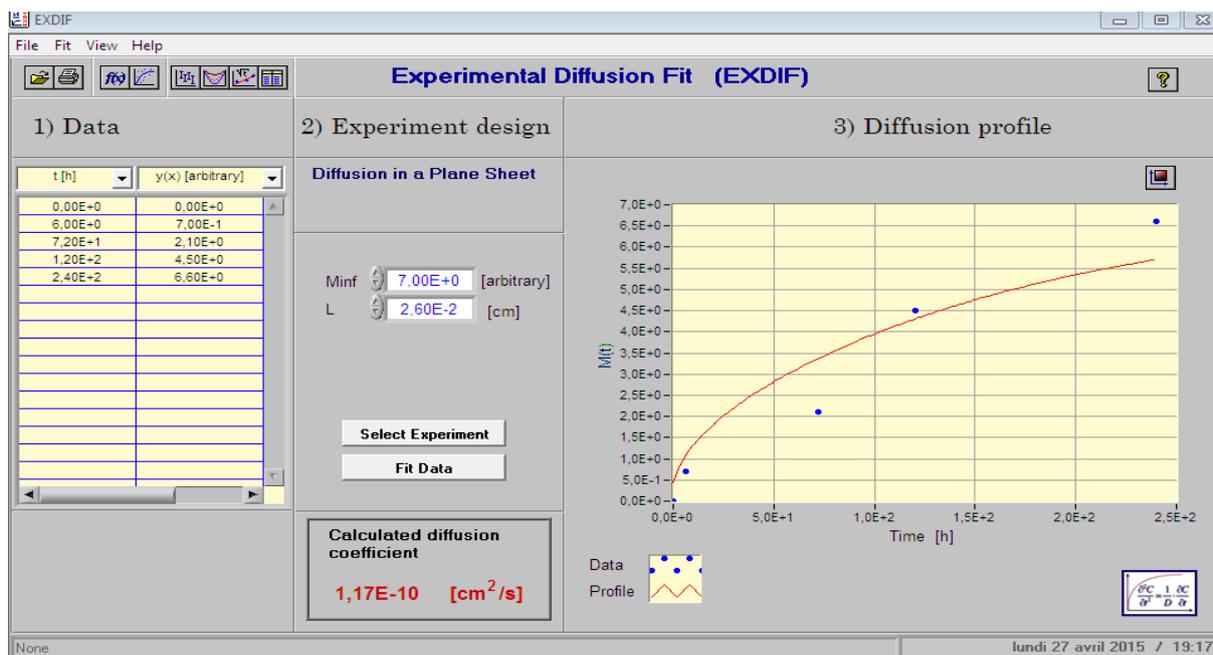


Figure III-13: Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 70°C

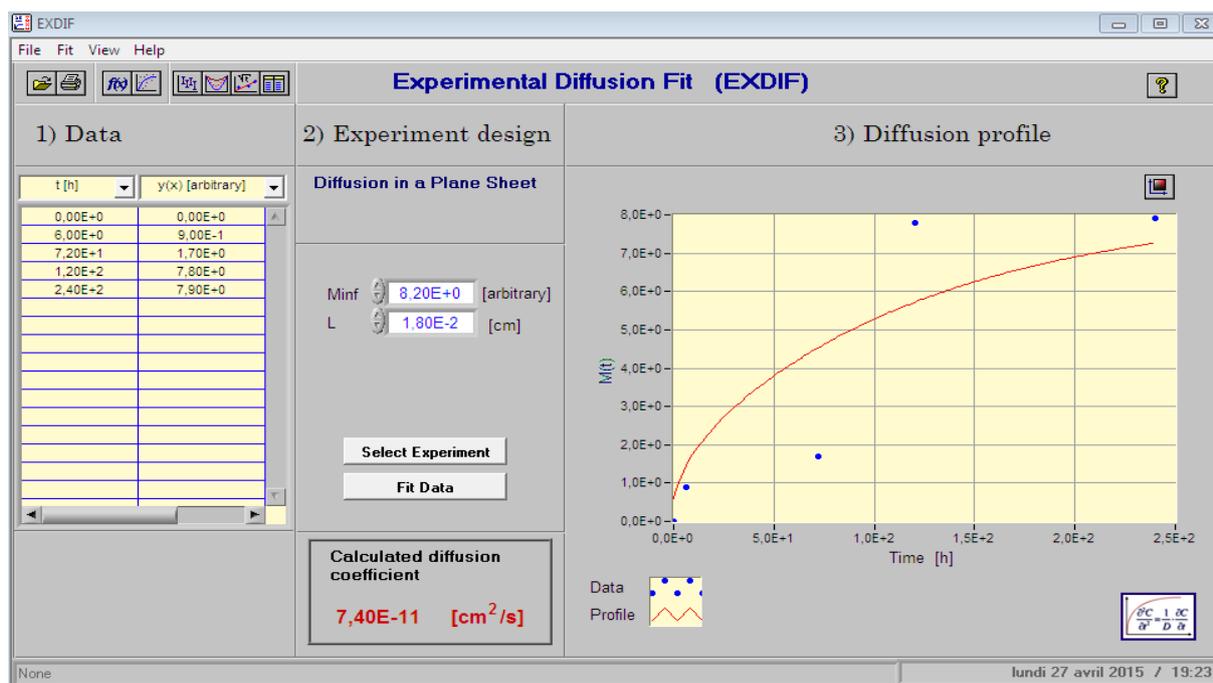


Figure III-14 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 70°C

Pour conforter ces résultats pour le modèle des temps courts c'est-à-dire pour $\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} \leq 0.5$ qui correspond aux trois premiers points expérimentaux pour toutes les expériences :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = \frac{4}{e \cdot \sqrt{\pi}} (D_P t)^{1/2} \quad (23)$$

Modélisation mathématique

Nous avons tracé $\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = f(t^{1/2})$ à $T= 40^{\circ}\text{C}$ et $T= 70^{\circ}\text{C}$ et obtenu des droites passant par l'origine (figures III-15 à III-18) :

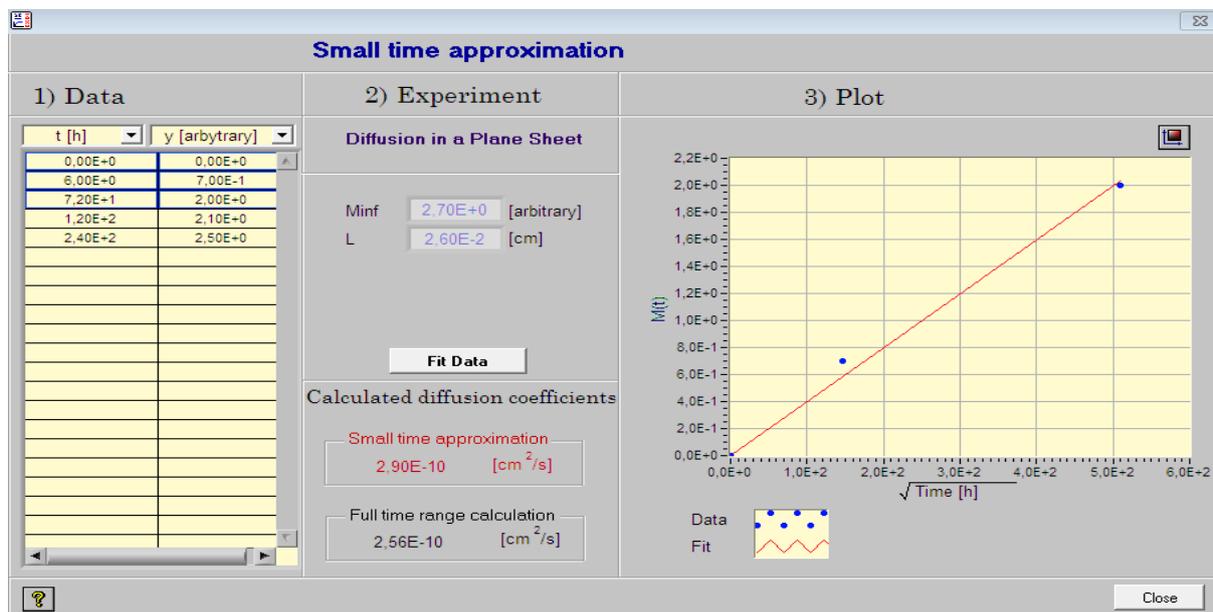


Figure III-15 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 40°C pour les temps courts

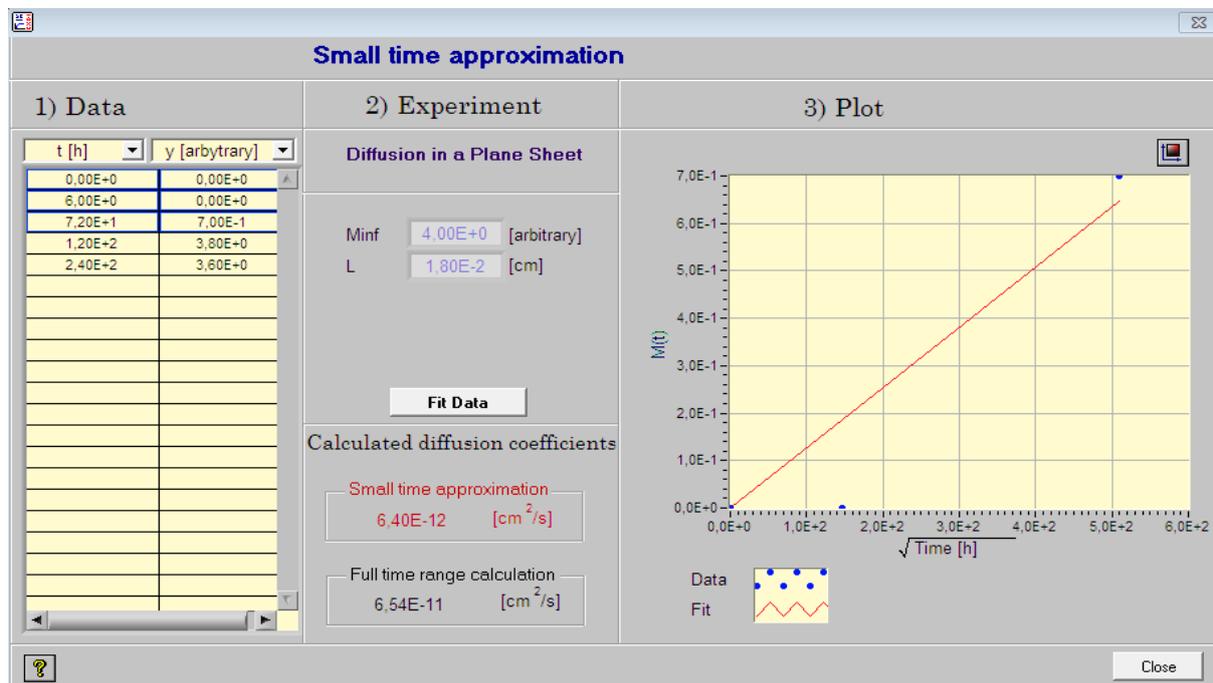


Figure III-16: Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 40°C pour les temps courts

