

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale polytechnique
Département de Génie Chimique

Mémoire de Master

Thème

**Etude de l'influence de l'emballage en PET
sur la qualité des boissons gazeuses**

Etudié par :

M^{lle} Kaouther KERBOUA

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

Je remercie Allah, de m'avoir accordé la chance de vivre ce jour...

Je témoigne toute ma gratitude à mes encadrants, Pr. Souahî et Mr Zmit, pour leur présence et suivi, et leurs précieux conseils et remarques.

Je tiens à remercier tout particulièrement Pr. Benycussef, qui a pris sur son temps et n'a épargné aucun effort pour apporter son aide.

J'exprime toute ma reconnaissance aussi au Pr. Bali, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, ainsi qu'au Pr. Ahmed Laid et à Mme Tchoulak, pour avoir accepté d'être membres du jury de ma soutenance, présidé par Pr. Benycussef.

Mes sincères remerciements vont également à toutes les personnes qui ont soutenu ce projet et consacré de leur temps pour qu'il voie le jour, en particulier à Mr Boudjadi et Mr Touazi, à notre Chef de département Mme Mehellebi, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont accompagnée, par leur gentillesse, leur confiance et encouragement durant ces trois années à l'École Nationale Polytechnique : Ami Saleh, Ami Douadi, Radia, ainsi que le corps professoral de l'École Nationale Polytechnique.

Une mention particulière à mes professeurs de l'EPST-Annaba et au Pr. Hayahem, recteur de l'université Badji Mokhtar pour leur soutien indéfectible.

À ma grande famille,

À tous mes amis,

Du fond du cœur : MÉRCEI...

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.

”دراسة تأثير التعبئة في الPET على جودة المشروبات الغازية“

ملخص:

تعتبر المشروبات الغازية، في صناعة المشروبات، ثاني المنتجات الأكثر استهلاكاً في العالم بعد الماء المعدني. بالنسبة لهذا الماء الفوار المعطر، العبوة ليست فقط وسيلة للاحتواء والعرض، ولكن أيضاً وسيلة لحفظ لخاصية أساسية هي: محتواها من CO₂. وقد أثبتت العديد من الدراسات تغييرات في نوعية المشروبات الغازية ناتجة عن التفاعلات بين المحتوى والعبوة، لا سيما في حالة القارورات المصنوعة من الPET. يمكن لهذه التغييرات أن تشكل خطراً على صحة المستهلك. يقوم عملنا على دراسة الآثار المترتبة عن التعبئة في PET على نوعية الصودا في الجزائر. شملت التجارب التي قمنا بها دراسة العديد من العوامل مثل تأثير التخزين، الامتثال لمعايير الاستخدام لهذه المواد والهجرة الإجمالية. أظهرت النتائج أن الهجرة الإجمالية للمكونات لازالت أقل من الحد الذي تفرضه الأنظمة الأوروبية. مكنتنا النتائج أيضاً من تطوير ثلاثة نماذج رياضية للتنبؤ بقيمة الهجرة الإجمالية على أساس معايير معينة تتعلق بالظروف الفعلية لاستخدام العبوة.

كلمات مفتاحية: PET – مشروبات غازية – جودة غذائية – هجرة – نمذجة

« Etude de l'influence de l'emballage en PET sur la qualité des boissons gazeuses »

Résumé :

La boisson gazeuse est, dans le secteur des boissons, le deuxième produit le plus consommé au monde après l'eau minérale. Pour cette eau aromatisée pétillante, l'emballage est non seulement un moyen de contenance et de présentation, mais aussi un conservateur d'une qualité primaire : sa teneur en CO₂. De nombreuses études ont démontré des altérations de la qualité de cette boisson suite aux interactions contenant-contenu, notamment dans le cas des bouteilles en PET. Ces modifications présenteraient même des risques sur la santé du consommateur.

Notre travail s'inscrit dans un but d'étudier les effets de cet emballage en PET sur la qualité de la boisson gazeuse produite en Algérie. Nos expériences ont concerné plusieurs paramètres tels que l'impact du stockage, la conformité aux normes d'utilisation de ce matériau et la cinétique de migration globale. Les résultats obtenus ont montré que la quantité globale de constituants libérés reste inférieure à la limite imposée par la réglementation européenne. Ils ont également permis d'élaborer trois modèles mathématiques pour prédire la valeur de la migration globale en fonction de certains paramètres liés aux conditions réelles d'utilisation de ce contenant.

Mots clés : PET – Boisson gazeuse – Qualité alimentaire – Migration – Modélisation

“Study of the influence of PET packaging on soft drinks' quality”

Abstract:

In the beverage industry, the carbonated drink is the second most consumed product in the world after mineral water. For this sparkling flavored water, the packaging is not only a means of holding and presentation, but also a preservative of a primary quality: its CO₂ content. Several studies have proved alterations in the quality of the drink due to container-container interactions, especially in the case of PET bottles. These modifications may even present risks for consumer health.

Our work is performed in order to study the effects of PET packaging on the quality of the soda produced in Algeria. Our experiments involved numerous parameters such as the impact of storage, compliance with standards of use of this material and the overall migration kinetics. The results obtained showed that the overall amount of released components remains below the limit imposed by European regulations, and lead us to develop three mathematical models to predict the value of overall migration based on certain parameters related to the actual conditions of use of the container.

Keywords: PET - Soft drink - Food quality - Migration – Modeling

Table des matières :

Résumé	A
Table des matières	B
Liste des figures	C
Liste des tableaux	D
Liste des abréviations et notations.....	E
Introduction générale.....	2
I. Partie bibliographique.....	5
I.1 Les boissons gazeuses	5
I.1.1 Histoire des boissons gazeuses	5
I.1.2 Mécanisme de gazéification de l'eau	6
I.1.3 Lois régissant la dissolution des gaz dans les liquides.....	6
I.2 Les bouteilles en PET	8
I.2.1 La fabrication des bouteilles en PET	8
I.2.2 Les bouteilles en PET pour les boissons gazeuses	9
I.3 Interactions boisson gazeuse-bouteille en PET	12
I.3.1 Les phénomènes d'interaction	12
I.3.2 Migration et migrants potentiels	13
I.3.3 Facteurs d'influence sur la migration du PET vers les boissons gazeuses	15
I.4 Aspects réglementaires.....	17
I.4.1 Réglementation algérienne.....	18
I.4.2 Réglementation européenne.....	18
I.4.3 Réglementation américaine.....	19
II. Etude expérimentale, résultats et discussion	22
II.1 Caractérisation géométrique des bouteilles	22
II.1.1 Protocole expérimental.....	22
II.1.2 Résultats et discussion.....	24
II.2 Caractérisation physico-chimique du PET	25
II.2.1 Vieillissement photothermique	25
II.2.2 Caractérisation par infrarouge avec transformée de Fourier IRTF	27
II.2.3 Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage DSC.....	31
II.3 Caractérisation de la boisson.....	35
II.3.1 Mesure du pH.....	35

II.3.2	Mesure de la conductivité.....	37
II.3.3	Mesure de la couleur	37
II.4	Etude de la migration globale.....	39
II.4.1	Application de la norme	39
II.4.2	Etude de la cinétique de migration globale	41
III.	Modélisation mathématique	44
III.1	Modélisation formelle	44
III.1.1	Planification factorielle d'expériences	44
III.1.2	Résultats et discussion	45
III.2	Modélisation fondamentale	49
III.2.1	Modèle diffusionnel	49
III.2.2	Modèle de la résistance globale au transfert	58
	Conclusion générale	64
	Annexe	F
	Bibliographie	G

Liste des figures :

Figure 1 : Marché mondial des bouteilles en PET en 2010	2
Figure I-1 : Mécanisme de gazéification de l'eau	6
Figure I-2 : Courbe donnant le taux de carbonatation pour différents liquides en fonction du couple température-pression	7
Figure I-3 : Courbe de saturation en CO ₂ pour les boissons gazeuses.....	7
Figure I-4 : Synthèse du PET	8
Figure I-5 : Formage des bouteilles en PET	9
Figure I-6 : Gaz inerte dans l'espace de tête	11
Figure I-7 : Principe de la perméation	12
Figure I-8 : Phénomène de migration	13
Figure I-9 : Migrants d'une bouteille en PET.....	13
Figure I-10 : Dispersion rapide du migrant (dissolution, vibration).....	16
Figure I-11 : Dispersion du migrant et pénétration de l'aliment dans l'emballage	16
Figure I-12 : Migrants insolubles dans l'aliment.....	16
Figure II-1 : Distribution des épaisseurs le long de la grande bouteille de boisson gazeuse..	24
Figure II-2 : Distribution des épaisseurs le long de la petite bouteille de boisson gazeuse....	24
Figure II-3 : Essai de vieillissement photothermique accéléré.....	26
Figure II-4 : Effet d'une température de 65°C sur la bouteille de boisson gazeuse.....	27
Figure II-5 : Spectre IR de la grande bouteille de boisson gazeuse.....	28
Figure II-6 : Spectre IR de la petite bouteille de boisson gazeuse.....	28
Figure II-7 : Comparaison des spectres IR des bouteilles de boisson gazeuse.....	29
Figure II-8 : Spectre IR du PET de la grande bouteille après vieillissement photothermique accéléré.....	30
Figure II-9 : Principe de fonctionnement du calorimètre différentiel à balayage.....	31
Figure II-10 : Courbe DSC d'un polymère	32
Figure II-11 : Courbe DSC du PET de la grande bouteille de boisson gazeuse	33
Figure II-12 : Courbe DSC du PET de la petite bouteille de boisson gazeuse	33
Figure II-13 : Courbe DSC du PET de la petite bouteille de boisson gazeuse après vieillissement photothermique accéléré	33
Figure II-14 : Equilibre liquide-vapeur du CO ₂	35
Figure II-15 : Cinétiques de migration globale à 40°C.....	42
Figure II-16 : Effet de l'épaisseur sur la migration	42
Figure III-1 : Diagramme de Pareto du plan factoriel sur tout le domaine de temps	46
Figure III-2 : Effet de la variation d'un seul paramètre dans tout le domaine du temps.	46
Figure III-3 : Diagramme de Pareto du plan factoriel sur le domaine de temps relativement court.....	47
Figure III-4 : Effet de la variation d'un seul paramètre dans le domaine du temps relativement court.....	47
Figure III-5 : Effet de la variation d'un seul paramètre dans le domaine du temps relativement court.	48
Figure III-6 : Diagramme de Pareto du plan factoriel sur le domaine de temps relativement moyen à long	48
Figure III-7 : Calcul du coefficient de diffusion à 40°C pour les petites bouteilles par Exdif avec $mF, \infty \approx MG(240h)$	52
Figure III-8 : Calcul du coefficient de diffusion à 40°C pour les grandes bouteilles par Exdif avec $mF, \infty \approx MG(240h)$	52
Figure III-9 : Coefficient de diffusion pour la petite bouteille calculé par l'approximation des temps courts avec $mF, \infty \approx MG(240h)$	53

Figure III-10 : Coefficient de diffusion pour la grande bouteille calculé par l'approximation des temps courts avec $mF, \infty \approx MG(240h)$	53
Figure III-11 : Application de l'approximation des temps courts à l'ensemble des points pour la petite bouteille avec $mF, \infty \approx MG(240h)$	54
Figure III-12 : Application de l'approximation des temps courts à l'ensemble des points pour la grande bouteille avec $mF, \infty \approx MG(240h)$	55
Figure III-13 : Calcul du coefficient de diffusion à 40°C pour les petites bouteilles par Exdif avec $mF, \infty \approx 2. MG(240h)$	55
Figure III-14 : Calcul du coefficient de diffusion à 40°C pour les grandes bouteilles par Exdif avec $mF, \infty \approx 2. MG(240h)$	56
Figure III-15 : Calcul du coefficient de diffusion pour la petite bouteille par l'approximation des temps courts avec $mF, \infty \approx 2. MG(240h)$	56
Figure III-16 : Calcul du coefficient de diffusion pour la grande bouteille par l'approximation des temps courts avec $mF, \infty \approx 2. MG(240h)$	57
Figure III-17 : Courbe d'approximation de la cinétique de migration globale dans la petite bouteille à 40°C.....	60
Figure III-18 : Courbe d'approximation de la cinétique de migration globale de la grande bouteille à 40°C.....	61