Modélisation mathématique

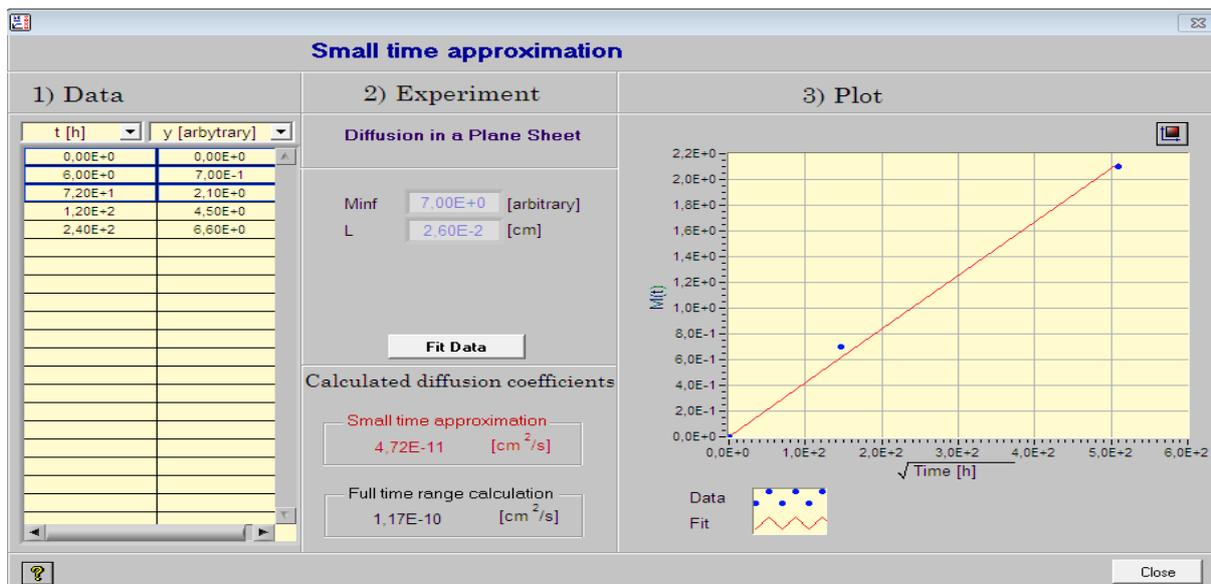


Figure III-17 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 70°C pour les temps courts

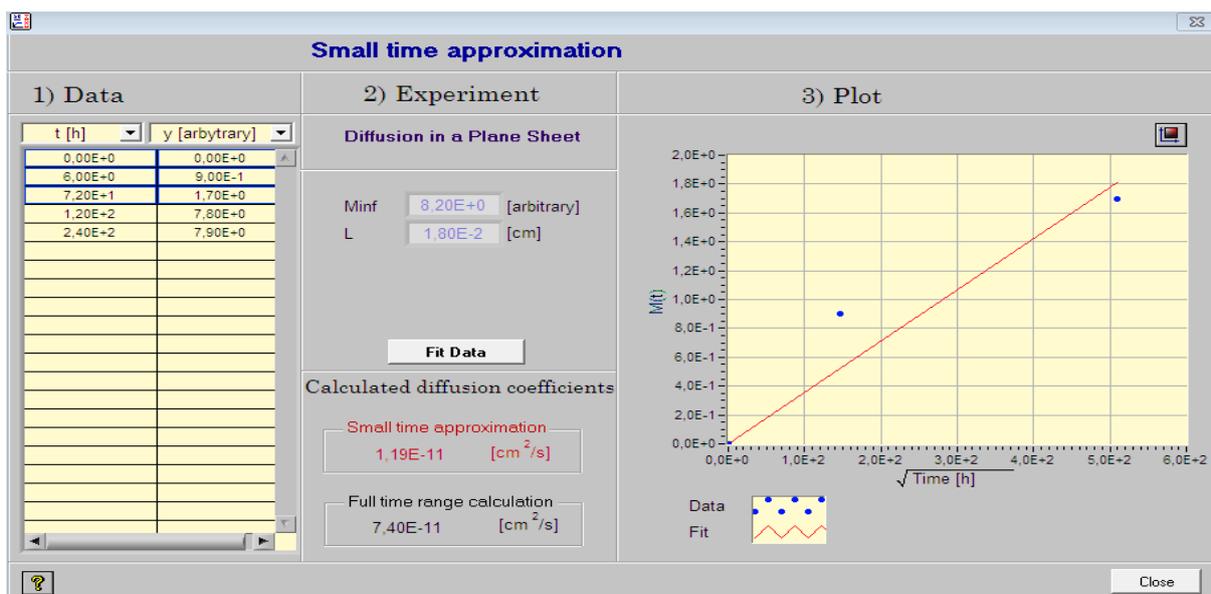


Figure III-18 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 70°C pour les temps courts

Le logiciel trouve les coefficients de diffusion suivants :

Tableau III-15 : Coefficients de diffusion à 70 et 40 °C pour les deux formats de bouteilles calculées par EXDIF en considérant tous les points

| Bouteille | $D_p(70^\circ\text{C})$ | $D_p(40^\circ\text{C})$ |
|--------------|---|---|
| Grand format | $7.4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $6.54 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| Petit format | $1.17 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $2.56 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ |

Modélisation mathématique

Tableau III-16 : Coefficients de diffusion à 70 et 40 °C pour les deux formats de bouteilles calculées par EXDIF avec l'approximation des temps courts

| Bouteille | D _p (70°C) | D _p (40°C) |
|--------------|---|---|
| Grand format | 1.19 10 ⁻¹¹ cm ² /s | 6.40 10 ⁻¹² cm ² /s |
| Petit format | 4.72 10 ⁻¹¹ cm ² /s | 2.90 10 ⁻¹⁰ cm ² /s |

Nous remarquons que pour chaque type de bouteille et à chaque température le coefficient de diffusion calculé par les deux expressions est différent, l'écart est en moyenne de 62%, nous en déduisons dans un premier temps que le coefficient de diffusion n'est pas constant dans le temps, ou bien que, réellement, la valeur de la migration atteinte à 240 heures de contact ne représente pas la valeur à l'équilibre.

Nous reprenons maintenant l'expression (23) pour les temps courts appliquée cette fois-ci à l'ensemble des points en gardant la même valeur de Minf :

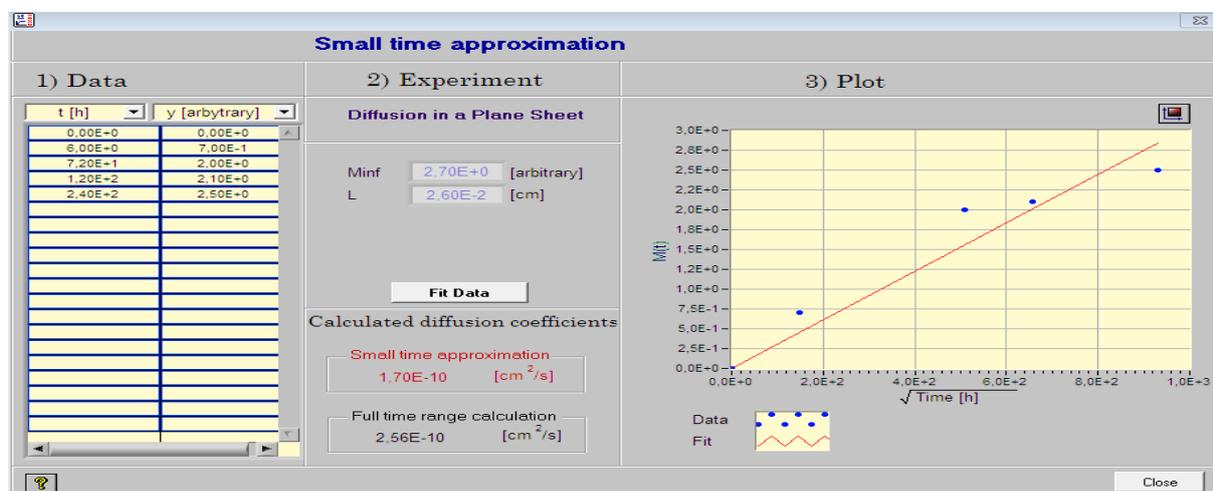


Figure III-19 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 40°C pour les temps courts

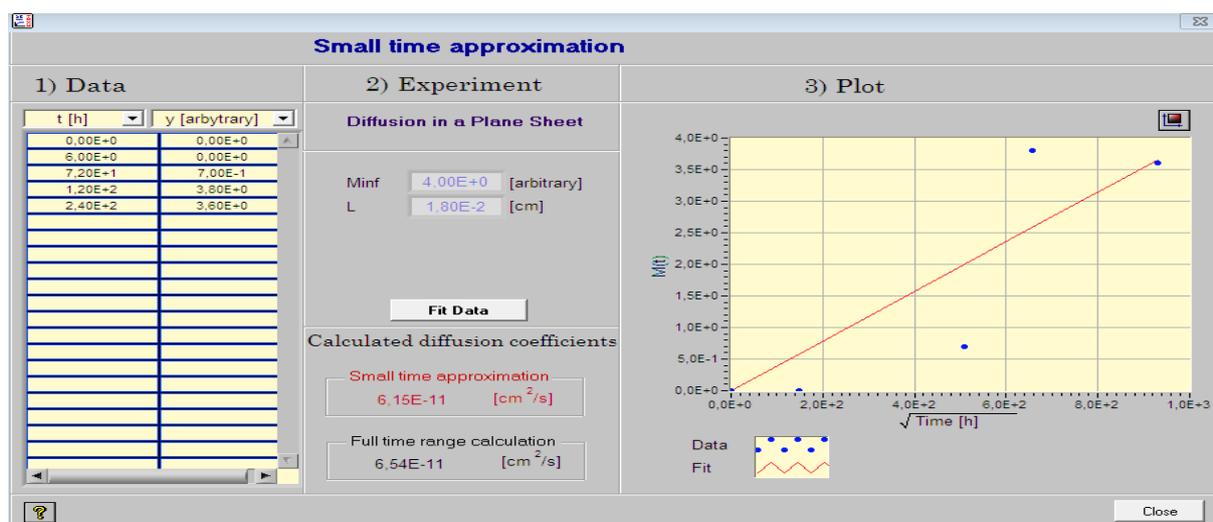


Figure III-20 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 40°C pour les temps courts

Modélisation mathématique

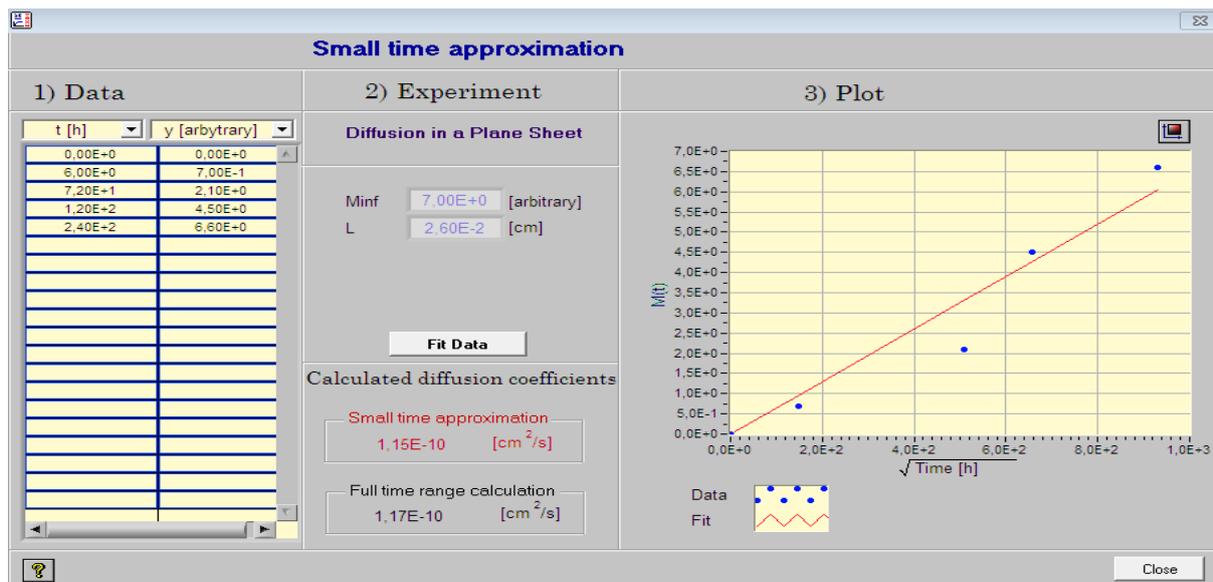


Figure III-21 : Modélisation de la migration globale pour une petite bouteille à 70°C pour les temps courts