Liste des tableaux :

Tableau I-1: Teneurs massiques en impuretés courantes des matières premières entrant dans la synthèse du PET	14
Tableau I-2: Classification des migrants potentiels selon la masse molaire	15
Tableau I-3 : Conditions d'essai de la migration globale dans le cas des boissons gazeuses selon le règlement UE n°10/2011.....	19
Tableau I-4 : Conditions d'essai de la migration globale dans le cas des boissons gazeuses selon la réglementation de la FDA	20
Tableau II-1 : Analyse de la distribution des épaisseurs le long de la grande bouteille de boisson gazeuse en mm	24
Tableau II-2 : Analyse de la distribution des épaisseurs le long de la petite bouteille de boisson gazeuse en mm	25
Tableau II-3 : Epaisseurs caractéristiques des bouteilles de boisson gazeuse.....	25
Tableau II-4 : Paramètres de l'essai de photovieillissement accéléré	26
Tableau II-5 : Identification des groupements fonctionnels parus dans le spectre IR.....	29
Tableau II-6 : Propriétés thermiques des bouteilles de boisson gazeuse avant et après vieillissement.....	34
Tableau II-7 : Effet du vieillissement sur le pH	35
Tableau II-8 : Effet du vieillissement sur la conductivité	37
Tableau II-9 : Effet du vieillissement sur la couleur	37
Tableau II-10 : Composition de la boisson gazeuse en additifs alimentaires.....	38
Tableau II-11 : Valeurs de la migration globale de l'essai de l'application de la norme.....	40
Tableau II-12 : Cinétique de migration globale	41
Tableau III-1 : Matrice de planification factorielle des expériences sur tout le domaine du temps	44
Tableau III-2 : Matrice de planification factorielle des expériences sur le domaine du temps relativement court.....	45
Tableau III-3 : Matrice de planification factorielle des expériences sur le domaine du temps relativement moyen à long	45
Tableau III-4 : Coefficient du polynôme représentatif de la migration globale sur tout le domaine du temps étudié.....	45
Tableau III-5 : Coefficient du polynôme représentatif de la migration globale sur le domaine du temps relativement court	46
Tableau III-6 : Coefficient du polynôme représentatif de la migration globale sur le domaine du temps relativement moyen à long.....	47
Tableau III-7 : Valeurs des coefficients de diffusion calculés aux temps courts et sur tout le domaine du temps en considérant $mF \propto \approx MG(240h)$	54
Tableau III-8 : Valeurs du coefficient de diffusion.....	57
Tableau III-9 : Données expérimentales	60
Tableau III-10 : Valeurs de τ et β calculés à partir des données expérimentales	60
Tableau III-11 : Récapitulatif des propriétés des fonctions d'approximation des cinétiques	61
Tableau 1 : Conditions et résultats des essais de migration globale	F
Tableau 2 : Série de mesure des épaisseurs de la grande bouteille de boisson gazeuse	F
Tableau 3 : Série de mesure des épaisseurs de la petite bouteille de boisson gazeuse	F

Listes des abréviations et notations :

A	Surface d'échange
a₀	Coefficient de la moyenne
a₁	Coefficient de l'épaisseur
a₁₂	Coefficient conjugué de l'épaisseur et de la durée de contact
a₂	Coefficient de la durée de contact
BHET	Bis-hydroxyethyl-téréphtalate
C	Concentration massique des migrants dans le plastique
C'	Concentration massique des migrants dans le simulant
C=O	Groupement carbonyle
C₀	Quantité maximum extractible des migrants dans le solide
C_A^{éq}	Concentration dans la phase A à l'équilibre
C_B^{éq}	Concentration dans la phase B à l'équilibre
C_{CO2}	Concentration du CO ₂ dissout dans la boisson
CE	Commission européenne
C_L	Masse des migrants dans l'aliment sur la masse de l'aliment
C_{L0}	Concentration massique des migrants dans l'aliment à l'instant initial
CO₂	Dioxyde de carbone
C_p	Capacité calorifique
C_s	Masse du migrant dans le polymère sur la masse du polymère
C_{s0}	Concentration massique des migrants dans le polymère à l'instant initial
C_{st}	Concentration massique des migrants dans le polymère à l'instant t
D	Coefficient de diffusion
D₀	Facteur préexponentielle de la loi d'Arrhenus
DHHS	Department of health and human services
DMT	Diméthyl téréphtalate
d	Densité
DSC	Calorimétrie différentiel à balayage
E₁	Premier quartile
E150d	Colorant
E₂	Médiane
E211	Conservateur
E₃	Troisième quartile

E338	Régulateur d'acidité
E414	Support
E_D	Energie d'activation
e_i	Epaisseur de la bouteille à un niveau h _i
e_{inf}	Epaisseur de la grande bouteille
e_{moy}	Epaisseur moyenne
e_n	N ^{ème} épaisseur de la série statistique ordonnée
e_{sup}	Epaisseur de la petite bouteille
FDA	Food and Drug Administration
G	Energie libre
G_d	Quantité de gaz dissout
GRAS	Generally recognized as safe
H₂CO₃	Acide carbonique
h_i	Hauteur de i cm à partir de la base
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
J	Flux de diffusion
K	Coefficient de partage
k	Coefficient global de transfert de matière
K_H	Constante d'Henry
l	Demi-épaisseur de la plaque de polymère
LMG	Limite de migration globale
LMS	Limite de migration spécifique
m	Masse des migrants dans le plastique
m_∞	Masse des migrants à l'équilibre
m_a	Masse du résidu issu du test de migration globale
m_b	Masse du résidu issu du simulant à blanc
m_{F∞}	Masse des migrants dans le simulant à l'équilibre
m_{Ft}	Masse des migrants dans le simulant à l'instant t
MG	Migration globale
m_s	Masse du solide
m_t	Masse des migrants à un temps t
n	Nombre de moles
P	Pression
P_{CO2}	Pression du CO ₂ dans l'espace de tête de la bouteille
PET	Polyéthylènetéréphtalate

PVC	Polychlorure de vinyl
q_n	Racines positives de l'équation trigonométrique $\tan q_n = \alpha \cdot q_n$
R	Constante des gaz parfaits
S_{n-1}	Estimateur de l'écart type
T	Température
t	Temps de contact contenant-contenu
Tg	Température de transition vitreuse
TPA	Acide téréphtalique
UVA	Ultraviolet bande A
V	Volume
V_F	Volume du simulant
V_p	Volume du plastique
WLF	Equation de type William, Landel et Ferry
x	Abscisse le long de la direction de migration, perpendiculaire au plan médian de la plaque et dont l'origine est le point qui l'intercepte
x₁	Variable réduite de l'épaisseur
x₂	Variable réduite du temps
X_c	Taux de cristallinité
α_s	Coefficient de solubilité du gaz dans le liquide à la température considérée
ΔH_f⁰	Enthalpie de fusion idéale du PET
ΔH	Variation de l'enthalpie
Δh	Pas de mesure le long de la hauteur de la bouteille
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ΔH_f	Enthalpie de fusion
ΔS	Variation de l'entropie
ρ	Masse volumique
ρ_F	Masse volumique de l'aliment
ρ_p	Masse volumique du polymère



**Introduction
générale**

Introduction générale

Détenant près de 28 % du marché mondial des boissons non alcoolisées, les boissons gazeuses sont le deuxième segment le plus populaire après l'eau, avec 220 milliards de litres consommés en 2013.

Le choix des matériaux pour les contenants de ce type de boisson est primordial quant à la protection des aliments et des consommateurs. L'emballage doit principalement satisfaire des besoins liés à l'utilisateur, à l'environnement, mais aussi à la boisson qu'il contient. Dans le cas de cette étude, tout l'intérêt sera porté aux besoins liés à la boisson, et qui peuvent se résumer en trois points :

- L'emballage ne doit pas altérer la boisson
- L'emballage ne doit pas être détérioré par la boisson
- L'emballage doit garantir une durée de conservation suffisante de la boisson

Dans le cas particulier des boissons gazeuses, environ 40 % sont conditionnées sous PET. Apparu en 1992, Ce dernier a remplacé le PVC, pour devenir le matériau le plus utilisé pour l'emballage des boissons gazeuses¹.

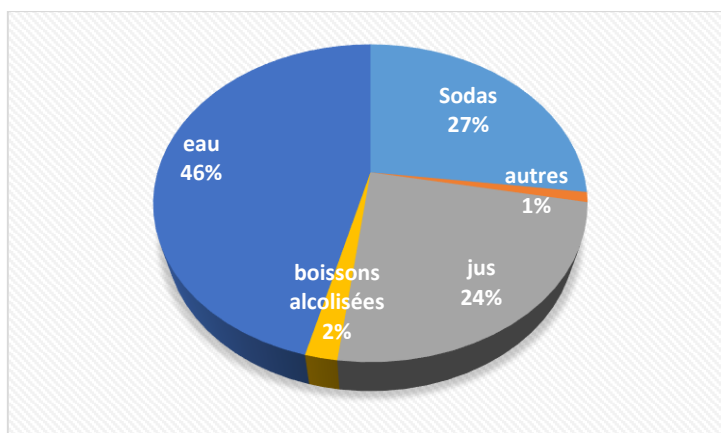


Figure 1 : Marché mondial des bouteilles en PET en 2010²

Ce matériau est supposé répondre aux exigences de protection du consommateur et de la boisson. Le PET fait suffisamment barrière aux gaz pour conditionner l'eau gazeuse et semble être assez inerte pour garantir des seuils de migration très inférieurs aux limites réglementaires.

¹ (Société industrielle des emballages légers, 2015)

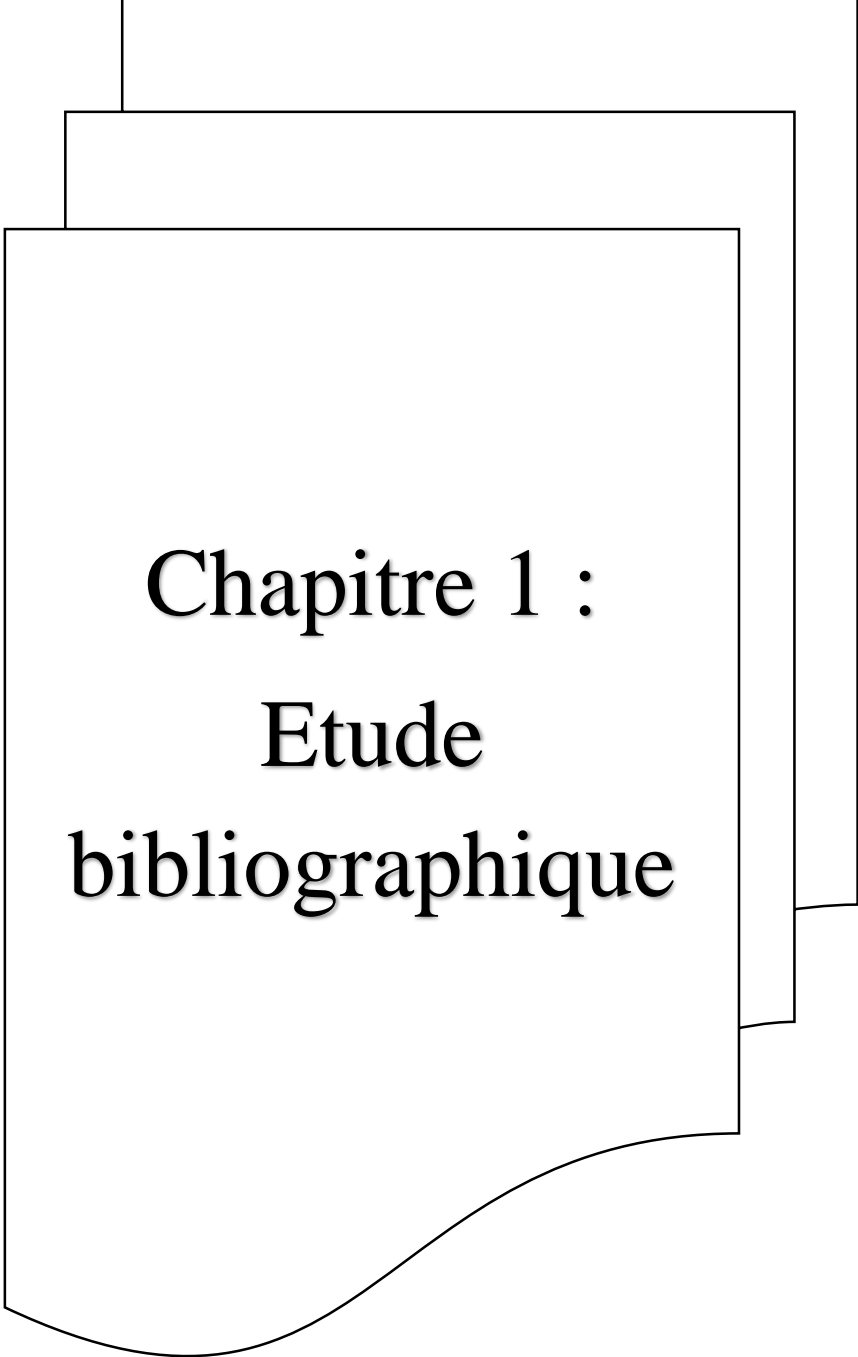
² (Les entreprises de l'emballage plastique et souple, 2012)

Cette affirmation, devenu au fil du temps une évidence, se trouve ces dernières années, à l'issue de plusieurs travaux, remise en question.