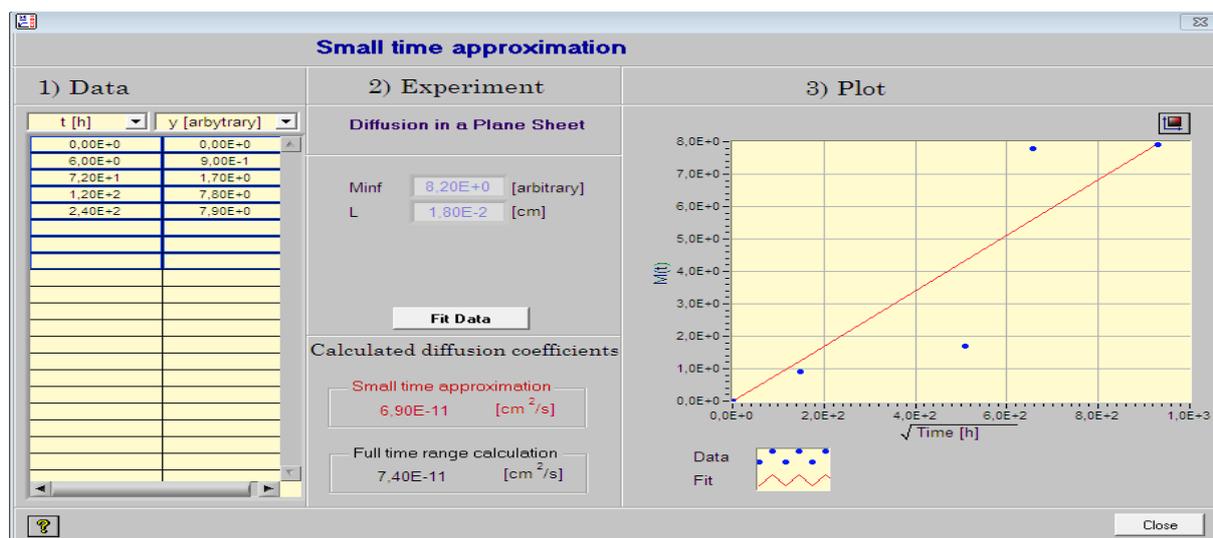


Figure III-22 : Modélisation de la migration globale pour une grande bouteille à 70°C pour les temps courts

Dans ce cas, le logiciel trouve les coefficients de diffusion suivants :

Tableau III-17 : Coefficients de diffusion à 70 et 40 °C pour les deux formats de bouteilles calculées par EXDIF avec l'approximation des temps courts

| Bouteille | D_p (70°C) | D_p (40°C) |
|--------------|---|---|
| Grand format | $6.90 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $6.15 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| Petit format | $1.15 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $1.70 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ |

L'écart du résultat de calcul du coefficient de diffusion par l'expression (21) et l'expression (23) des temps courts en prenant tous les points est en moyenne de 5% pour trois cinétiques

Modélisation mathématique

parmi les quatre. La seule exception se pose pour le cas des petites bouteilles à 40 °C, où l'écart est de 33% ce qui est relativement élevé par rapport aux trois autres cas. Nous expliquons cela par l'erreur expérimentale ainsi que par l'approximation des courbes. Nous en déduisons donc que le coefficient de diffusion est constant et surtout que les cinétiques suivies sont très lentes et qu'en réalité nous nous trouvons dans les temps courts.

Confirmons cette dernière déduction en refaisant le même travail mais cette fois-ci en doublant la valeur de M_{inf} , c'est-à-dire en supposant que la masse mesurée à $t=240h$ est la moitié de la masse des migrants dans le liquide à l'infini (limite de la condition des temps courts).

Tableau III-18 : Coefficients de diffusion à 70 et 40 °C pour les deux formats de bouteilles calculées par EXDIF pour $M_{inf}= 2x m_F(t=240h)$ en considérant tous les points

| Bouteille | $D_p(70^\circ C)$ | $D_p(70^\circ C)$ par l'approximation des temps courts | $D_p(40^\circ C)$ | $D_p(40^\circ C)$ par l'approximation des temps courts |
|--------------|---|--|---|--|
| Grand format | $1.86 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $1.86 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $1.70 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $1.70 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ |
| Petit format | $3.18 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $3.18 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $5.02 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ | $4.97 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ |

Ces résultats confirment bien que la cinétique de migration est très lente et que nous nous trouvons dans les temps courts. Les captures d'écran du logiciel EXDIF relatives à cette dernière étape sont présentées dans l'annexe 3.

Nous constatons par ailleurs que le coefficient de diffusion, à une température donnée, a une plus grande valeur pour les petites bouteilles. Ceci s'explique par leur taux de cristallinité valant 17% contre 37% trouvé pour les grande. La diffusion étant favorisée dans la phase amorphe, le PET de la petite bouteille montre plus de facilité au déplacement de la matière.

Nous avons confirmé à travers ces derniers résultats que l'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant dans le temps est vérifiée et qu'il dépend uniquement de la température suivant une loi type Arrhenius de la forme :

$$D_P = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (21)$$

Le but maintenant étant de déterminer les paramètres D_0 et E_a , nous ferons le calcul à partir des coefficients de diffusion trouvés pour les bouteilles de grand format seulement, car pour le petit format, nous avons rencontré une anomalie ($D_P(70^\circ C) < D_P(40^\circ C)$) due probablement à l'erreur d'expérimentation, alors qu'en réalité D_P est une fonction croissante de la température.

Après un calcul simple nous trouvons :

$$D_0 = 4.75 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (22)$$

$$E_a = 2676.2 \text{ j/mol} \quad (23)$$

Modélisation mathématique

III.2.2 Deuxième approche : Modèle de résistance globale au transfert de matière

Comme énoncé précédemment, cette approche consiste à trouver un modèle de cinétique de migration globale à partir de la résolution de l'équation suivante² :

$$-\frac{dm}{dt} = kA(C_S(t) - C_L(t)) \quad (24)$$

- m : Masse des migrants dans le plastique en μg
- k : Coefficient de transfert de matière global en $\text{g h}^{-1} \text{dm}^{-2}$
- A : Surface d'échange en dm^2
- C_S : Concentration des migrants dans le solide en $\mu\text{g/g}$ de solide
- C_L : Concentration des migrants dans les liquides en $\mu\text{g/g}$ de liquide

Elle traduit le fait que le flux de transfert de masse des migrants dans le plastique est proportionnel à la différence de concentration de ces derniers dans le solide et dans le liquide.

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Coefficient de partage égale à 1
- Perte de masse dans la phase solide due à la migration des constituants compensée par une masse équivalente de liquide comblant les vides laissés par les migrants.

Soit :

$$\mathbf{M} = \mathbf{m}_S + \mathbf{m}_L \quad (25)$$

- M : Masse totale du système liquide-solide
- m_S : Masse du solide
- m_L : Masse du liquide

Aussi :

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{m}_S}{\mathbf{m}_S + \mathbf{m}_L} \quad (26)$$

$$\Rightarrow \mathbf{m}_S = \mathbf{s} \cdot \mathbf{M} \quad (30)$$

Et :
$$\mathbf{m}_L = (\mathbf{1} - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{M} \quad (31)$$

En faisant un bilan global des migrants dans le système à un instant t , nous écrivons :

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{C}_0 = \mathbf{s} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{C}_S(t) + (\mathbf{1} - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{C}_L(t) \quad (32)$$

- C_0 : quantité maximum extractible des migrants dans le solide

Du bilan de matière (32) nous pouvons écrire C_S en fonction de C_L :

² (Mafart, 2004)

Modélisation mathématique

$$C_S(t) = C_0 - \frac{1-s}{s} C_L(t) \quad (33)$$

En remplaçant $C_S(t)$ par sa nouvelle expression (33) dans l'équation (27) nous avons :

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{kA}{s} (s C_0 - C_L(t)) \quad (34)$$

Sachant que :

$$C_S(t) = \frac{m(t)}{m_S} \quad (35)$$

Nous obtenons alors l'équation différentielle ordinaire à variable séparable suivante :

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{kA}{s m_S} (s C_0 - C_L(t)) \quad (36)$$

Et en remplaçant dC_S par l'expression (33) en fonction de dC_L nous trouvons :

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{kA}{(1-s)m_S} (s C_0 - C_L(t)) \quad (27)$$

Après intégration nous obtenons :

$$C_L(t) = s C_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{k.A}{(1-s)m_S} t\right) \right) \quad (28)$$

En remplaçant dans l'équation (33) nous trouvons $C_S(t)$:

$$C_S(t) = s C_0 \left(1 + \frac{1-s}{s} \exp\left(-\frac{k.A}{(1-s)m_S} t\right) \right) \quad (29)$$

Les inconnues sont C_0 et k , elles seront déterminées à l'aide du logiciel MATLAB par la méthode de régression non linéaire de Levenberg-Marquardt.

Tableau III-19 : Données pour le calcul de C_0 et k

| Expériences | m_S (g) | s |
|-------------------------|-----------|--------|
| Grande bouteille, 40°C | 3.1564 g | 0.0312 |
| Grande bouteille, 70°C | 3.1417 g | 0.0311 |
| Petite bouteille, 40°C | 2.4089 g | 0.0240 |
| Petite bouteille, 70 °C | 2.3922 g | 0.0239 |

Modélisation mathématique

Tableau III-20 : Valeurs de C_0 et k

| Expérience | Modèles | C_0 ($\mu\text{g/g}$) | k (g/h dm^2) | R^2 |
|-------------------------------|--|------------------------------|--------------------------|--------|
| Grande bouteille, 40°C | $C_L(t) = 0.0312 C_0(1 - \exp(-\frac{k}{3.0579}t))$ $C_S(t) = 0.0312 C_0(1 + 31.05\exp(-\frac{k}{3.0579}t))$ | 1630 | 0.01914 | 0.8171 |
| Grande bouteille, 70°C | $C_L(t) = 0.0311 C_0(1 - \exp(-\frac{k}{3.0440}t))$ $C_S(t) = 0.0311 C_0(1 + 31.15\exp(-\frac{k}{3.0440}t))$ | 3573 | 0.01860 | 0.8365 |
| Petite bouteille, 40°C | $C_L(t) = 0.0240 C_0(1 - \exp(-\frac{k}{2.3511}t))$ $C_S(t) = 0.0240 C_0(1 + 40.67\exp(-\frac{k}{2.3511}t))$ | 2255 | 0.00823 | 0.6970 |
| Petite bouteille, 70 °C | $C_L(t) = 0.0239 C_0(1 - \exp(-\frac{k}{2.3350}t))$ $C_S(t) = 0.0239 C_0(1 + 40.84\exp(-\frac{k}{2.3350}t))$ | 4922 | 0.00844 | 0.9767 |

De ces résultats, nous remarquons que la quantité maximale extractible C_0 du plastique dépend surtout de la température, ce qui est cohérent, car le transfert de matière est favorisé par l'augmentation de celle-ci.

Par contre, pour le coefficient de transfert de matière, nous remarquons qu'il dépend surtout de l'épaisseur de la bouteille, c'est pour cela qu'on a $k_{PB} < k_{GB}$ car, en effet, la petite bouteille est plus épaisse que la grande bouteille.