Le but de ce projet de master est d'apporter des clarifications quant à l'interaction de l'emballage en PET avec le contenu alimentaire de type « boisson gazeuse », en réalisant un travail scindé en trois chapitres :

1. L'étude bibliographique de l'interaction entre la bouteille en PET et la boisson gazeuse, visant à définir les phénomènes créés par le contact contenant-contenu, les lois les régissant et les procédures de contrôle imposées par la réglementation sur le plan national et international.
2. L'étude expérimentale de la migration globale des constituants du PET vers la boisson gazeuse, ainsi que le suivi des propriétés de la boisson et de l'emballage avant et après vieillissement photothermique accéléré, dans le but d'évaluer, d'une manière qualitative et quantitative, l'influence du PET sur la qualité de la boisson, et par conséquent, sur la santé humaine.
3. La modélisation mathématique de la migration globale, qui a pour objectif de créer un outil de prévision simple et efficace du seuil de migration globale pour un couple PET-boisson gazeuse, sans avoir recours à l'expérience.

Pour clore ce travail, nous présentons en conclusion les points les plus importants à retenir quant au contrôle de la qualité des bouteilles de boisson gazeuse, et proposons des pistes de recherche visant à compléter ce travail et à affiner les résultats, pour une meilleure compréhension et gestion des risques liés aux interactions contenant-contenu.



Chapitre 1 :
Etude
bibliographique

I. Partie bibliographique

Avant d'entamer toute approche pratique du problème d'interaction PET-boisson gazeuse, il est indispensable de définir des notions fondamentales concernant l'emballage et la boisson. Nous présentons donc, à travers cette étude bibliographique, le procédé de fabrication de la bouteille en PET ainsi que le mécanisme de gazéification de la boisson, afin de comprendre la particularité d'un emballage de boisson gazeuse et les différentes interactions entre contenant et contenu dans ce cas. Nous abordons, par ailleurs dans ce chapitre, l'aspect réglementaire du contrôle de l'interaction emballage-aliment, au niveau de l'Algérie, de l'Union Européenne, et des USA.

I.1 Les boissons gazeuses

I.1.1 Histoire des boissons gazeuses :

Les boissons gazeuses, sont des boissons constituées majoritairement d'eau, elles contiennent du dioxyde de carbone CO_2 provenant directement d'une source minérale, obtenu par fermentation ou ajouté artificiellement.

L'histoire de cette boisson remonte à l'invention de l'eau gazeuse. Vers la fin du 18^{ème} siècle, la recherche a connu d'importants progrès dans la duplication de l'eau gazeuse naturelle de manière artificielle. En 1770, le savant anglais Joseph Priestley a découvert une méthode de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau pour créer l'eau gazeuse, en suspendant de l'eau distillée au-dessus d'un tonneau de bière en fermentation, dégageant naturellement du CO_2 . Cette invention fut la clé de toute l'industrie des boissons gazéifiées telle qu'on la connaît à présent. Les travaux de ce savant ont été publiés en 1772, pour servir de référence pour tous les progrès ultérieurs réalisés dans ce domaine.

La technique de Priestley est reprise et améliorée par Johann Jacob Schweppe dans les années 1780. En 1790, Schweppe ouvre à Londres, sur Drury Lane, la première usine de soda au monde, connue depuis sous le nom de Schweppes.

La technologie accompagnant cette méthode a été mise au point pour la première fois par un autre savant anglais, John Mervin Nooth, qui a inventé un appareil de carbonatation de l'eau à usage pharmaceutique. Le chimiste suédois Torbern Bergman a ensuite conçu un appareil générique de production d'eau gazéifiée à partir d'acide sulfurique, cet appareil a permis une révolution dans l'industrie des eaux gazeuses. Son successeur suédois Jöns Jacob Berzelius a

proposé l'ajout des arômes et des colorants à cette eau, pour donner naissance aux sodas consommés au jour d'aujourd'hui³.

I.1.2 Mécanisme de gazéification de l'eau :

Le CO₂ se dissout facilement dans l'eau, il se trouve hydraté : la molécule de CO₂ se lie à une molécule d'eau et devient de l'acide carbonique, H₂CO₃. Cette molécule peut ensuite se dissocier en libérant des ions d'hydrogène, ce qui acidifie l'eau ; on obtient ainsi des ions hydrogénocarbonate et carbonate.

On peut donc rendre une boisson gazeuse en lui injectant artificiellement du gaz carbonique. Le mécanisme simplifié est décrit dans la figure suivante :

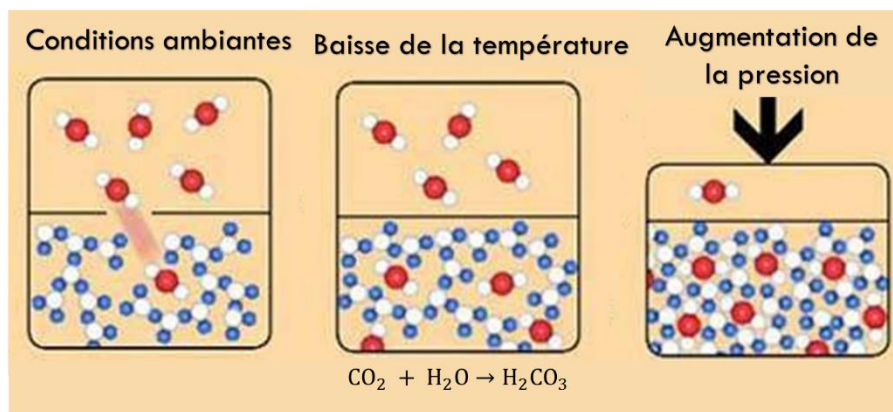


Figure I-1: Mécanisme de gazéification de l'eau

Dans un contenant fermé (bouteille, boîte-boisson, fût), l'atmosphère au-dessus de l'eau est saturée en CO₂. Lorsque l'on ouvre le contenant, le CO₂ s'échappe ; pour maintenir l'équilibre, le CO₂ dissout dans l'eau se retransforme en gaz, ce qui provoque la formation de bulles⁴.

I.1.3 Lois régissant la dissolution des gaz dans les liquides⁵

Tous les gaz suivent les mêmes lois générales relatives à leur solubilité. La quantité maximale de gaz soluble dans un liquide dépend de certains critères tels que la nature du liquide, la nature du gaz, la température de ce liquide, la pression que ce gaz exerce sur la surface libre du liquide, le temps de contact du gaz et du liquide et des conditions qui améliorent ce contact.

La solubilité maximale d'un gaz dans un liquide suit une loi de la forme :

$$G_d = \alpha s. p. P \quad (1)$$

³ (Bellis, 2015)

⁴ (Chimie générale et organique-la loi de Henry, 2015)

⁵ (Millet, 2010)

- G_d (g/L) : Quantité de gaz dissout.
- α_s (atm⁻¹) : Coefficient de solubilité du gaz dans le liquide à la température considérée.
- ρ (g/L) : Masse volumique du gaz.
- P (atm) : Pression partielle que le gaz exerce au-dessus du liquide.

Cette loi peut se déduire par extension de la loi sur les gaz parfaits aux liquides :

$$P.V = n.R.T \quad (2)$$

L'équation (1) peut s'écrire sous une forme plus simple connue sous le nom de « loi d'Henry » :

$$P = K_H.G_d \quad (3)$$

- K_H (atm.L/g) étant la constante d'Henry, elle dépend de la température.

Il y aura saturation lorsque, pour une pression et une température données la quantité de gaz ne pourra plus être augmentée, même en prolongeant considérablement le temps de contact, le liquide ne pouvant plus absorber davantage de gaz. Cette dissolution correspond alors strictement aux quantités prévues par l'équation (1).

Les deux figures⁶ qui suivent permettent de situer à priori le taux de carbonatation pour les boissons gazeuses en fonction du couple pression-température.

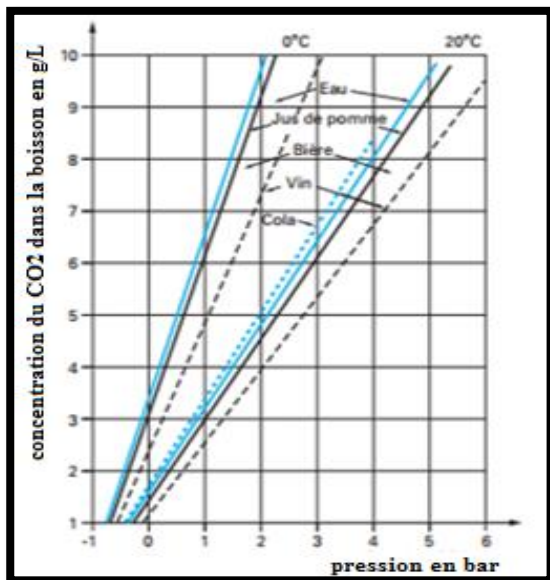


Figure I-2: Courbe donnant le taux de carbonatation pour différents liquides en fonction du couple température-pression

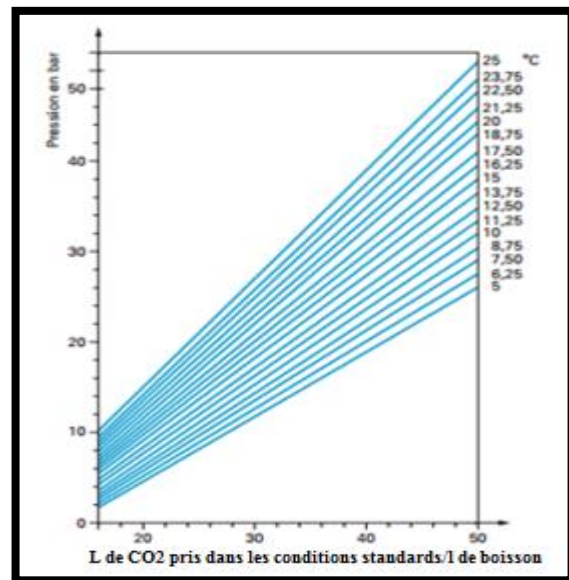


Figure I-3: Courbe de saturation en CO₂ pour les boissons gazeuses

⁶ (Millet, 2010)

1.2 Les bouteilles en PET

1.2.1 La fabrication des bouteilles en PET :

Le polyéthylène téréphtalate est un polymère transparent appartenant à la famille générique des polyesters, il résulte de la réaction de polymérisation entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol, tous deux étant des dérivés des coupes pétrolières.

Le PET sert à la fabrication de bouteille pour l'eau ou les boissons. Toutefois, sa faible imperméabilité fait qu'il ne peut contenir de boissons gazeuses trop longtemps sous peine de laisser échapper le gaz qu'elles contiennent.

A l'heure actuelle on voit arriver sur le marché des PET à propriétés barrières renforcées qui sont totalement imperméables.

a. Synthèse :

Les polyesters résultent de la réaction d'un acide bifonctionnel avec un alcool, en présence d'un catalyseur métallique. L'étape déterminante de ce mécanisme réactionnel consiste en la réaction de condensation, dans laquelle les molécules se relient en libérant de l'eau. Cette étape est suivie d'une autre réaction de polymérisation, qui a lieu en phase solide.