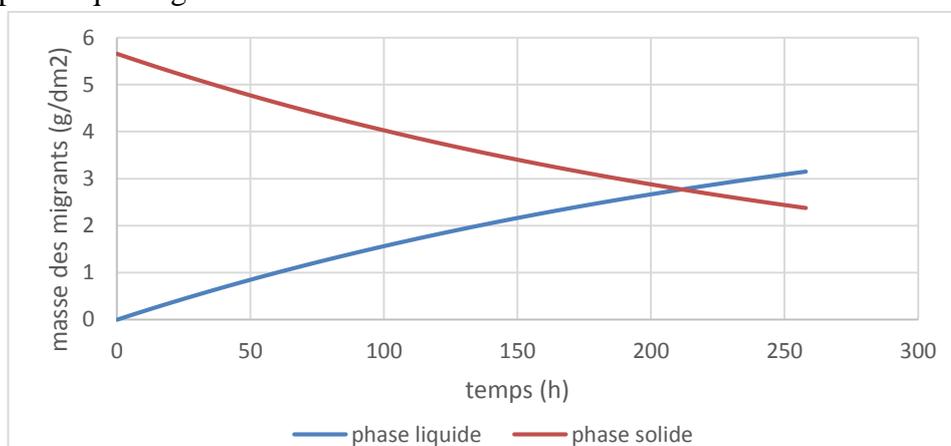


Figure III-23 : Cinétique de migration globale à 40°C pour la petite bouteille

Modélisation mathématique

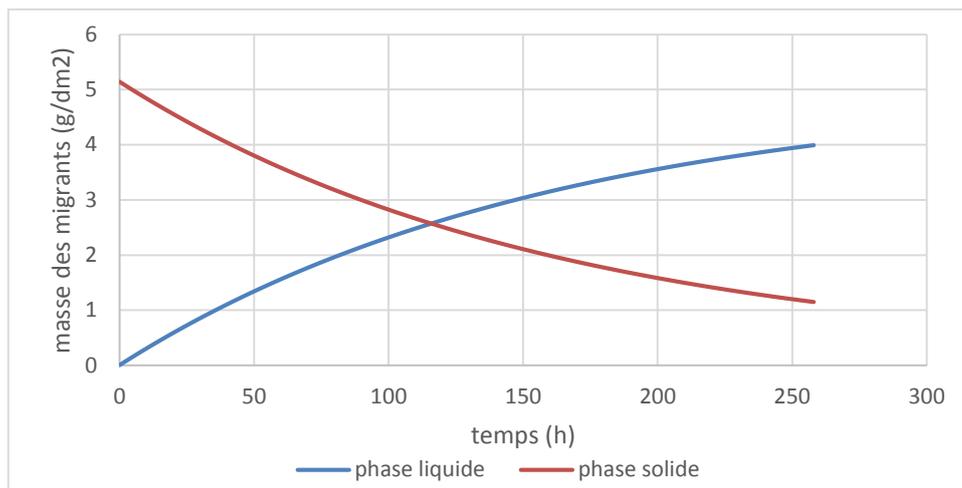


Figure III-24 : Cinétiques de migration globale à 40°C pour la grande bouteille

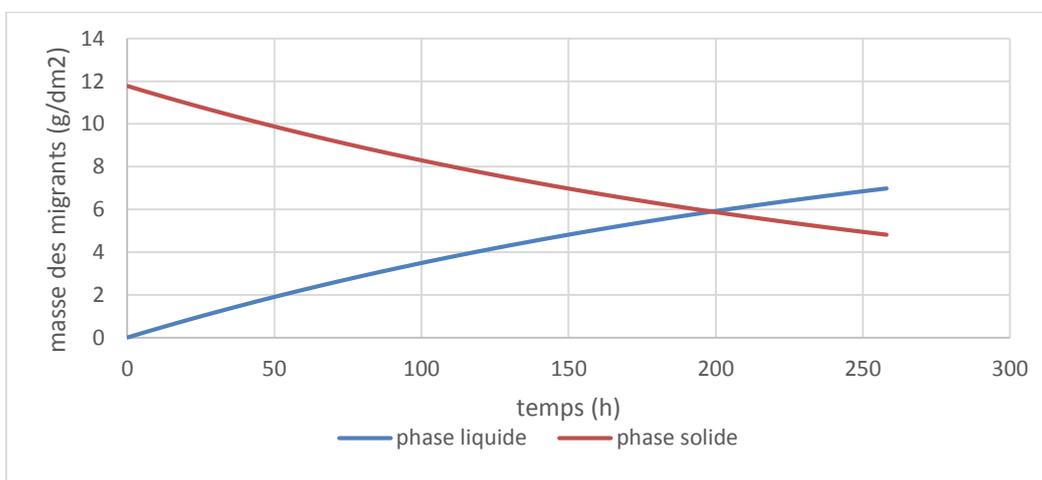


Figure III-25 : Cinétiques de migration globale à 70°C pour la petite bouteille

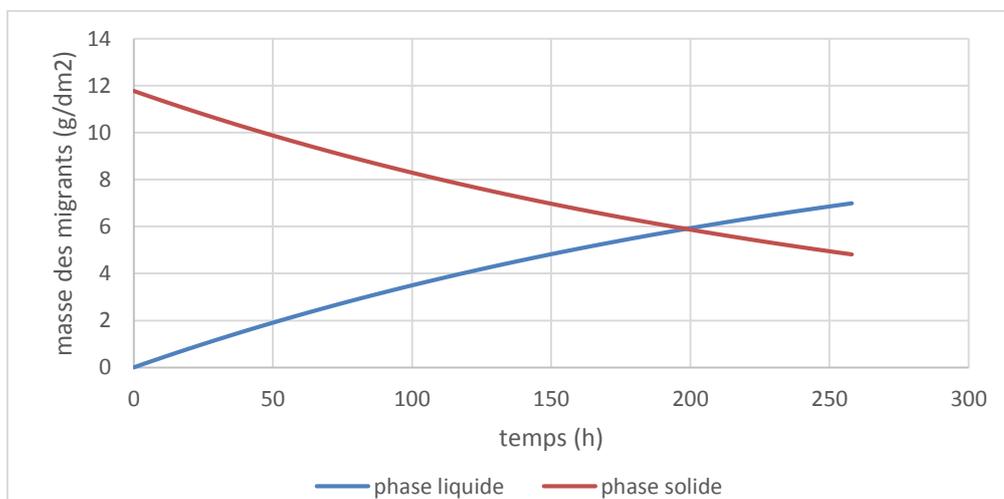


Figure III-26 : Cinétiques de migration globale à 70°C pour la grande bouteille

Modélisation mathématique

A travers ces deux approches différentes, nous avons pu modéliser le phénomène de migration. Dans un premier temps, nous avons négligé la résistance dans la phase liquide, puis nous avons pris en considération toutes les résistances au transfert. La deuxième approche devrait mieux représenter le phénomène de migration globale, car elle est basée sur moins d'hypothèses que la première, et prend en considération toutes les éventuelles résistances à la migration, indépendamment de la forme géométrique du milieu.

III.2.3 Etude comparative :

Cette étude consiste à comparer les résultats obtenus par les différentes méthodes expérimentales et numériques en calculant les écarts absolus pour chaque modèle par rapport aux essais à 40°C pris comme références. Le but de cette démarche est de confronter les différentes approches utilisées et de vérifier la cohérence des résultats trouvés.

Tableau III-21 : Etude comparative des résultats de la modélisation de la cinétique de migration globale à 40°C pour la petite bouteille.

| Cinétique de la migration globale à 40°C pour la petite bouteille (mg/dm ²) | | | | | | | |
|---|------------------------|---------------------------------------|--------------|---|--------------|--|--------------|
| temps (h) | valeurs expérimentales | valeurs données par le plan factoriel | écart absolu | valeurs données par le 1er modèle fondamental | écart absolu | valeurs données par le 2ème modèle fondamental | écart absolu |
| 0 | 0 | - | - | 0,2 | 0,2 | 0,0 | 0,0 |
| 6 | 0,7 | 0,4 | 0,3 | 0,55 | 0,15 | 0,1 | 0,6 |
| 72 | 2 | 1,5 | 0,5 | 1,65 | 0,35 | 1,2 | 0,8 |
| 120 | 2,1 | 2,2 | 0,1 | 2,05 | 0,05 | 1,9 | 0,2 |
| 240 | 2,5 | 4,0 | 1,5 | 2,85 | 0,35 | 3,0 | 0,5 |
| écart absolu moyen | | | 0,6 | | 0,22 | | 0,4 |

Tableau III-22 : Etude comparative des résultats de la modélisation de la cinétique de migration globale à 40°C pour la grande bouteille.

| Cinétique de la migration globale à 40°C pour la grande bouteille (mg/dm ²) | | | | | | | |
|---|------------------------|---------------------------------------|--------------|---|--------------|--|--------------|
| temps (h) | valeurs expérimentales | valeurs données par le plan factoriel | écart absolu | valeurs données par le 1er modèle fondamental | écart absolu | valeurs données par le 2ème modèle fondamental | écart absolu |
| 0 | 0 | - | - | 0,25 | 0,25 | 0,0 | 0,0 |
| 6 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,5 | 0,2 | 0,2 |
| 72 | 0,7 | 1,2 | 0,5 | 2,1 | 1,4 | 1,8 | 1,1 |
| 120 | 3,8 | 2,0 | 1,8 | 2,7 | 1,1 | 2,6 | 1,2 |
| 240 | 3,6 | 4,0 | 0,4 | 3,6 | 0 | 3,9 | 0,3 |
| écart absolu moyen | | | 0,6 | | 0,65 | | 0,5 |

Modélisation mathématique

Nous pouvons déduire de cette comparaison que le modèle tenant compte de toutes les résistances au transfert semble être le plus représentatif de la migration globale dans le domaine étudié. En effet, ce dernier est non seulement le modèle qui donne l'écart moyen le plus faible par rapport aux résultats expérimentaux pour la grande bouteille, et un écart moyen intermédiaire pour la petite bouteille, mais nous constatons aussi que les résultats retrouvés par ce modèle s'écartent des résultats expérimentaux d'une valeur toujours inférieure à l'erreur expérimentale, évaluée dans le chapitre précédent à 0.6 mg/dm^2 , avec un seuil de confiance de 99% selon le modèle de Student.

III.3 Conclusion de la modélisation mathématique :

La modélisation a été un outil très pratique à notre étude expérimentale. Elle a permis de décrire le phénomène et d'obtenir des résultats en un temps très court et avec une bonne précision.

Le plan factoriel a permis de modéliser la migration globale sans avoir recours à l'explication théorique du phénomène. En se basant uniquement sur la série d'expériences réalisées, nous avons pu créer un outil simple de quantification de la migration globale sur le domaine étudié, sous forme d'un polynôme d'ordre 1. La planification factorielle a permis aussi d'étudier la cinétique des effets et de vérifier les observations empiriques formulées dans le chapitre précédent.

Par ailleurs, les modèles fondamentaux donnent une bonne description du phénomène. Ils ont permis de trouver le coefficient de diffusion, de confirmer qu'il est constant dans le temps et que sa valeur est inversement proportionnelle au taux de cristallinité du PET, mais surtout de prouver que le phénomène de migration est très lent et que, pour la cinétique étudiée, il, prend place dans les temps courts.

Dans la deuxième approche, en considérant la résistance au transfert de matière, la modélisation mathématique a permis de déterminer la quantité maximale extractible dans chaque format de plastique et de montrer qu'elle dépend de la température. De plus, cette approche a permis de trouver un coefficient de transfert de matière global entre la phase solide et la phase liquide qui dépend essentiellement du format de la bouteille.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail a été d'étudier le phénomène de migration des constituants des bouteilles en PET vers l'eau minérale, dans un souci de préserver la santé du consommateur contre un éventuel risque de contamination de l'eau qu'il consomme, et de sensibiliser les organismes de contrôle nationaux sur l'importance de la mise en vigueur d'une réglementation rigoureuse et d'un processus de vérification efficace de la qualité des emballages destinés à nos produits alimentaires.

Ce Projet de Fin d'Etudes s'est basé sur une panoplie de textes réglementaires et normatifs internationaux, dictant les procédures et conditions de contrôle du phénomène de migration. Il est composé d'une grande partie expérimentale menée en plusieurs étapes et d'une approche numérique.

- La première étape expérimentale réalisée a consisté en des essais de migration globale par immersion totale, visant à évaluer la conformité des emballages aux exigences de la réglementation européenne et à suivre la cinétique de migration globale, permettant ainsi d'analyser l'influence des différents paramètres de conditionnement et de stockage. L'étude de conformité a montré que la migration globale reste, dans le cas étudié, assez loin de la limite imposée par la réglementation européenne et ne représente que 36% de la norme fixée.
- Une expérience de vieillissement photothermique accéléré, équivalente à un entreposage d'environ une année à des conditions climatiques ambiantes, a été réalisée sur l'eau minérale en vue de montrer l'effet du stockage sur la migration globale et par conséquent sur la qualité du produit. L'eau a été analysée par diverses mesures de ses paramètres physico-chimiques avant et après vieillissement accéléré. Nous avons remarqué, suite à ces essais, une modification de ses propriétés, notamment le pH, la conductivité, le TAC et la dureté. Ces résultats révèlent, non seulement qu'il y a eu migration du PET vers l'eau, mais aussi que des réactions de dégradation, des phénomènes de sorption et de désorption ont eu lieu.
- Des échantillons des bouteilles en PET ont été caractérisés par une analyse par DSC et par IRTF, avant contact avec l'eau minérale et après vieillissement photothermique accéléré. La première analyse a montré des modifications des propriétés thermiques du polymère, confirmant un changement dans sa structure cristalline sous l'effet de la haute température et des UVA. La deuxième analyse a révélé une variation de la composition chimique du PET, expliquée par des réactions de photolyse et de dégradation thermique des macromolécules.
- Le phénomène de migration étant mis en évidence, nous avons tenté de pousser l'étude plus loin, en essayant d'identifier certains composés à fort potentiel de migration. Pour cela, nous avons réalisé deux extractions solide-liquide à l'éthanol pur du PET vierge et

Conclusion générale

du PET ayant été en contact avec le simulant alimentaire. Les extraits récupérés ont été analysés par CG-FID.