Pour la synthèse du PET, les réactifs, l'acide téréphtalique TPA et l'éthylène glycol, sont dérivés du pétrole. Lorsque le mélange est chauffé, le premier produit est un monomère, il s'agit du bis-hydroxyethyl-téréphtalate BHET, avec quelques oligomères de faible masse moléculaire. La réaction se poursuit alors pour éliminer l'excès d'éthylène glycol et former le PET. A ce stade, le PET est un liquide visqueux très mou, il est extrudé, et l'eau est étanchée pour former un matériau amorphe. Certains PET sont aussi fabriqués en utilisant l'ester diméthyle de l'acide téréphtalique DMT.

L'obtention de la masse moléculaire élevée se fait lors d'une seconde étape à basse température, il s'agit d'une polymérisation en phase solide. Cette étape permet l'élimination de toutes les impuretés volatiles, tels que l'acétaldéhyde, les glycols et l'eau. La masse moléculaire élevée confère au matériau les propriétés mécaniques requises tels que la flexibilité et la résistance

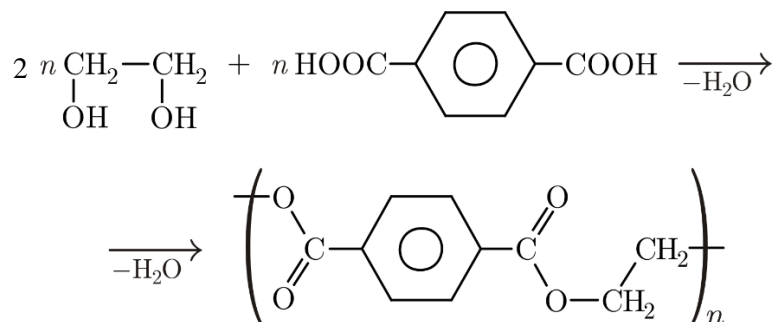


Figure I-4: Synthèse du PET

b. Formage des bouteilles :

1. Injection-Soufflage :

Les bouteilles plastiques en PET sont chauffées à 280°C et sont fabriquées par injection-soufflage. La matière est d'abord injectée dans un moule de préformage puis la préforme de bouteille est à nouveau chauffée, étirée et soufflée dans le moule définitif.

2. Regroupement :

Les bouteilles sont ensuite dirigées sous atmosphère protégée vers les enceintes de regroupement et automatiquement redressées et mises en ligne sur les chaînes d'embouteillage.

3. Remplissage :

L'emplissage et bouchage des bouteilles se fait dans des salles sous atmosphère et hygiène contrôlées. A l'abri de tout contact extérieur depuis son captage, l'eau est distribuée sur plusieurs soutireuses dans des salles d'embouteillage. L'atmosphère est filtrée et mise en surpression pour préserver la qualité bactériologique de la boisson. Les bouteilles sont aussitôt bouchées, étiquetées et regroupées pour leur conditionnement. La préforme est amorphe (0 % de cristallinité, $d = 1,33 \text{ g/cm}^3$), alors que la bouteille est partiellement cristallisée (20-25 % de cristallinité, $1,33 < d \leq 1,36 \text{ g/cm}^3$).

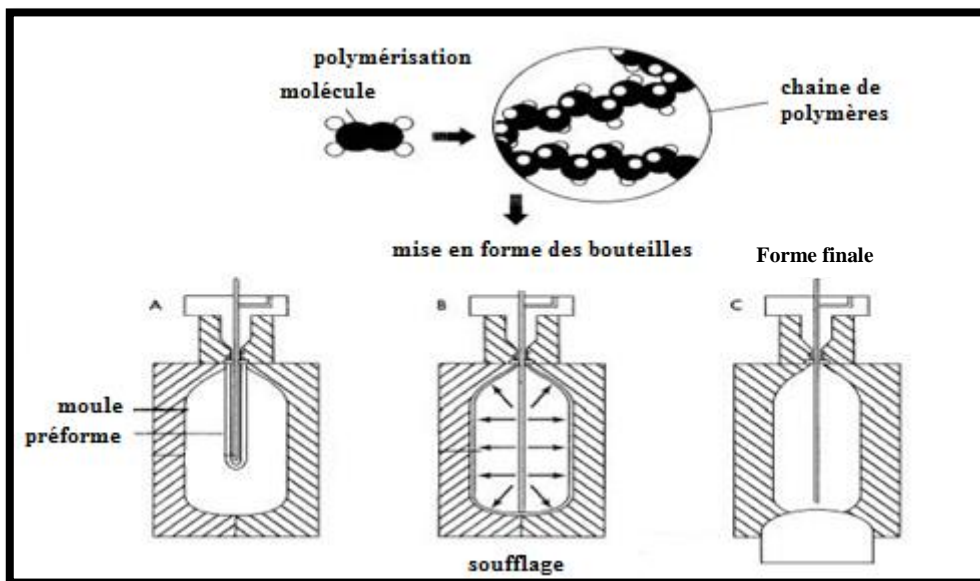


Figure I-5: Formage des bouteilles en PET⁷

I.2.2 Les bouteilles en PET pour les boissons gazeuses :

L'usage des bouteilles en PET dans l'emballage des boissons gazeuses est soumis à d'innombrables conditions et contraintes, car non seulement l'emballage ne doit pas altérer la

⁷ (Secret, 2015)

qualité de la boisson, mais il doit aussi résister à toute attaque du contenu pouvant le détériorer. Pour cela, plusieurs paramètres spécifiques à la boisson gazeuse doivent être analysés afin de définir le couple contenant-contenu le plus sûr possible. Ces paramètres sont :

- L'acidité
- La pression
- La température

a. L'acidité :

Dans les boissons gazeuses, nous retrouvons différents types d'acide. Les deux les plus rencontrés sont l'acide carbonique et l'acide phosphorique.

- L'acide carbonique :

L'acide carbonique est dû au procédé utilisé pour rendre gazeuses les boissons : la carbonatation. Elle se fait par injection de CO₂ qui réagit avec l'eau pour former l'acide carbonique suivant la réaction :



- L'acide phosphorique :

L'acide phosphorique est utilisé pour donner un gout acidulé à la boisson. C'est un acide très fort (bien plus fort que l'acide carbonique) qui donne ainsi un pH acide à la boisson.

Il est à noter, aussi, que le pH varie sensiblement avec la température, il diminue lorsque cette dernière augmente. Globalement, dans le cas le plus extrême des boissons acides, le matériau d'emballage devra résister à un pH de 2.

b. La pression :

Il existe deux types de pression à prendre en compte pour la boisson gazeuse :

- La pression "naturelle" engendrée sur les parois par le fluide lui-même, cette pression ne dépend que du volume et de la masse volumique du liquide contenu dans le contenant.
- La surpression engendrée par le recours à un gaz qui dépend de la pression d'injection du gaz. A titre d'exemple pour une boisson gazeuse dans un contenant de 33 cl, la pression engendrée par le procédé de carbonatation varie de 2 à 7 bars.

Toutefois, on retrouve dans toutes les boissons, même les non gazeuses, une surpression engendrée par un gaz. Ceci est dû au procédé industriel appelé inertage.

Le principe de ce procédé est d'injecter un gaz dit "inerte" dans l'espace de tête du contenant afin de chasser l'air contenu dans ce dernier. Sans ce procédé, l'air, constitué principalement d'oxygène, réagirait avec la boisson, induisant une altération du goût ou une oxygénation.



Figure I-6: Gaz inerte dans l'espace de tête

Grâce au procédé d'inertage, une bouteille d'eau non ouverte peut se garder des mois. Tandis qu'une fois ouverte, la consommation doit être rapide, vu que la boisson est mise en contact direct avec l'air, ce qui accélère son oxydation.

Ce principe d'inertage a également un intérêt mécanique, car la surpression engendrée par le gaz permet de rigidifier l'espace de tête, très important pour la rigidité globale du contenant.

La surpression engendrée par le procédé d'inertage varie de 100 mbars à 2 bars⁸.

La pression contenue dans le récipient peut augmenter à cause du facteur température. En effet, la pression d'un gaz est directement proportionnelle à l'énergie cinétique des molécules enfermées dans un volume donné et au nombre de molécules par unité de volume.

Toutefois, l'énergie cinétique des molécules dépend de la température : plus la température est élevée, plus l'agitation moléculaire est importante, induisant une augmentation de la pression.

Pour les étapes de carbonatation et d'inertage, trois gaz sont utilisés : le dioxyde de carbone, l'azote et l'argon. Il est nécessaire qu'ils n'interagissent pas avec le matériau du contenant. Selon la norme ISO 11114-2, parue en Mars 2001, ces trois gaz présentent un niveau de compatibilité satisfaisant avec le PET⁹.

c. La température

La température de la boisson est directement liée à la température de l'environnement, les effets sur la boisson sont avant tout des modifications de ses propriétés comme le pH et la pression.

⁸ (Godfroy, Guyon, & Perrier)

⁹ (ISO 11114-2: Transportable gas cylinders-Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents-Part 2: Non-metallic materials, 2015)

L'analyse de l'effet de la température sur le matériau se fait en étudiant la température de l'environnement, considérée égale à la température de la boisson.

I.3 Interactions boisson gazeuse-bouteille en PET

I.3.1 Les phénomènes d'interaction

i) La perméation :

Dans le cas des matériaux des contenants de boisson gazeuse, il est nécessaire que le gaz ne puisse s'échapper au travers des parois, mais aussi que l'air ne puisse passer à travers. Ce phénomène s'appelle la perméation. Ce phénomène est d'autant plus important pour des boissons du type eaux gazeuses, vu le risque de perte en CO_2 qui se manifeste entre le moment de l'embouteillage et la consommation. Dès lors, les boissons contenues dans des bouteilles en plastique ne se conservent pas indéfiniment. La teneur en CO_2 des boissons gazeuses diminue graduellement. L'oxydation résultant de l'infiltration d'oxygène peut entraîner des pertes de vitamines, des changements de couleur, ainsi qu'une dégradation du goût et de l'odeur. La paroi de la bouteille laisse en outre passer graduellement de la vapeur d'eau ayant pour conséquence une diminution nette du niveau indiqué du volume.

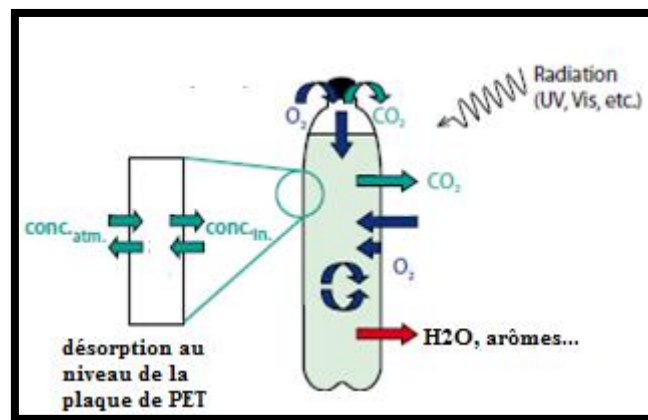


Figure I-7: Principe de la perméation¹⁰

ii) La sorption

La sorption est le processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée sur ou dans une autre substance. Elle résulte de l'action de molécules de gaz ou de liquide mis en contact avec un matériau solide, et qui adhèrent à sa surface (adsorption) ou s'incorpore dans la totalité de son volume (absorption). Dans le cas des boissons gazeuses embouteillées dans du PET, la

¹⁰ (Fost Plus asbl, 2008)

sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi de l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique. Des études antérieures ont pu montrer que les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles ayant une grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires comme le PET.

iii) La migration :

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, néoformés, etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire. Elle consiste en un phénomène de transfert de matière de l'emballage vers l'aliment liquide qu'il contient. Il est régi par plusieurs facteurs dont la température, la nature de la boisson et le temps de contact entre le contenu et le contenant. Ce phénomène induit des modifications organoleptiques, mais présente aussi des effets toxicologiques pouvant nuire à la santé humaine.

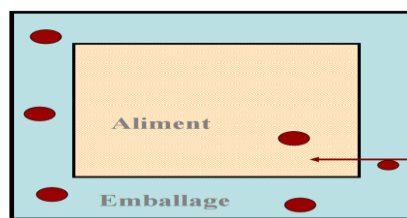


Figure I-8: Phénomène de migration

I.3.2 Migration et migrants potentiels

D'une manière générale, toutes les substances entrant dans la composition des matières plastiques sont susceptibles de migrer comme le montre la figure I-9¹¹.

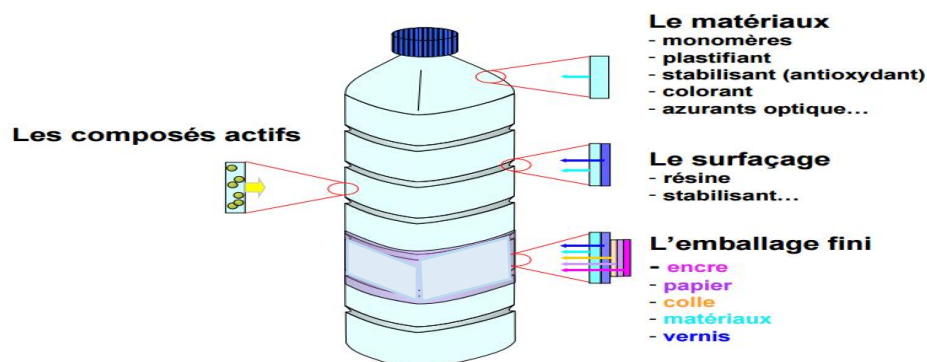


Figure I-10: Migrants d'une bouteille en PET

¹¹ (Iglesias, 2009)

Néanmoins, le potentiel migrant et la vitesse de migration sont très variables d'un composé à un autre, c'est pourquoi, une classification des migrants a été établie afin de mieux contrôler le phénomène en question, nous distinguons alors quatre catégories de migrants :

- Les résidus de monomères et additifs ayant servi à la polymérisation.
- Les adjuvants technologiques des polymères et des matériaux : Plastifiants, colorants.
- Les produits de réaction ou de dégradation des monomères, des polymères et des adjuvants technologiques.
- Les impuretés des monomères et adjuvants technologiques, polluants d'emballages recyclés.

Les monomères réactionnels sont l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol, ces derniers peuvent résider dans le mélange réactionnel après polymérisation, mais peuvent aussi laisser des traces d'impuretés qu'ils contiennent à très faibles teneurs. Le tableau suivant résume les teneurs massiques en impuretés courantes des matières premières entrant dans la synthèse du PET.

Tableau I-1: Teneurs massiques en impuretés courantes des matières premières entrant dans la synthèse du PET¹²

Acide téréphtalique PTA		Monoéthylène glycol MEG	
Cendres	6 ppm max	Cendres	10 ppm max
Al	2 ppm max	Fe	0.1 ppm max
Ca	2 ppm max	Chlorure	0.2 ppm max
Na	2 ppm max	Aldéhyde libre exprimé en formaldéhyde	15 ppm max
K	2 ppm max		
Métaux lourds	3 ppm max	Aldéhyde total exprimé en formaldéhyde	20 ppm max
Eau	0.2% max		
4-carboxybenzaldéhyde	25 ppm max	Eau	500 ppm max
Acide p-toluique	125±45 ppm max	Acidité exprimée en acide acétique	20 ppm max

Les additifs utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé. Dans le cas du PET, ces additifs sont des stabilisants UV, des antistatiques, des modificateurs d'impact, des initiateurs, des catalyseurs, des lubrifiants, des agents de démoulage, des plastifiants, des

¹² (Quentin, 2004)

charges et des renforts. De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques, telles que des impuretés des monomères listées ci-dessus, des produits de dégradation des additifs et des polluants du PET recyclé, peuvent être aussi présentes dans le polymère. Ces composés sont aussi d'éventuels migrants et beaucoup d'entre eux restent encore à identifier.

I.3.3 Facteurs d'influence sur la migration du PET vers les boissons gazeuses

i) La nature des constituants du PET :

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules. Ce paramètre se traduit par trois dimensions :

- Caractère lipophile/hydrophile

La plupart des emballages plastiques (PE, PP, PET, PS) sont apolaires, et donc lipophiles, ils ont une affinité pour les composés de même polarité. Cependant, certains des constituants qu'ils contiennent sont hydrophiles et ce sont ces derniers qui sont le plus attirés par la boisson, celle-ci étant un milieu aqueux.

- Masse moléculaire

Des auteurs ont rapporté que la masse moléculaire est un paramètre qui a une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse moléculaire augmente.

Le tableau suivant indique, selon l'intervalle de masse moléculaire, le type de migrant ainsi que la caractéristique de la migration.

Tableau I-2: Classification des migrants potentiels selon la masse molaire¹³

Masse moléculaire M (g/mol)	Caractéristiques de la migration	Type de migrant
M<200 (volatils)	Migration spontanée	<ul style="list-style-type: none"> • Monomères de synthèse • Quelques additifs
200<M<1200	Migration dépendante du type d'aliment en contact (aqueux/gras)	<ul style="list-style-type: none"> • Quelques monomères • Additifs • Produits de dégradations
M>1200	Faible migration	<ul style="list-style-type: none"> • Additifs de grande masse • Produits de dégradations des additifs de grande masse • oligomères

¹³ (Bach Campa, 2011)

D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids moléculaire supérieur à 1000 g/mol ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent pas un risque pour la santé humaine.

- Effet structure linéaire / ramifié

En ce qui concerne la structure du diffusant, selon les références citées par certains auteurs, les molécules linéaires diffusent mille fois plus vite que les molécules de forme sphérique avec la même masse moléculaire.

ii) L'état et la cristallinité du PET

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfines et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA).

iii) La nature du contenu

La nature de l'aliment et sa capacité à dissoudre les composés du PET sont déterminantes quant à l'importance de l'interaction entre le contenant et le contenu. L'affinité qu'il y a entre l'aliment et les migrants potentiels en présence dans l'emballage peut non seulement ralentir ou accélérer leur migration, mais aussi induire des modifications dans la structure du polymère. En effet, la pénétration des constituants de l'aliment dans la matrice du polymère entraîne une baisse de la température de transition vitreuse de ce dernier, ou même son gonflement, chose qui implique une amplification des phénomènes de migration et de sorption.

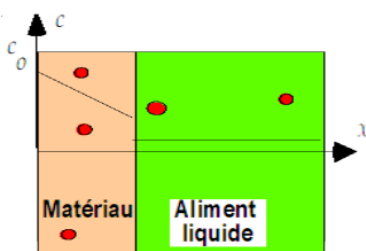


Figure I-11: Dispersion rapide du migrant (dissolution, vibration)

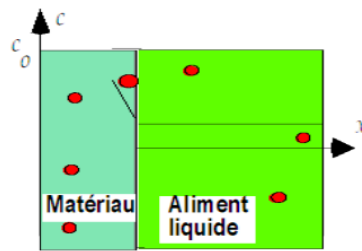


Figure I-12: Dispersion du migrant et pénétration de l'aliment dans l'emballage

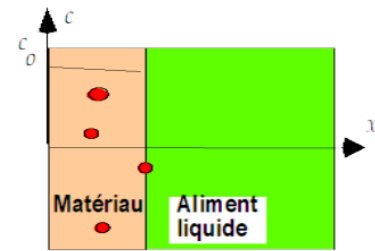


Figure I-13: Migrants insolubles dans l'aliment

iv) La température

En général, pour des raisons thermodynamiques, une augmentation de température favorise la désorption, et donc la migration, le coefficient de partage K peut être tiré de la loi suivante :

$$G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln(K) \quad (5)$$

Soit :

$$\frac{d\ln K}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT} \quad \Delta H > 0 \quad (6)$$

Avec :

$$K = \frac{C_A^{eq}}{C_B^{eq}} \quad (7)$$

A étant le polymère, B étant l'aliment.

En outre, la diffusivité (cm²/s) suit une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (8)$$

- D₀ est le coefficient de diffusion à une température infinie (cm²/s),
- E_D est l'énergie d'activation de la diffusion (J/mol),
- T est la température (en kelvin),
- R est la constante de gaz parfaits (dans ce cas R=8.31 J/mol.kelvin).

L'énergie d'activation représente l'énergie nécessaire pour avoir un chemin assez grand entre les chaînes polymériques pour qu'une molécule puisse s'y déplacer.

Cependant, la diffusion dans les polymères vitreux au voisinage de leur température de transition vitreuse (T_g) ne suit pas l'équation d'Arrhenius mais plutôt une équation de type William, Landel et Ferry (WLF) caractérisée par une énergie d'activation (E_D) qui n'est pas constante et varie en fonction de la température.

1.4 Aspects réglementaires

Le matériau en contact avec la boisson ne doit pas libérer de particules susceptibles d'être ingérées. Cette condition repose sur l'existence de nombreuses normes pour les matériaux en contact alimentaires.

Les matériaux au contact des aliments doivent respecter les principes qui constituent le concept d'alimentarité appelée aussi interaction contenant-contenu, il rassemble :

- Le principe d'inertie : Un matériau doit être inerte à l'égard des denrées alimentaires, c'est-à-dire qu'il ne doit pas céder à ces denrées des constituants dans des quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine, et qu'il ne doit pas entraîner de modification de la composition de la denrée ni en altérer ses caractères organoleptiques.

- Le principe de composition : il est exprimé à travers des listes positives précisant la nature des substances aptes à être utilisées pour la fabrication de matériaux de contact alimentaire, comme par exemple pour les matières plastiques.

I.4.1 Réglementation algérienne

D'une manière générale, la réglementation algérienne concernant la protection du consommateur se limite aux règles d'étiquetage des produits, locaux ou importés. Le décret exécutif n° 90-367 du 10 novembre 1990 relatif à l'étiquetage et à la présentation des denrées alimentaires a été modifié et complété par le décret exécutif n°05-484 du 22 décembre 2005 apportant de nouvelles définitions et mesures quant à l'information du consommateur. La loi n° 09-03 du 25 février 2009 est venue ensuite mettre en place les procédures garantissant la sécurité et la conformité des produits, sans pour autant évoquer les risques dus à leurs interactions avec les emballages. Le dernier texte en date est le décret exécutif n° 13-378 du 9 novembre 2013 fixant les conditions et les modalités relatives à l'information du consommateur, et qui s'inscrit dans le cadre du programme de modernisation des réglementations et son harmonisation par rapport aux normes et réglementations internationales.

Dans cette panoplie de textes réglementaires, aucun ne définit rigoureusement les modalités de contrôle des interactions contenant-contenu, bien que le centre algérien de contrôle de la qualité de l'emballage, créé par décret exécutif n° 89-147 du 08 août 1989, a pour principale mission d'assurer la qualité des produits consommables, notamment celle des boissons embouteillées.

I.4.2 Réglementation européenne¹⁴

La veille réglementaire européenne relative à la protection du consommateur s'est manifestée très tôt. En France, la première loi sur la répression des fraudes et falsifications, visant entre autres la protection du consommateur, a été mise en place le 1^{er} Aout 1905. S'agissant des interactions contenant-contenu, Le règlement 1935/2004 remplaçant la directive 89/109/CEE prévoit notamment le principe d'inertie, selon lequel les matériaux ne doivent pas céder aux aliments des constituants dans des quantités susceptibles de présenter un risque pour le consommateur ou de modifier les caractéristiques organoleptiques ou la composition de l'aliment. Différents types de matériaux font l'objet d'une réglementation spécifique à l'heure actuelle, les matières plastiques faisant l'objet de cette étude sont régies par la directive

¹⁴ (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 2006)

communautaire 2002/72/CEE, révisée et modifiée par le règlement (UE) No 10/2011 de la commission du 14 Janvier 2011. Ce règlement définit d'une manière rigoureuse les termes régissant les interactions contenant-contenu alimentaire, et dont nous retiendrons :

- Limite de migration globale (LMG), la quantité maximale autorisée de substances non volatiles cédées par un matériau ou objet aux simulants de denrées alimentaires.
- Limite de migration spécifique (LMS), la quantité maximale autorisée d'une substance donnée cédée par un matériau ou objet aux denrées alimentaires ou aux simulants de denrées alimentaires.
- Simulant de denrée alimentaire, un milieu d'essai qui imite une denrée alimentaire et qui, par son comportement, reproduit la migration à partir des matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Il précise, en outre, les conditions de température, de simulants alimentaires et de durée des essais de migration globale, permettant de vérifier la conformité d'un couple contenant-contenu aux exigences réglementaires.