Les résultats de cette analyse ont montré la présence de plusieurs migrants ayant des taux de migration dépassant les 45%. Quatre parmi ces composés ont été identifiés, il s'agit du diméthylphtalate, un plastifiant, du nonylphénol, un produit de dégradation des antioxydants, de l'isopropylbenzène et du p-xylène, deux sous-produits de synthèse.

En se basant sur les nombreuses expériences de migration globale réalisées et sur les différentes cinétiques tracées, nous avons pu développer un modèle mathématique du phénomène de migration globale, utile pour prédire les valeurs de la migration sans passer par l'expérience. Ceci a été réalisé en adoptant deux approches numériques :

- La modélisation formelle est réalisée en considérant un plan d'expériences de trois paramètres (temps de contact, épaisseur du polymère, température) et deux niveaux (minimum et maximum). Les résultats ont montré que le temps et la température sont les paramètres les plus influents sur la migration globale durant toute la durée de stockage, et tout le domaine de température auquel la bouteille peut être exposée. Cependant, lorsque la température devient assez élevée, c'est la durée de contact qui devient déterminante pour ce phénomène de migration globale. L'épaisseur, variant inversement au volume de la bouteille, se trouve être un facteur d'influence négligeable comparé aux deux autres paramètres. Néanmoins, son effet négatif sur la migration globale est conservé quel que soit le domaine considéré. La variabilité des différents effets a guidé cette étude vers un suivi des cinétiques en élaborant une série de plans factoriels à deux paramètres et deux niveaux, ce qui a apporté un degré de précision à la modélisation formelle.
- La modélisation fondamentale s'est basée sur deux modèles ayant un fondement théorique. Le premier modèle est la solution de la deuxième loi de Fick et nous a permis de définir un coefficient de diffusion à l'aide du logiciel EXDIF. Nous avons aussi démontré que ce coefficient de diffusion est constant dans le temps en le comparant à celui de la solution de l'équation de Fick trouvé par l'équation de l'approximation des temps courts. Nous avons déduit que le coefficient de diffusion dépend uniquement de la température.

Ce deuxième modèle a pour fondement la proportionnalité entre le flux de matière qui traverse les deux phases, liquide et solide, et le gradient de concentration des migrants entre les deux phases. Ce modèle, d'utilisation simple, permet de définir un coefficient de transfert de matière global et d'estimer la quantité maximale extractible de migrants du PET.

En conclusion, nous pouvons dire que les différents résultats obtenus sont très intéressants et peuvent servir lors de l'établissement de recommandations strictes associées au procédé de fabrication de ce matériau et en tenant compte de l'utilisation réelle des bouteilles en PET par le consommateur algérien.

Conclusion générale

Cette étude gagnerait à être complétée par :

- 1) L'utilisation de techniques d'analyse plus sophistiquées telles que la GC-MS, la SAA, ainsi que des méthodes spécifiques au dosage des composés inorganiques comme l'antimoine et le plomb ;
- 2) L'étude de l'influence d'autres paramètres variables tels que la puissance des UVA ;
- 3) L'étude toxicologique des différents composés détectés afin d'évaluer leurs effets sur la santé humaine.

Bibliographie

- (2014, 07 07). Récupéré sur US Food and Drug Administration: <http://www.fda.gov>
- (2014, 07 07). Récupéré sur US Food and Drug Administration: <http://www.fda.gov>
- (2015, Avril 3). Récupéré sur lachimie: <http://www.lachimie.fr>
- (2015, Avril 3). Récupéré sur Royal Society of Chemistry: <http://www.rsc.org/>
- (2015, Avril 4). Récupéré sur Solides divisés technologies: <http://www.sd-tech.com/>
- (s.d.). Récupéré sur <http://www.valorlux.lu/fr/plastique>.
- A. Barnes, K., Sinclair, C. R., & Watson, D. (2007). Chemical migration and food contact materials. CRC Press.
- Arabi, L. W., & Saidi, S. (2013, Juin 20). Etude des interactions contenants-contenus : Cas des emballages destinés aux corps gras. Alger, Algérie: Ecole Nationale Polytechnique.
- ASCO. (2011). matériaux des produits et compatibilité.
- Bach Campa, C. (2011, novembre 14). Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en polyéthylène téréphtalate (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants. France.
- Ben Romdhane, H. (2002). utilisation des films en polymères dans l'emballage. *URSAM-FST*.
- Bourdillon, C. (2001, Juillet). Notions de base sur les incertitudes et le traitement des données expérimentales en physique, chimie et biologie.
- Codex. (1981). Norme Codex pour les eaux minérales naturelles.
- Combette, P., & Ernoult, I. (2005). *Physique des polymères*. Hermann éditeurs.
- Cunat, P.-J. (s.d.). Aciers inoxydables, propriétés et résistance à la corrosion. *techniques de l'ingénieur*.
- Department of Polymer Science University of Southern Mississippi . (s.d.). Récupéré sur <http://www.pslc.ws>: <http://www.pslc.ws/french/crystal.htm>
- Department of Polymer Science University of Southern Mississippi . (s.d.). Récupéré sur <http://www.pslc.ws>: <http://www.pslc.ws/french/crystal.htm>
- Détermination des caractéristiques physiques par la méthode DSC. (2008, Avril). le groupe d'étude des modes opératoires.
- Environmental protection department of the government of the Hong Kong special administrative region. (2000). protocole expérimental HS 1001. *test de migration globale par immersion totale*. Hong Kong.
- Flanders' PlasticVision. (s.d.). www.plasticvision.be.
- *histoire de la bouteille*. (2015). Récupéré sur <http://www.eauminerale.com>
- Institut d'enseignement supérieur de la Guyane. (s.d.). La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- Journal officiel de la république algérienn n°59. (2003, Octobre 5).
- Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire n°58. (2013, Novembre 15).
- Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire n°6. (1989).
- Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire n°83. (2005, Décembre 25).
- Journal officiel del'Union européenne. (2002, Aout 15).

Bibliographie

- Journal officiel de l'Union européenne. (2011, Janvier 15).
- Journal officiel des communautés européennes. (1997, Aout 12).
- Journal officielle de la République Algérienne Démocratique et Populaire n°15. (2009, Mars 8).
- Larousse. (s.d.). Récupéré sur http://larousse.fr/encyclopedie/divers/matiere_plastique/80411
- Le centre algérien du contrôle de la qualité et de l'emballage. (2013). *l'emballage, facteur de qualité*.
- L'Institut National de la Recherche Agronomique. (1998). *Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur*.
- Mafart, P. (2004). *Génie industriel alimentaire, Techniques séparatives*. Tec & Doc.
- MCNAIR, H. M., & MILLER, J. M. (2009). *Basic gas chromatography*. JOHN WILEY & SONS, INC.
- Merchant Research & Consulting Ltd. (s.d.).
- Mercier, J. P., & Marécha, E. (1996). *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*. Lausanne: presses polytechniques et universités Romandes.
- National institute of standards and technology. (2015). *webbook de chimie*. Récupéré sur National institute of standards and technology: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires OSAV. (2006, Mars 3). Téléchargé gratuitement sur Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires OSAV: <http://www.blv.admin.ch/themen/04678/04887/04889/index.html?lang=fr>
- Simoneau, C. (2009). *Guidelines on testing conditions for articles in contact with foodstuffs*. CRL-NRL-FCM.
- Slimani, A. (2010). Conception et modélisation d'un capteur acoustique. Algérie.
- Wagner, M., & Oehlman, J. (2009). *Environmental Science and Pollution Research*.

Annexe

Annexe 1

Annexe

Sur le tableau suivant, nous portons toutes les données relatives aux conditions de réalisation des essais de migration globale, ainsi que les détails des résultats obtenus. Nous présentons aussi les conditions de l'essai de migration spécifique.

Tableau 1 : Conditions et résultats des essais de migration globale et spécifique

| expériences | | | | | | | évaporation | | |
|-------------|-----------|-------|--------|-----------------------|---------------------|--|---|---|----------------------|
| tube | épaisseur | Temps | T (°C) | Date de mise en place | Date de retrait | M ₀ masse initiale du plastique (g) | Masse cristallisoir sec (g) | Masse du cristallisoir + résidu (g) | Masse du résidu (mg) |
| 1 | esup | 10j | 40 | 01/03/2015 17h | 11/03/2015 17h | 2.3757 | 67.7054 67.7060 67.7061 | 67.7093 67.7092 | 3.1 |
| 2 | esup | 10j | 70 | 01/03/2015 17h05 | 11/03/2015 17h05 | 2.5117 | 73.5710 73.5714 | 73.5783 73.5786 | 7.2 |
| 3 | einf | 3j | 40 | 30/03/2015 14h45 | 02/04/2015 14h45 | 2.9440 | 65.8546 65.8535 65.8534 | 65.8548 65.8547 | 1.3 |
| 4 | einf | 3j | 70 | 19/03/2015 15h49 | 22/03/2015 15h49 | 3.1610 | 66.4826 66.4831 | 66.4850 66.4850 | 1.9 |
| 5 | esup | 3j | 40 | 02/03/2015 9h39 | 05/03/2015 9h39 | 2.3926 | 70.4817 70.4832 70.4835 70.4816 70.4811 | 70.4838 70.4837 | 2.6 |
| 6 | esup | 3j | 70 | 19/03/2015 16h34 | 22/03/2015 16h34 | 2.3158 | 70.4879 70.4881 | 70.4908 70.4908 | 2.7 |
| 7 | einf | 5j | 40 | 02/03/2015 10h08 | 07/03/2015 10h08 | 3.2293 | 66.4779 66.4778 | 66.4791 66.4817 66.4808 66.4824 66.4822 | 4.4 |
| 8 | einf | 5j | 70 | 02/03/2015 10h08 | 07/03/2015 10h08 | 3.1714 | 66.7029 66.7026 | 66.7112 66.7071 66.7095 66.7107 66.7108 | 8.4 |
| 9 | esup | 5j | 40 | 02/03/2015 10h25 | 07/03/2015 10h25 | 2.5107 | 66.8023 66.8023 | 66.8032 66.8049 66.8050 | 2.7 |

Annexe

Tableau 2 : Conditions et résultats des essais de migration globale et spécifique (suite)

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|------|-----|------|---------------------|---------------------|----------|---|---|-----|
| 10 | esup | 5j | 70 | 02/03/2015 10h28 | 07/03/2015 10h28 | 2.2796 | 65.8483 65.8479 | 65.8520 65.8537 65.8530 65.8530 | 5.1 |
| 11 | einf | 10j | 40 | 02/03/2015 10h50 | 12/03/2015 10h50 | 3.0693 | 65.8529 65.8522 65.8515 65.8515 | 66.8564 66.8558 65.8557 | 4.2 |
| 12 | einf | 10j | 70 | 03/03/2015 8h30 | 13/03/2015 8h30 | 3.1065 | 66.7100 66.7091 66.7082 66.7079 | 66.7142 66.7162 66.7164 | 8.5 |
| 13 | esup | 6h | 40 | 03/03/2015 9h14 | 03/03/2015 15h14 | 2.3566 | 66.4759 66.4761 | 66.4813 66.4783 66.4770 66.4774 | 1.3 |
| 14 | esup | 6h | 70 | 03/03/2015 9h12 | 03/03/2015 15h12 | 2.4616 | 67.7017 67.7012 | 67.7042 67.7031 67.7029 67.7025 | 1.3 |
| 15 | einf | 6h | 40 | 03/03/2015 9h17 | 03/03/2015 15h17 | 3.1720 | 70.4796 70.4799 | 70.4817 70.4806 70.4805 | 0.6 |
| 16 | einf | 6h | 70 | 03/03/2015 9h17 | 03/03/2015 15h17 | 3.1278 | 66.7026 66.6991 66.7000 66.6994 66.6990 | 66.7027 66.7004 66.7005 | 1.5 |
| 17 | esup | 10j | 9 | 04/03/2015 10h30 | 14/03/2015 10h30 | 2.6601 | 73.5755 73.5752 | 73.5794 73.5765 73.5793 73.5800 73.5783 73.5777 73.5772 | 2 |
| 18 | einf | 10j | 9 | 19/03/2015 15h06 | 29/03/2015 15h06 | 3.0446 | 68.8086 68.8085 | 66.8094 66.8102 66.8093 66.8098 | 0.9 |
| 19 | esup | 6h | 9 | 06/04/2015 10h35 | 06/04/2015 16h35 | 2.4848 | 67.7103 67.7100 | 70.7108 70.7106 | 0.6 |
| 20 | einf | 6h | 9 | 06/04/2015 11h10 | 06/04/2015 17h10 | 2.8929 | 70.4877 70.4878 | 70.4888 70.4885 | 0.7 |
| migration spécifique | einf | 10j | 40°C | 19/03/2015 14h55 | 29/03/2015 14h55 | 3.0304 g | - | - | - |

Annexe

Le tableau suivant rassemble les masses des résidus à blanc mesurés dans les trois essais témoin, ainsi que les conditions et résultats des essais effectués pour déterminer l'erreur expérimentale.