Dans le cas des boissons gazeuses, la norme exige les conditions suivantes :

Tableau I-3 : Conditions d'essai de la migration globale dans le cas des boissons gazeuses selon le règlement UE n°10/2011¹⁵

Classification de l'aliment	Simulant alimentaire	température de l'essai	Durée de l'essai
denrées alimentaires à caractère hydrophile, dont le pH est inférieur à 4,5. Entreposage de longue durée à température ambiante ou à une température inférieure.	Simulant B : solution d'acide acétique à 3% (m/v)	40°C	10 jours

Enfin, il est à noter que le règlement UE n°10/2011 comprend une liste de substances autorisées, dite « liste positive », et indiquant la limite de migration spécifique applicable à chacune d'elles.

I.4.3 Règlementation américaine

La réglementation concernant les matériaux en contact avec les aliments est sous le contrôle de la FDA (Food and Drug Administration) qui dépend du ministère américain de la Santé et du Bien-être social (DHHS). Elle est basée sur la loi «Federal Food Drug and Cosmetic Act» de 1938, destinée à protéger les consommateurs contre les denrées alimentaires nocives et les conditionnements antihygiéniques. L'amendement de 1958, «Food additives Amendment»,

¹⁵ (Journal officiel de l'Union européenne, 2011)

fixe les points suivants, déterminants pour l'application pratique de la loi et l'orientation des recherches des références réglementaires.

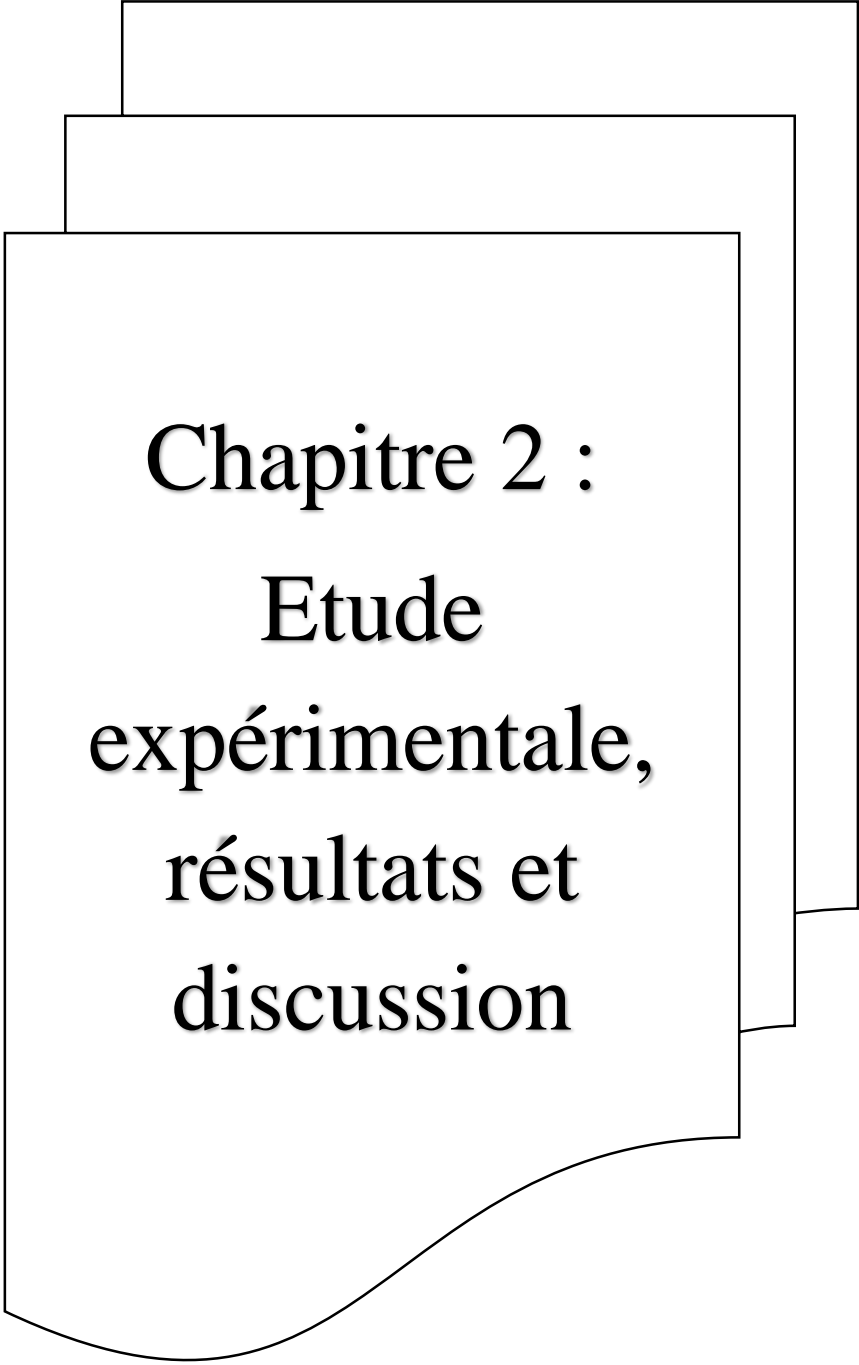
- Additif alimentaire direct – Additif alimentaire indirect : Est considéré comme additif alimentaire toute substance soit directement rajoutée à la denrée alimentaire (additif direct), soit susceptible d'être transmise indirectement (additif indirect) à la denrée alimentaire. Un composant migrant d'un matériau entre, par conséquent, dans la catégorie des additifs alimentaires indirects.
- Matières GRAS (Generally Recognized As Safe) : Les matières GRAS sont des produits reconnus sûrs par la FDA. Leur utilisation dans le secteur alimentaire est autorisée et ne présente pas de données limitatives.
- Éléments préalablement autorisés (Prior sanctioned food ingredients) : Ces éléments correspondent à des ingrédients homologués par la FDA avant l'amendement de 1958. Ces ingrédients sont utilisables au contact des denrées alimentaires s'ils satisfont aux bonnes pratiques de fabrication (Good Manufacturing Practice).

La réglementation de la FDA définit aussi les conditions de réalisation des essais de migration globale. Dans le cas des boissons gazeuses, les conditions de température, de simulant alimentaire et de durée de l'essai sont les suivantes :

Tableau I-4 : Conditions d'essai de la migration globale dans le cas des boissons gazeuses selon la réglementation de la FDA¹⁶

Classification de l'aliment	Simulant alimentaire	température de l'essai	Durée de l'essai
Boisson à caractère acide prédominant, destinée à être stockée dans des conditions ambiantes	Solution d'acide acétique à 3% (m/v)	40°C	10 jours

¹⁶ (US Food and Drug Administration, 2014)



Chapitre 2 :
Etude
expérimentale,
résultats et
discussion

II. Etude expérimentale, résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes expériences réalisées dans le but d'étudier les interactions entre la bouteille en PET et la boisson gazeuse, ainsi que leurs effets sur sa qualité. Nous commençons par une caractérisation de la bouteille en mesurant son épaisseur caractéristique, en analysant la composition chimique des macromolécules qui la constituent par IRTF et en évaluant ses propriétés thermiques à l'aide de la DSC. Nous abordons ensuite des essais de caractérisation de la boisson gazeuse en mesurant son acidité, sa conductivité et sa couleur. L'ensemble de ces expériences est reproduit sur des boissons embouteillées ayant subi un vieillissement photothermique accélérée, afin d'observer l'effet de l'exposition des bouteilles de boissons gazeuses pendant leur transport et stockage à haute température et au soleil. Nous étudions ensuite la migration globale des constituants de la bouteille vers un simulant alimentaire acide, afin de vérifier la conformité à la LMG imposée par le règlement Européen, et de suivre la cinétique de migration à 40°C, pour la petite et grande bouteille, dans le but de déceler l'effet de la durée de contact et de l'épaisseur sur le phénomène.

II.1 Caractérisation géométrique des bouteilles

La courbe de distribution des épaisseurs sert à déterminer une épaisseur caractéristique de la bouteille. Cette grandeur sera introduite par la suite dans l'approche théorique du phénomène de migration.

II.1.1 Protocole expérimental

Hypothèses :

- L'épaisseur varie en fonction de la hauteur
- A une hauteur donnée, on n'observe 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.

- Épaisseur 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

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

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

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

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

ii) Paramètres de dispersion :

Ils montrent la manière suivant laquelle 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 statistique de l'écart type S_{n-1} :

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

Dans notre étude, la tendance centrale de la distribution sera exprimée par le paramètre de position le plus représentatif, alors que l'estimation de l'écart type permettra d'évaluer la dispersion autour de la valeur moyenne des épaisseurs de la bouteille.

II.1.2 Résultats et discussion

Les mesures de l'épaisseur le long de la grande bouteille de boisson gazeuse ont permis de tracer le graphe suivant :

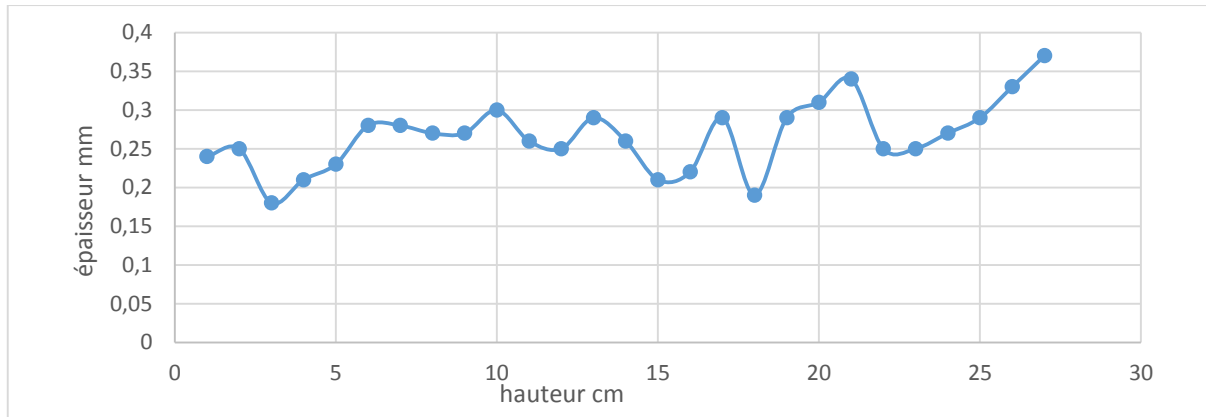


Figure II-1 : Distribution des épaisseurs le long de la grande bouteille de boisson gazeuse

Tableau II-1 : Analyse de la distribution des épaisseurs le long de la grande bouteille de boisson gazeuse en mm

Moyenne	Ecart type	Valeur min	1er quartile	Médiane	3ème quartile	Valeur max	Etendue interquartile
0,27	0,04	0,18	0,25	0,27	0,29	0,37	0,05

Alors que les mesures de l'épaisseur le long de la petite bouteille de boisson gazeuse ont permis de tracer le graphe suivant :

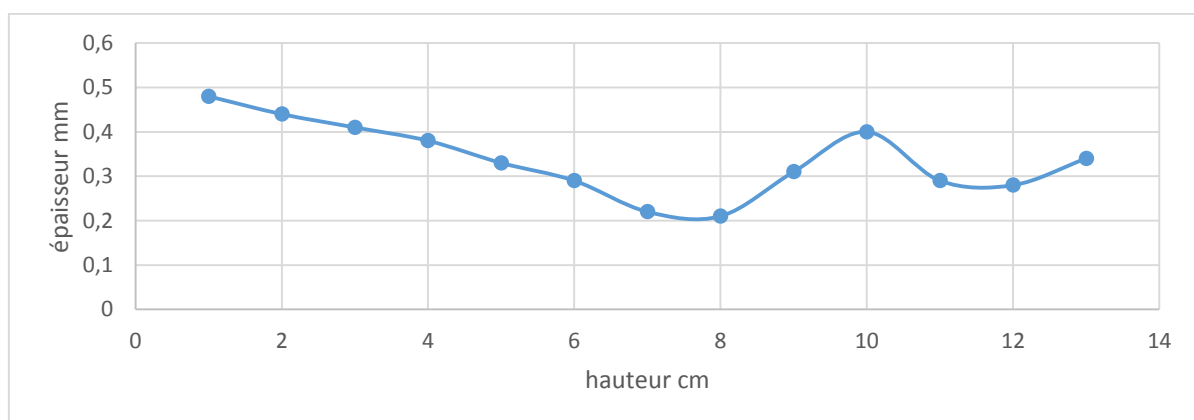


Figure II-2 : Distribution des épaisseurs le long de la petite bouteille de boisson gazeuse

Les détails de toutes ces mesures sont présentés dans l'annexe.