Tableau 3 : Essais de mesure de l'erreur expérimentale et essais témoin

| Témoins | | | | Expérience essais de mesure de l'erreur | | | | | | | Evaporation des essais de mesure de l'erreur | | |
|---------|--|----------------------------------|----------------------|---|-----------|-------|--------|-----------------------|---------------------|--|--|----------------------------------|----------------------|
| tube | Masse du cristallin sec (g) | Masse du cristallin + résidu (g) | Masse du résidu (mg) | tube | épaisseur | Temps | T (°C) | Date de mise en place | Date de retrait | M ₀ masse initiale du plastique (g) | Masse cristallin sec (g) | Masse du cristallin + résidu (g) | Masse du résidu (mg) |
| T1 | 66.7088 66.7085 | 66.7089 66.7092 | 0.7 | E1 | einf | 3j | 40 | 30/03/2015 14h45 | 02/04/2015 14h45 | 2.9440 | 66.7137 66.7129 66.7138 66.7128 66.7135 66.7137 | 66.7154 66.7149 | 1.2 |
| T2 | 73.5763 73.5766 73.5755 73.5760 | 73.5763 73.5764 | 0.4 | E2 | einf | 3j | 40 | 30/03/2015 15h00 | 02/04/2015 15h00 | 3.0731 | 70.4868 70.4867 | 70.4880 70.4878 | 1.1 |
| T3 | 66.8083 66.8090 66.8089 | 66.8095 66.8095 | 0.6 | E3 | einf | 3j | 40 | 30/03/2015 11h44 | 02/04/2015 11h44 | 3.1425 | 65.8546 65.8535 65.8534 | 65.8548 65.8547 | 1.3 |

Nous présentons dans les deux tableaux qui suivent les mesures des épaisseurs le long de la petite et de la grande bouteille d'eau, qui ont servi à trouver leurs épaisseurs caractéristiques.

Tableau 4 : Série de mesure des épaisseurs le long de la petite bouteille d'eau

| h (cm) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| e (mm) | 0,27 | 0,31 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,31 | 0,28 | 0,42 | 0,32 | 0,2 | 0,18 | 0,15 | 0,26 | 0,26 | 0,32 | 0,25 | 0,21 | 0,24 |

Tableau 5 : Série de mesure des épaisseurs le long de la grande bouteille d'eau

| h (cm) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
|--------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|-----|------|------|-----|------|------|------|------|
| e (mm) | 0,21 | 0,17 | 0,18 | 0,17 | 0,12 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,11 | 0,13 | 0,11 | 0,11 | 0,17 | 0,15 | 0,3 | 0,21 | 0,18 | 0,2 | 0,37 | 0,13 | 0,3 | 0,19 | 0,27 | 0,15 | 0,21 |

Annexe

Le tableau suivant comporte toutes les données sur volumes des extraits et des concentrés, ainsi que les formules de calcul du taux de migration.

Tableau 6 : Données relatives à l'extraction et à la concentration

| | Plastique avant contact | Plastique après migration |
|---|---|---|
| extraction | $v(\text{solvant}+\text{extrait})=400\text{mL}$, $m(\text{extrait})=m_0$ | $v(\text{solvant}+\text{extrait})=400\text{mL}$, $m(\text{extrait})=m_f$ |
| 1 ^{ère} concentration | $v(\text{solvant}+\text{extrait})=93\text{mL}$, $m(\text{extrait})=m_0$ | $v(\text{solvant}+\text{extrait})=43\text{mL}$, $m(\text{extrait})=m_f$ |
| Subdivision du concentré 1 | $v_1=25\text{mL}$, $m(\text{extrait})=m_1$ $v_2=24\text{mL}$, $m(\text{extrait})=m_2$ $v_3=44\text{mL}$, $m(\text{extrait})=m_3$ $m_0=m_1+m_2+m_3$ $m_1/v_1=m_2/v_2=m_3/v_3$ | $v_1=22\text{ mL}$, $m(\text{extrait})=m_1$ $v_2=21\text{mL}$, $m(\text{extrait})=m_2$ $m_f=m_1+m_2$ $m_1/v_1=m_2/v_2$ |
| 2 ^{ème} concentration de v_1 | $v(\text{solvant}+\text{extrait})=6\text{ mL}$, $m(\text{extrait})=m_1$ | $v(\text{solvant}+\text{extrait})=8,5\text{ mL}$, $m(\text{extrait})=m_1$ |
| Calcul de m_0 | $m_0=(m_1/v_1)(v_1+v_2+v_3)$ | $m_f=(m_1/v_1)(v_1+v_2)$ |
| Taux de migration | $\tau = \frac{mf - m_0}{m_0}$ | |

Nous portons sur le tableau ci-après les valeurs des aires des pics harmonisés, et les masses leur correspondant. Ces valeurs nous ont permis de calculer les taux de migration par la formule indiquée dans le tableau précédent.

Tableau 7 : Calculs relatifs aux résultats de la chromatographie en phase gazeuse

| Temps de rétention (min) | Extrait du plastique avant contact | | | | Extrait du plastique après migration | | | | taux de migration (%) |
|--------------------------|--|----------------------------|--------|--------|---|-----------------------------|--------|--------|-----------------------|
| | Aire du pic (unité) | aire du pic harmonisée (%) | ml | m0 | Aire du pic (unité) | aire du pic harmonisée en % | ml | mf | |
| 7,53 | 637 | 5,6% | 0,0036 | 0,0132 | 824 | 5,9% | 0,0026 | 0,0051 | 61,0% |
| 9,91 | 764 | 6,7% | 0,0043 | 0,0158 | Pas de pic | 0,0% | 0,0000 | 0,0000 | 100,0% |
| 21,97 | 1768 | 15,6% | 0,0099 | 0,0367 | 2746 | 19,8% | 0,0088 | 0,0172 | 53,2% |
| 22,16 | 292 | 2,6% | 0,0016 | 0,0061 | 257 | 1,9% | 0,0008 | 0,0016 | 73,5% |
| 23,72 | 196 | 1,7% | 0,0011 | 0,0041 | 357 | 2,6% | 0,0011 | 0,0022 | 45,1% |
| 36,71 | 1528 | 13,5% | 0,0085 | 0,0317 | 2229 | 16,1% | 0,0071 | 0,0139 | 56,0% |
| 52,85 | 5554 | 49,0% | 0,0310 | 0,1152 | Pas de pic | 0,0% | 0,0000 | 0,0000 | 100,0% |
| | Aire globale=1076274 | | | | Aire globale=2644339 | | | | |
| | aire globale sans le solvant=11324 | | | | aire globale sans le solvant=13868 | | | | |
| | masse correspondant à l'aire globale=6 | | | | masse correspondant à l'aire globale=8,5 | | | | |
| | masse correspondant au solvant=5,93695 | | | | masse correspondant au solvant=8,4106 | | | | |
| | masse correspondant à l'aire globale sans solvant=0,0631 | | | | masse correspondant à l'aire globale sans solvant=0,04434 | | | | |

Annexe

Annexe 2

Annexe

Dans cette annexe, nous détaillons les 3 normes ayant servi à établir les mesures de la teneur en calcium, de la dureté et du titre alcalimétrique.

Dosage du calcium par la méthode Titrimétrique A l'EDTANa₂ (norme ISO 6058/1984) :

1. Principe :

Ce dosage est basé sur le titrage des ions calcium avec une solution aqueuse de l'EDTA à un pH compris entre 12 et 13. Le HSN qui forme un complexe rouge avec le calcium, est utilisé comme indicateur. Le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'interfère pas lors du dosage. Lors du titrage, l'EDTA réagit tout d'abord avec les ions calcium libre, puis avec les ions calcium combinés avec l'indicateur qui vire alors de la couleur rouge à la couleur bleu clair.

2. Réactifs :

- Hydroxyde de sodium NaOH ; solution 2 mol/l :

Dissoudre 8 g de NaOH dans 100 ml d'eau distillée, conserver dans un flacon en polyéthylène. Prendre des précautions afin d'éviter la contamination par le CO₂ atmosphérique.

- EDTANa₂, solution titrée 10 mmol/l :

Peser 3.725 g d'EDTA (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂ ; 2H₂O) après l'avoir séché à 80°C pendant 2 heures, dissoudre dans de l'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée. Conserver la solution d'EDTA dans une bouteille en polyéthylène et en vérifier la concentration de temps à autre.

- HSN, indicateur :

Mélanger soigneusement 0.2 g d'acide calcone carboxylique (C₂₁H₁₄N₂O₇ 3H₂O) et 100g de chlorure de sodium NaCl.

- Calcium, solution étalon de référence CaCO₃ à 10 mmol/l :

Peser 0.5005 g de CaCO₃ après séchage à 150°C pendant 2 heures, humidifier avec de l'eau distillée, ajouter goutte à goutte du HCl à 4mol/l jusqu'à ce que tout le carbonate soit dissous, éviter un excès d'acide, ajouter 100 ml d'eau et porter à ébullition quelques minutes afin d'éliminer le dioxyde de carbone. Refroidir et ajouter quelques gouttes de l'indicateur au rouge de méthyle, ajouter une solution ammoniacale à 3 mol/l jusqu'à ce que la solution devienne orange, transvaser la solution dans une fiole de 500 ml et amener au volume avec de l'eau distillée.

- HCl à 4 mol/l :

Diluer 12.3 ml du HCl à 37% dans 100 ml d'eau distillée. Conserver dans un flacon en verre blanc.

- Rouge de méthyle (C₁₅H₁₅N₃O₂) à 0.1% :

Dissoudre 0.1 g de rouge de méthyle dans 100 ml d'éthanol. Conserver dans un flacon en verre brun.

- Solution Ammoniacal (NH₄OH) à 3 mol/l :

Annexe

Diluer 13.2 ml d'ammoniac dans 100 ml d'eau distillée. Conserver dans un flacon en verre blanc.

3. Mode opératoire :

Le blanc : Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- Eau distillée : 50 ml
- NaOH à 2 mol/l : 2 ml
- HSN : 0.2 g

Le titre : Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- Solution titrée de CaCO₃ à 10 mmol/l : 20 ml
- Eau distillée : 30 ml
- NaOH à 2mol/l : 2 ml
- HSN : 0.2 g
- Titration à l'EDTA à 10mmol/l jusqu'au virage bleu T= 20 ml

L'échantillon : Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- Prise d'essai : 50 ml
- NaOH 2 mol/l : 2 ml
- HSN : 0.2 g
- Titration à l'EDTA à 10 mmol/l jusqu'au virage bleu.