Tableau II-2 : Analyse de la distribution des épaisseurs le long de la petite bouteille de boisson gazeuse en mm

Moyenne	Ecart type	Valeur min	1er quartile	Médiane	3ème quartile	Valeur max	Etendue interquartile
0,34	0,082	0,21	0,29	0,33	0,4	0,48	0,11

L'analyse des deux séries statistiques a montré que la médiane coïncide avec la moyenne arithmétique, aussi bien pour la petite que pour la grande bouteille. Sa valeur est équidistante du premier et troisième quartile, avec une valeur égale à la demi-étendue interquartile. Il est donc envisageable de choisir la moyenne arithmétique des épaisseurs comme valeur de la tendance centrale. Nous retiendrons alors :

Tableau II-3 : Epaisseurs caractéristiques des bouteilles de boisson gazeuse

Bouteille	Epaisseur (mm)
Petite	0.34
Grande	0.27

Nous remarquons que les petites bouteilles ont une épaisseur plus importante que celle des grandes.

II.2 Caractérisation physico-chimique du PET

Les interactions entre la boisson gazeuse et le PET induisent des modifications des propriétés de ce dernier. Nous avons effectué des analyses de l'emballage plastique avant son contact avec la boisson et après un contact simulant des conditions extrêmes de stockage par vieillissement photothermique accéléré. Les résultats ont bien montré un changement significatif subi par le PET.

II.2.1 Vieillissement photothermique

Les interactions contenant-contenu sont favorisées par les contraintes climatiques et les longues durées de stockage. La lumière du jour figure avec la température et l'oxygène atmosphérique parmi les principaux facteurs agissant sur le vieillissement naturel des matières plastiques, notamment le PET. Ce vieillissement affecte aussi bien la qualité de l'emballage que celle de la boisson qu'il contient.

A cause du temps imparti à notre étude et dans un but de reproduire le vieillissement naturel résultant d'un mode de stockage habituel, nous avons simulé expérimentalement l'effet du soleil et de la température par une irradiation aux UVA et un chauffage à 40°C, conformément aux directives de la série ISO 4892.

Le tableau suivant résume les paramètres de l'essai de photovieillissement accéléré ainsi que les exigences de la norme ISO 4892.

L'échantillon de boisson gazeuse embouteillée étudiée a été produit le 25/03/2015 avec une date limite de consommation de 9 mois. L'essai visant à simuler cette durée maximale de stockage a débuté le 12/04/2015, soit 17 jours après contact PET-Boisson gazeuse. Le restant de la durée, environ 250 jours, a été pris en considération dans nos expériences réalisées au niveau du Laboratoire de Construction et Environnement du département de Génie Civil de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Tableau II-4 : Paramètres de l'essai de photovieillissement¹⁷

Paramètre	Valeur	Exigence normative	Equivalent en naturel
T	40°C Durée : 7 jours	Température de simulation de l'exposition naturelle dans l'essai de migration globale ¹⁸	140 à 330 jours d'exposition à des conditions ambiantes ¹⁹
UVA	Puissance : 20W Durée : 8h 30 Exposition : 50W/m ² (130% de l'exposition naturelle)	Exposition artificielle ≥ 70% de l'exposition naturelle (38 W/m ²) ²⁰	

Il faut savoir que la norme Iso 4892-1 précise dans ces directives générales qu'un procédé de vieillissement accéléré ne peut être validé qu'après comparaison avec les résultats donnés par le vieillissement naturel dans les conditions réelles. Pour des raisons de temps accordé à notre travail, cette étape de validation n'a pas pu être réalisée et les résultats obtenus nous ont permis d'observer l'évolution des caractéristiques de l'emballage et de la boisson due à l'effet du stockage.

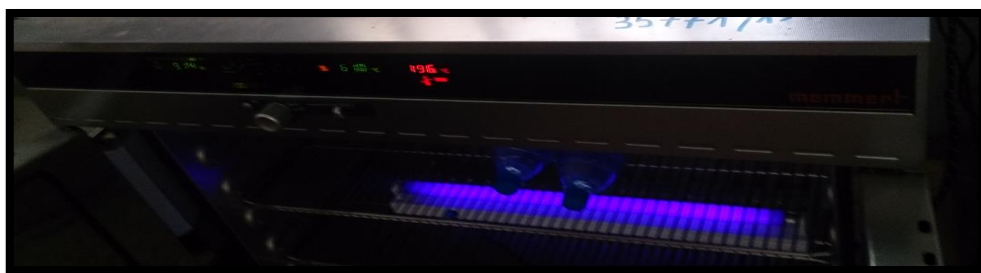


Figure II-3 : Essai de vieillissement photothermique accéléré

D'autre part, cette même norme propose une température d'essai de 65°C, cependant, l'exposition de la bouteille de boisson gazeuse à cette température s'est avérée trop excessive

¹⁷ (EN-ISO, 2001) (Bach Campa, 2011)

¹⁸ (Journal officiel de l'Union européenne, 2011)

¹⁹ (Bach Campa, 2011)

²⁰ (EN-ISO, 2001)

pour mener l'essai à terme. Rien qu'après un jour d'exposition, la bouteille s'est dilatée sous l'effet de la pression du gaz carbonique qui s'est desorbé de la boisson à cause de la température élevée. Nous pouvons voir sur la figure qui suit l'état de la bouteille après une exposition à 65°C durant une journée.



Figure II-4 : Effet d'une température de 65°C sur la bouteille de boisson gazeuse

II.2.2 Caractérisation par infrarouge avec transformée de Fourier IRTF

La caractérisation par IRTF est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, par une détection de vibrations caractéristiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

i) Matériels et produits

- Spectromètre infrarouge de marque Shimadzu modèle 8400 SPC

ii) Protocole expérimental

- 0,1 g de PET ont été dissout 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.

iii) Résultats et discussion

Les figures suivantes représentent les spectres IR de la grande et petite bouteille de boisson gazeuse avant contact avec l'aliment. Les deux spectres montrent des pics aux mêmes positions.

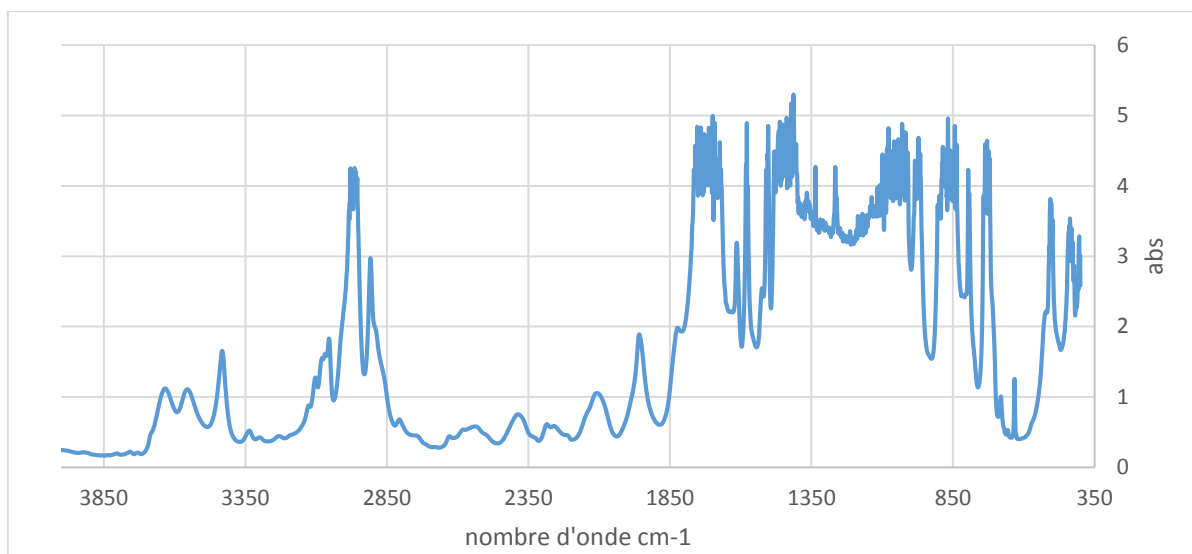


Figure II-5 : Spectre IR de la grande bouteille de boisson gazeuse

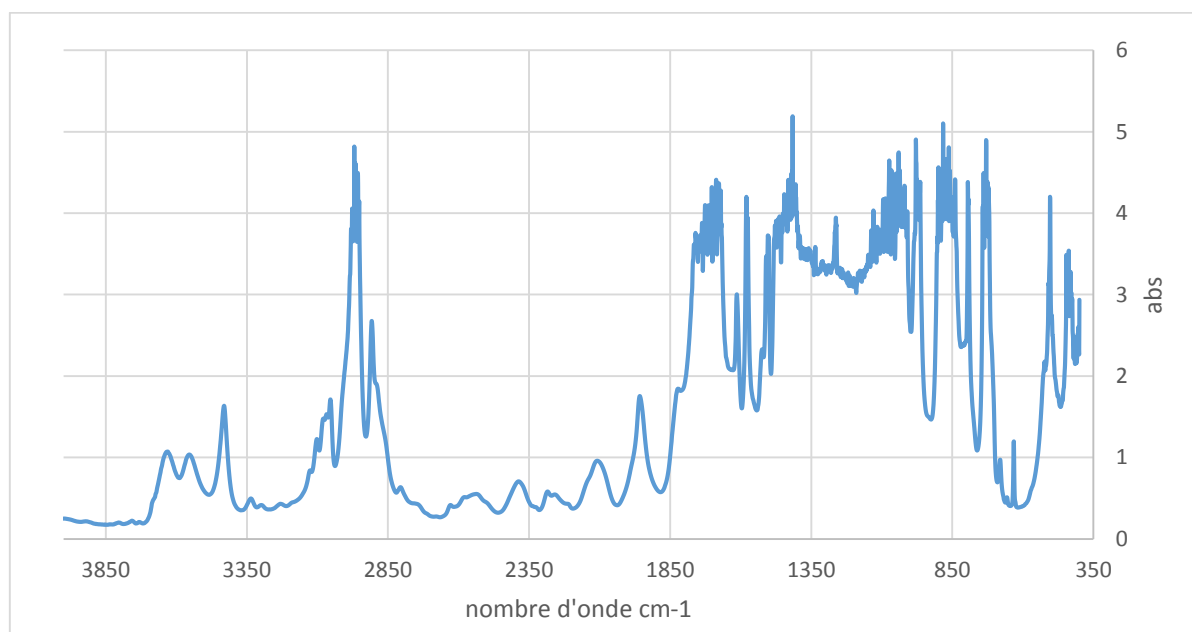


Figure II-6 : Spectre IR de la petite bouteille de boisson gazeuse

La superposition des deux spectres montre en effet qu'ils sont identiques, la petite et la grande bouteille sont de même composition chimique, et ne se distinguent que par le procédé de formage. Nous nous limiterons donc à l'étude du vieillissement de la grande bouteille.