4. Expression des résultats :

La teneur en calcium exprimée en mmol/l = $C_1 V_3 / V_0$

- C₁ : Concentration de l'EDTA en mmol/l
- V₀ : Prise d'essai
- V₃ : Volume de l'EDTA utilisé pour le dosage

La teneur en calcium exprimer en mg/l = $C_1 V_3 A / V_0$

- A : la masse molaire du calcium (40.08 g/mol)

Dosage de la somme du calcium et de magnésium (dureté totale) par la méthode titrimétrique à l'EDTANa₂ (norme ISO 6059 – 1984) :

1. Principe :

Ce dosage est basé sur le titrage par complexométrie du calcium et du magnésium avec une solution aqueuse de l'EDTA à un pH de 10. Le mordant noir 11, qui donne une couleur rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium, est utilisé comme indicateur. Lors du titrage, l'EDTA réagit tout d'abord avec les ions calcium et magnésium libre en solution, puis au point d'équivalence avec les ions calcium et magnésium combinés avec l'indicateur ce qui libère l'indicateur et provoque un changement de couleur de bordeaux ou violet à bleu. Les

Annexe

résultats sont exprimés en unité de concentration de quantité de matière. Si le calcium a été dosé séparément, la concentration en masse du magnésium peut être déterminée par calcul.

2. Réactifs :

- **Solution tampon K10 :**

Dissoudre 33.75 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 285 ml de solution ammoniacal à 25%, ajouter ensuite 2.5g du sel disodique de magnésium de l'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) et compléter à 500 ml avec de l'eau distillée. Conserver dans un flacon en polyéthylène.

- **EDTANa₂, Solution titrée à 10 mmol/l :**

Peser 3.725 g d'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) après l'avoir séché à 80°C pendant 2heures, dissoudre dans de l'eau et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée. Conserver la solution d'EDTA dans une bouteille en polyéthylène et en vérifier la concentration de temps à autre.

- **Mordant noir 11, indicateur :**

Dissoudre 0.25 g de NET ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) dans 12.5 ml d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) et compléter à 50 ml avec 37.5 ml de triéthanolamine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$). Conserver dans un flacon en verre brun.

- **Calcium, solution étalon de référence CaCO₃ à 10 mmol/l :**

Même procédure expliquée précédemment.

3. Mode opératoire :

Le blanc : Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- Eau distillée : 50 ml
- Tampon K 10 : 4 ml
- NET : 3 gouttes

Le titre : Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- Solution titrée de CaCO₃ à 10 mmol/l : 20 ml
- Eau distillée : 30 ml
- Tampon K 10 : 4 ml
- NET : 3 gouttes
- Titration à l'EDTA à 10mmol/l jusqu'au virage bleu T=20 ml

L'échantillon : Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- Prise d'essai : 50 ml
- Tampon K 10 : 4 ml
- NET : 3 gouttes
- Titration à l'EDTA à 10mmol/l jusqu'au virage bleu

4. Expression des résultats :

La teneur globale en calcium et magnésium exprimé en mmol/l = C_1V_3/V_0

Annexe

- C₁ : Concentration de l'EDTA = 10 mmol/l
- V₀ : Prise d'essai = 50 ml
- V₃ : Volume de l'EDTA utilisé pour le dosage

La teneur en calcium exprimée en mg/l = $C_1 V_3 \cdot 100 / V_0$

La concentration du magnésium en mg/l = ((La teneur globale en calcium et magnésium en mmol/l) - (la teneur en calcium en mmol/l)) x 24.305

- 24.305 est la masse molaire du magnésium

Détermination de l'alcalinité TA et TAC par la méthode titrimétrique (RODIER 8ème édition Et American Water Works Association Awwa Manuel M12 5ème édition)

1. Principe :

Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré.

2. réactifs :

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH N/50 :

Dissoudre 0.08 g de NaOH dans 100 ml d'eau distillée. Conserver dans un flacon en polyéthylène.

- Vert de bromocrésol (C₂₁H₁₄BrO₅ S):

Dissoudre 0.05 g de vert de bromocrésol dans 50 ml d'eau distillée. Conserver dans un flacon en verre brun.

- Phénolphtaléine (C₂₀H₁₄O₄) à 0.5% :

Dissoudre 0,25 g de phénolphtaléine dans 25 ml d'éthanol et compléter à 50 ml avec de l'eau distillée. Conserver dans un flacon en verre blanc.

- Acide sulfurique H₂SO₄ N/50 :

Prendre 0.50 ml de H₂SO₄ à 18 mol/l est compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée. Conserver dans un flacon en polyéthylène.

3. Mode opératoire :

Le blanc :

Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- Eau distillée : 100 ml
- Vert de bromocrésol : 2 gouttes
- Une coloration bleue doit être développée
- Titrer avec le H₂SO₄ (N/50) jusqu'au virage vert jaune
- Le blanc ne doit pas dépasser 0.5ml

Le titre :

Annexe

Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- NaOH N/50 : 10 ml
- Eau distillée : 90 ml
- Vert de bromocrésol : 2 gouttes
- Une coloration bleue doit être développée
- Titrer avec le H₂SO₄ (N/50) jusqu'au virage vert jaune

L'échantillon :

Détermination du TA :

Dans un Erlenmeyer de 250 ml introduire :

- Echantillon : 100 ml
- Phénolphaléine : 2 gouttes
- Une coloration rose doit être développée. Dans le cas contraire le TA est nul, ce qui se produit en général pour les eaux naturelles dont le pH est inférieur à 8.3.
- Titrer avec le H₂SO₄ N/50 jusqu'à décoloration complète de la solution.

Détermination du TAC :

Dans un Erlenmeyer de 250ml introduire :

- Echantillon : 100 ml
- Vert de bromocrésol: 2 gouttes
- Une coloration bleue doit être développée
- Titrer avec le H₂SO₄ (N/50) jusqu'au virage vert jaune

4. Expression des résultats :

Calcul du TA :

TA en °F = Ve

- Ve : Est le volume en ml du H₂SO₄ (N/50) utilisé pour l'échantillon

Calcul du TAC :

TAC en F° = (Ve - Vb) x titre

- Ve : Est le volume du H₂SO₄ (N/50) utilisé pour l'échantillon
- Vb : Est le volume du H₂SO₄ (N/50) utilisé pour le blanc
- Titre : Lecture réelle du titre (10ml) divisée par le volume du H₂SO₄ (N/50) utilisé pour le titre.

TAC en mg/l = TAC (F°) x 10

Calcul de la teneur en HCO₃ :

HCO₃ en mg/l = TAC F° x 12.2

Annexe 3

Annexe

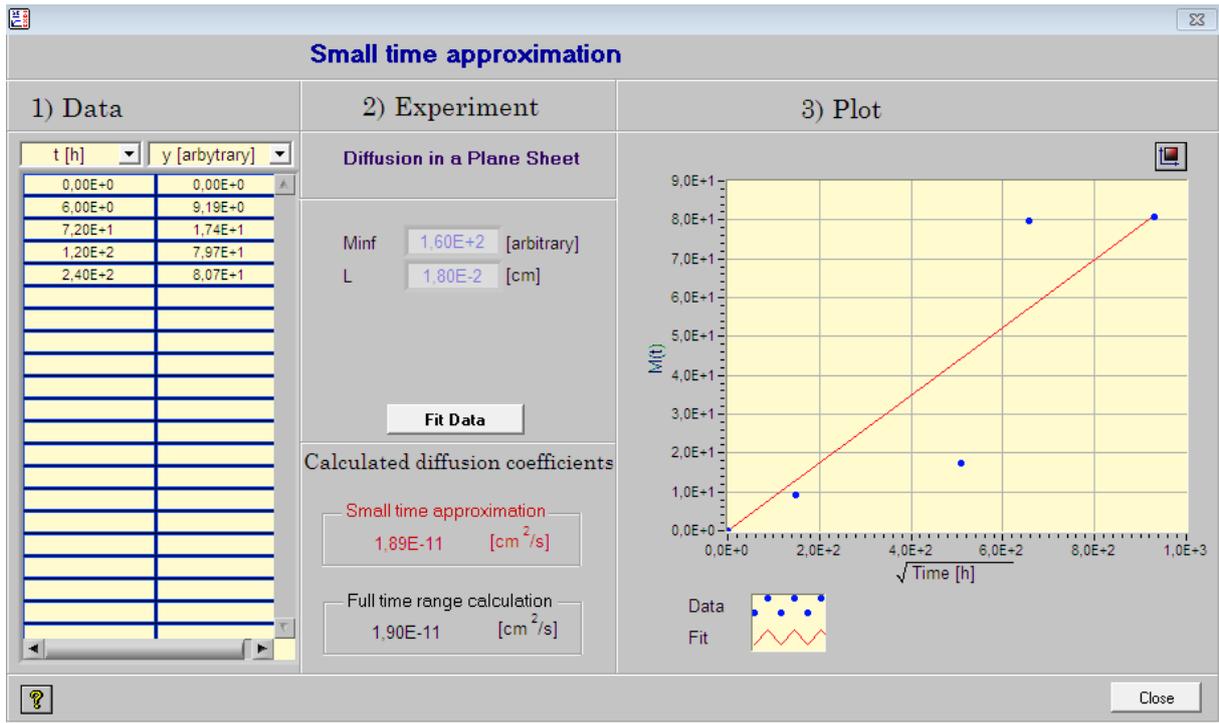


Figure 3 : Coefficient de diffusion calculé pour les temps courts pour les grandes bouteilles à 70°C, avec Minf=2.MG(240h)

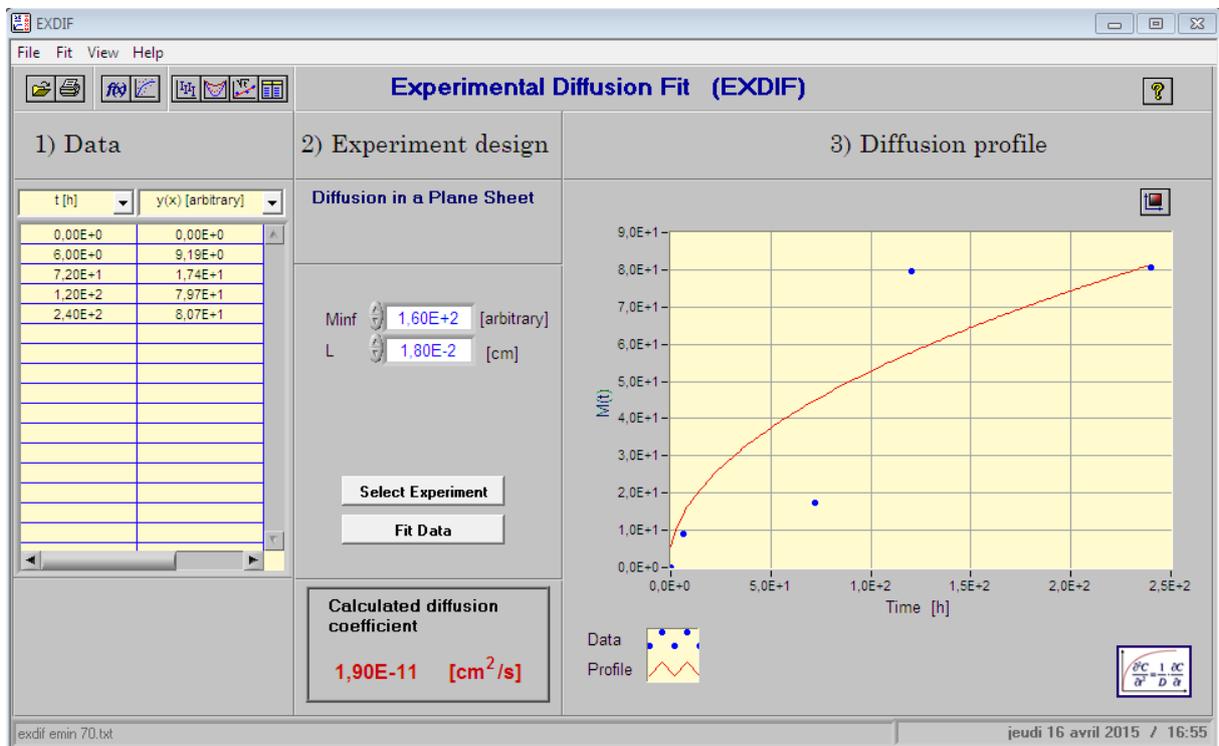


Figure 4 : Coefficient de diffusion calculé pour les grandes bouteilles à 70°C, avec Minf=2.MG(240h)

Annexe

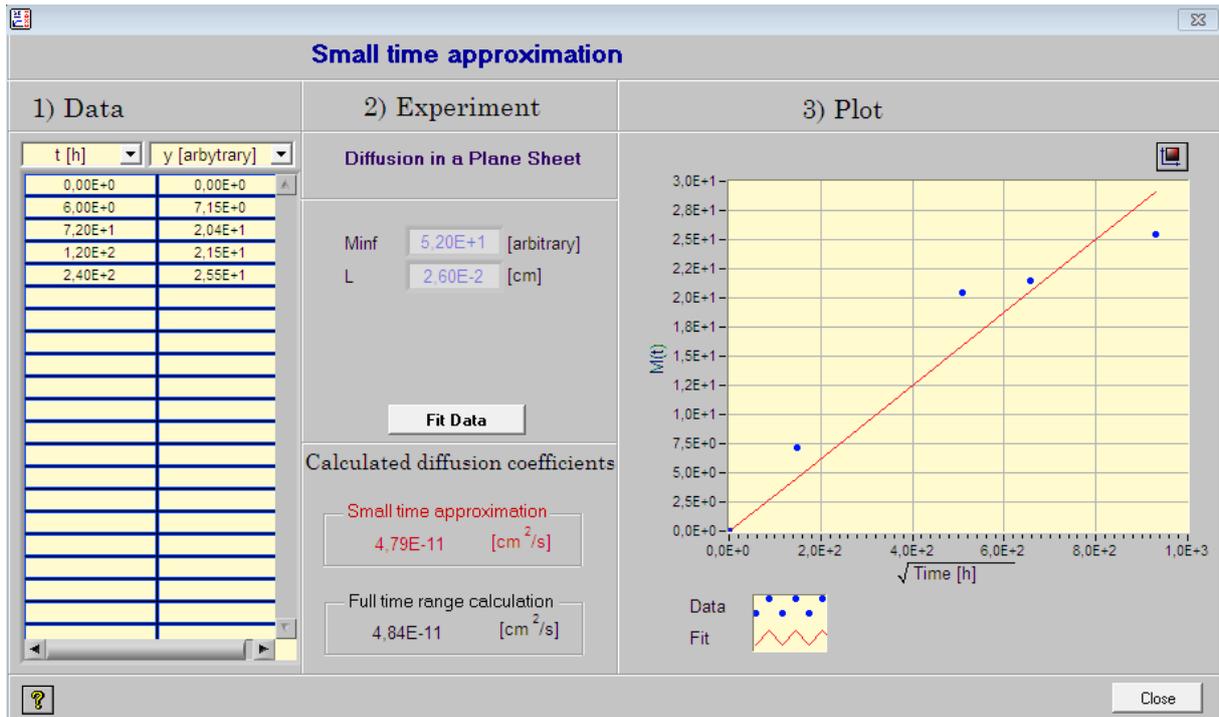


Figure 5 : Coefficient de diffusion calculé pour les temps courts pour les petites bouteilles à 40°C, avec Minf=2.MG(240h)

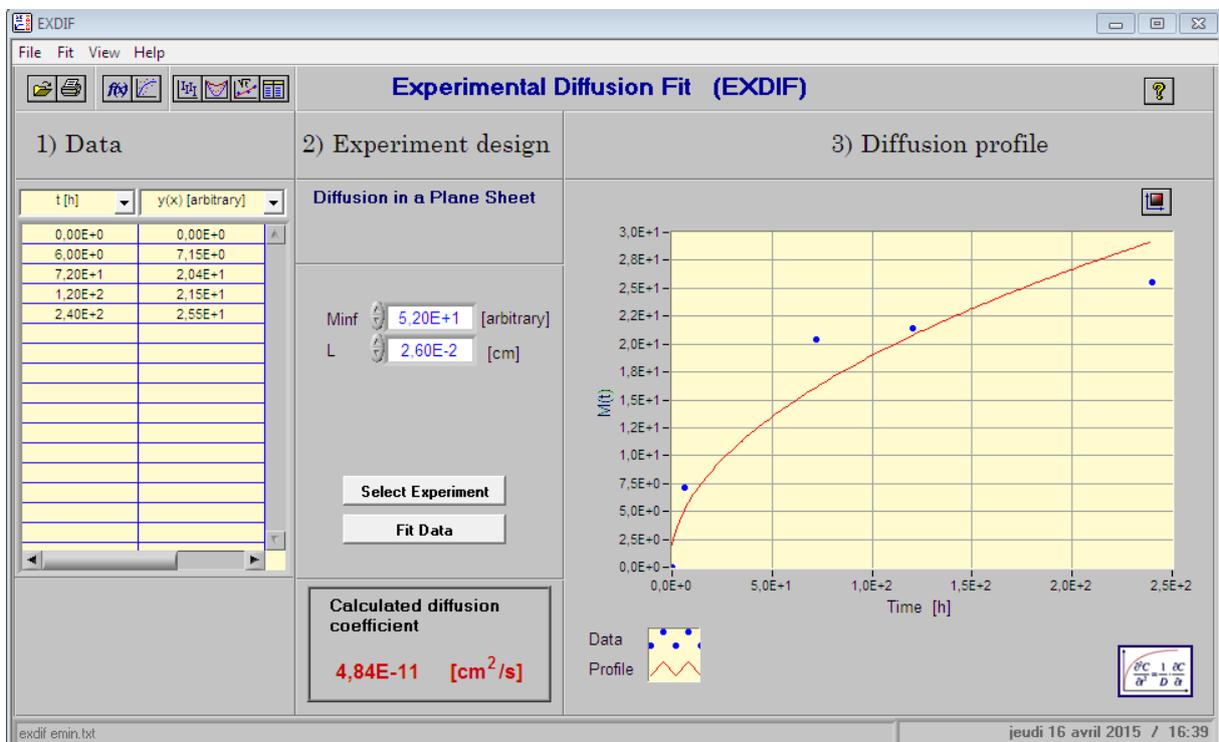


Figure 6 : Coefficient de diffusion calculé pour les petites bouteilles à 40°C, avec Minf=2.MG(240h)

Annexe

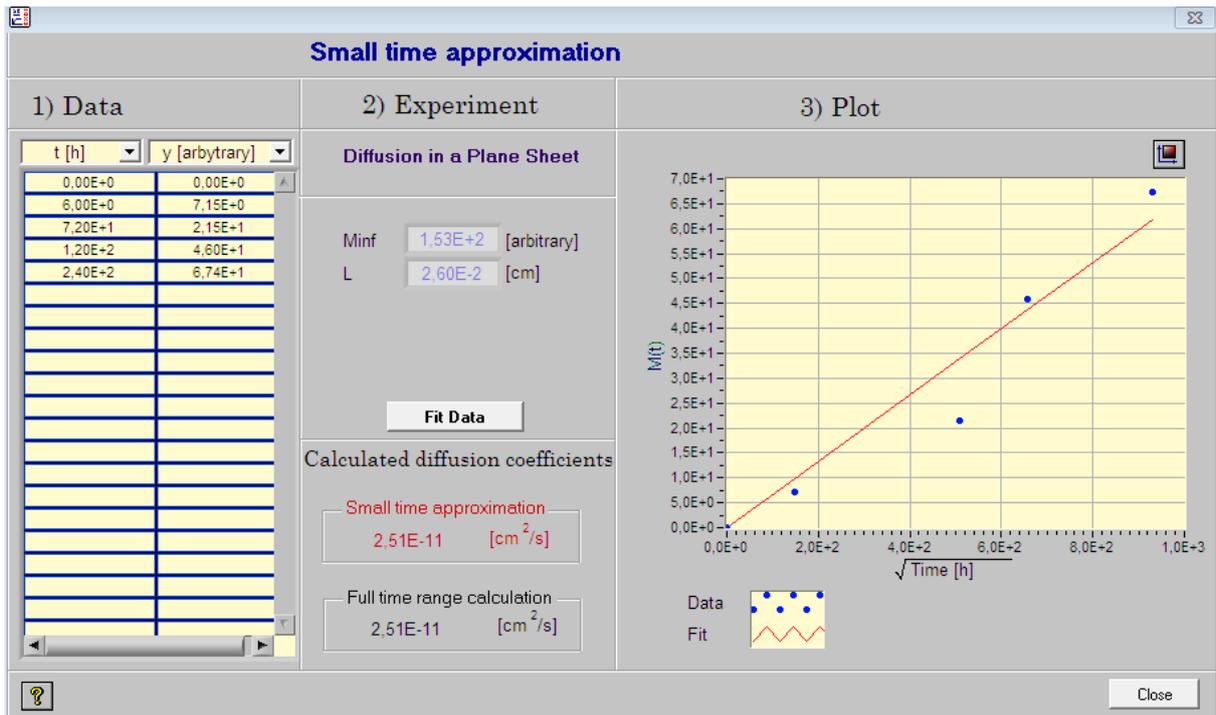


Figure 7 : Coefficient de diffusion calculé pour les temps courts pour les petites bouteilles à 70°C, avec Minf=2.MG(240h)

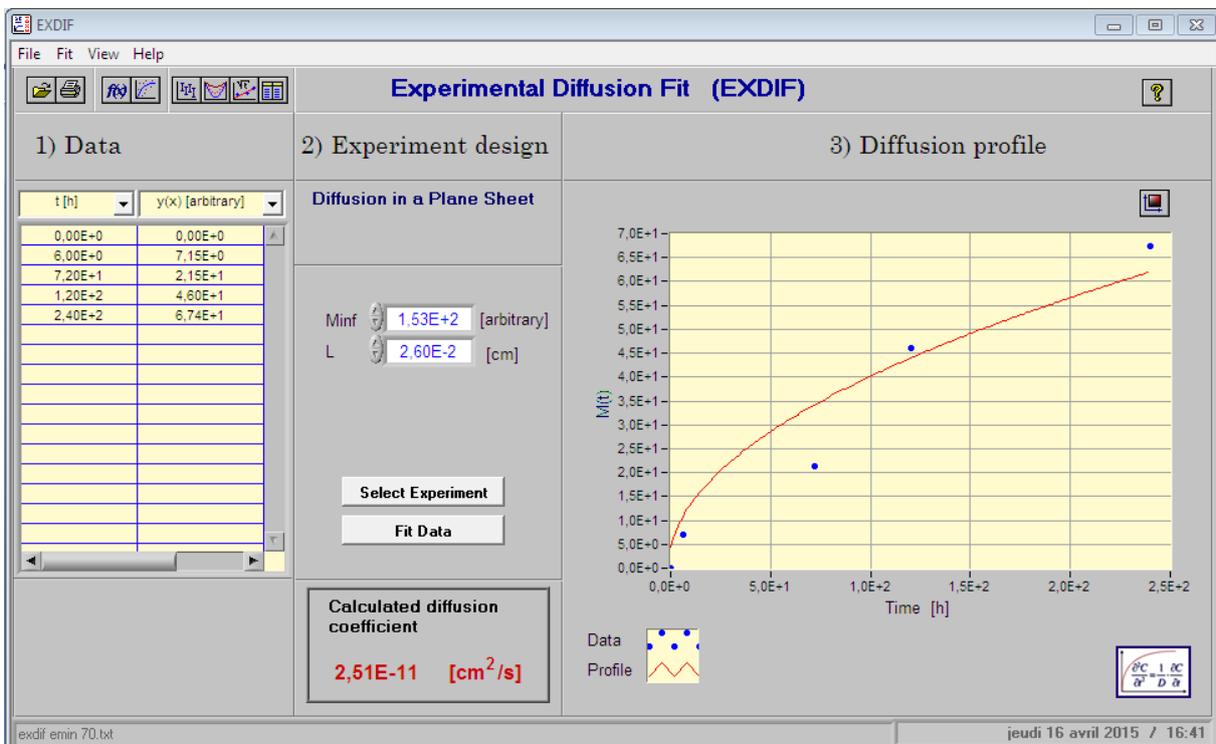


Figure 8 : Coefficient de diffusion calculé pour les petites bouteilles à 70°C, avec Minf=2.MG(240h)