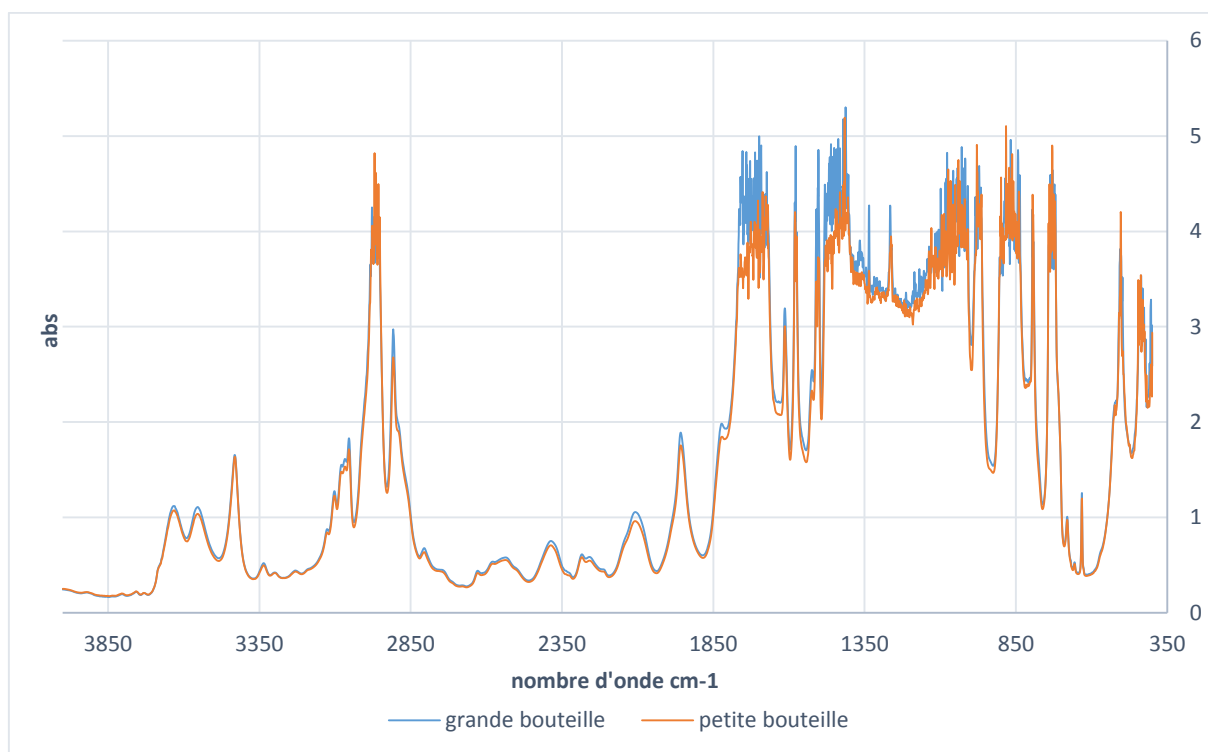
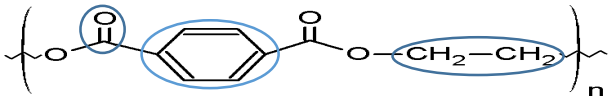


Figure II-7 : Comparaison des spectres IR des bouteilles de boisson gazeuse

En revenant aux bases de données infrarouge, l'identification des groupements fonctionnels correspondants à ces pics et en accord avec le procédé de synthèse du PET a permis de dresser le tableau récapitulatif suivant :

Tableau II-5 : Identification des groupements fonctionnels parus dans le spectre IR

Longueur d'onde cm^{-1}	Pic fort à 690-900	Pic fort à 1660-1820	Pic moyen à 1500-1600	Pic fort à 2950
Groupement fonctionnel	C-H aromatique	Carbonyle C=O	Cycle aromatique	C-H linéaire
Explication	 <p>Le groupement carbonyle, le cycle aromatique et les groupements C-H sont les constituants de base du PET</p>			

Après vieillissement photothermique accéléré, la caractérisation de la grande bouteille par IRTF donne le spectre suivant :

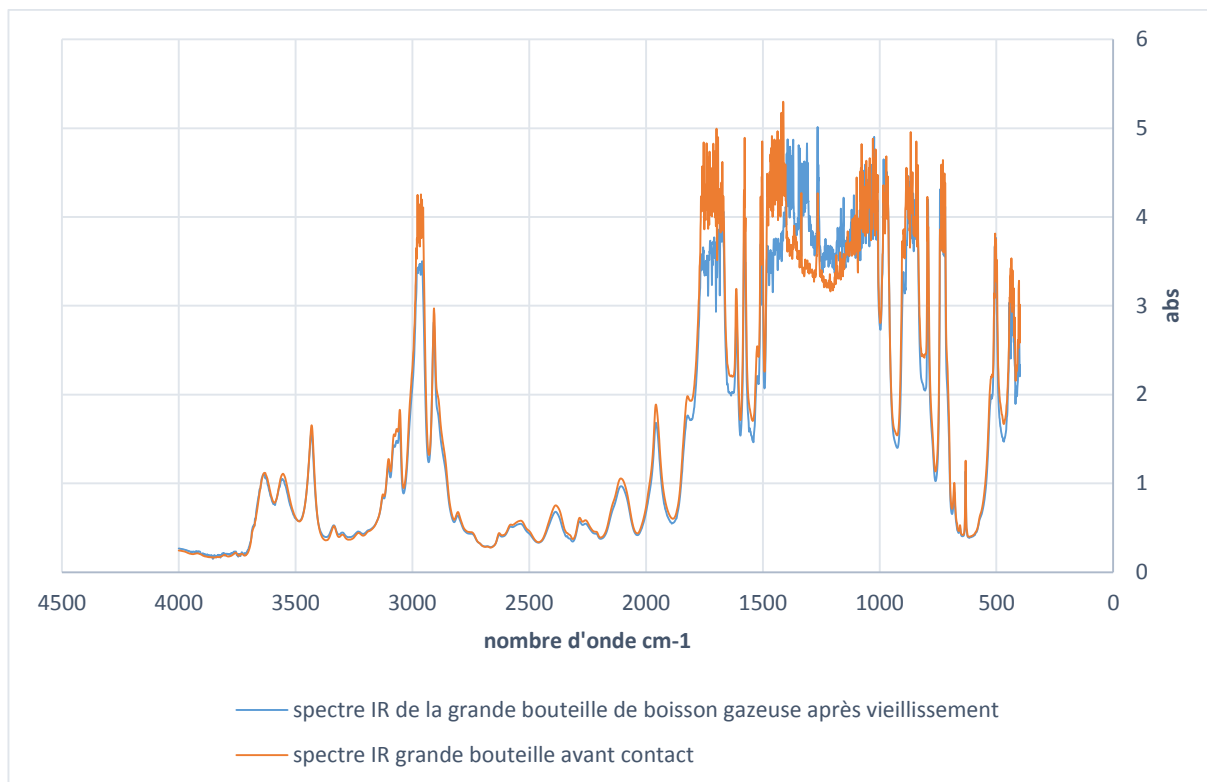


Figure II-8 : Spectre IR du PET de la grande bouteille après vieillissement photothermique accéléré

Les deux spectres sont quasiment identiques sur tout l'intervalle de longueur d'onde étudié. Les seules différences à noter se manifestent dans le domaine 1100-1800 cm^{-1} . En effet, nous constatons une augmentation de l'intensité d'absorption dans le domaine 1100-1400 cm^{-1} , alors qu'elle diminue sur l'intervalle 1400-1800 cm^{-1} . La diminution du pic à 1660-1820 cm^{-1} est synonyme d'une baisse de la concentration en groupements carbonyles C=O. Les molécules de PET auraient libéré, par décomposition, des groupements carbonyles, qui auraient à leur tour formé d'autres molécules. L'intervalle des nombres d'ondes élevés est inchangé, il n'y a pas eu apparition de groupements hydroxyles qui indiquent que des réactions oxydatives ont eu lieu. La dégradation que le PET a subie serait de nature photothermique : décomposition thermique ou photolyse. La décomposition thermique donne naissance à des molécules ayant des terminaisons carboxyliques et vinyliques. L'accroissement de l'intensité dans l'intervalle 1100 à 1300 serait due à l'apparition de -C-O- carboxylique, ce qui confirme l'hypothèse d'une décomposition thermique. L'intervalle 1300-1500 cm^{-1} est lié aux groupements -C-H₂ et -C-H₃. La variation notée dans cet intervalle serait tout simplement expliquée par des réactions où l'un de ces deux groupements se combine aux radicaux libres présents dans le milieu, provenant de la décomposition du PET, et prend dans la nouvelle molécule formée, la forme de l'autre groupement.

Comparées aux bouteilles d'eau minérale, ayant fait l'objet d'une autre étude²¹, celles de boissons gazeuses montrent une meilleure résistance vis-à-vis des UVA et de la température élevée, ceci pourrait être dû aux additifs anti-UV utilisés en plus grande quantité dans le cas des bouteilles de boisson gazeuse.

II.2.3 Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage DSC

La DSC est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. Dans le cas des polymères, Il existe trois événements thermiques principaux que l'on peut observer :

- La transition vitreuse : La transition vitreuse correspond au passage d'un état rigide à un état caoutchouteux où des portions de la chaîne polymère peuvent se mouvoir.
- La fusion : La fusion est une transition de premier ordre dans laquelle le matériau passe de l'état caoutchouteux à l'état liquide. Elle a lieu à une température relativement bien définie.
- La cristallisation : La cristallisation est une transition de premier ordre dans le sens inverse de la fusion, mais celle-ci dépend de la cinétique d'arrangement des chaînes moléculaires.

La mesure donnée par la DSC est la différence du flux thermique enregistré entre deux compartiments avec le même cycle thermique. Ce flux est directement proportionnel à la capacité calorifique (C_p) du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de premier ordre comme la fusion vont se traduire par un pic dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de deuxième ordre sera caractérisée par une marche traduisant le changement brusque de C_p .

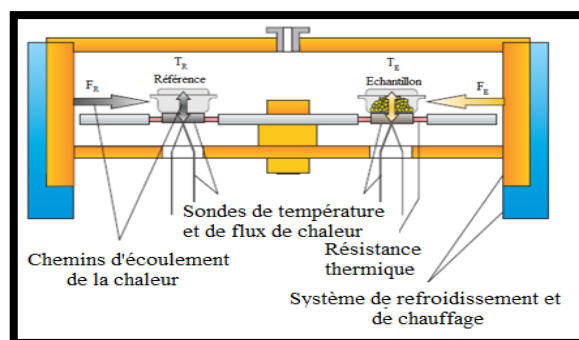


Figure II-9 : Principe de fonctionnement du calorimètre différentiel à balayage

²¹ (Kerboua & Bali, 2015)

Une courbe de DSC typique pour un polymère semi-cristallin est montrée en Figure II-10 où on peut voir un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation et le pic endothermique de fusion.

Le taux de cristallinité (X_c) initial, qui représente la masse de phase cristalline sur la masse totale du système, est calculé selon l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\circ} \quad (9)$$

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

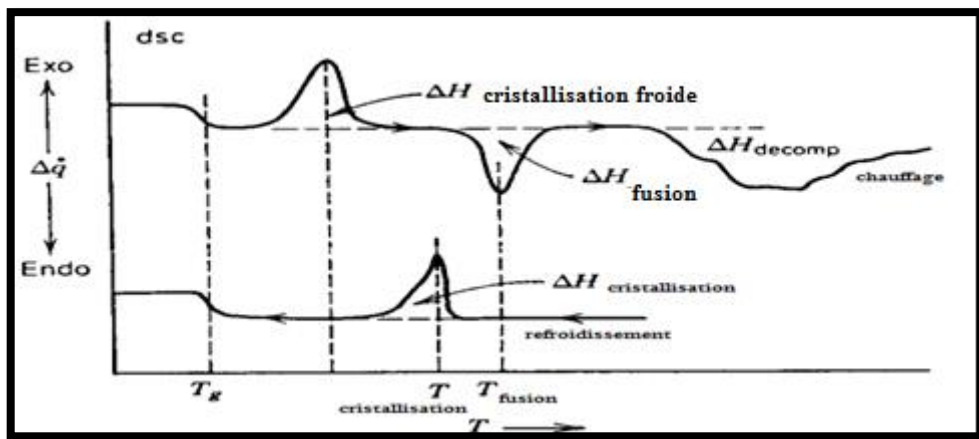


Figure II-10 : Courbe DSC d'un polymère

i) Protocole expérimental

Le calorimètre différentiel à balayage utilisé est de type 204 F1 Phoenix et fonctionnant avec le logiciel Proteus sous MS Windows. L'essai de calorimétrie différentielle à balayage a été réalisé selon le mode opératoire suivant :

- 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.

ii) Résultats et discussion :

Nous portons sur les figures suivantes les courbes DSC de la petite et grande bouteille de boisson gazeuse, ainsi que la courbe DSC du PET de la grande bouteille après vieillissement photothermique accéléré.

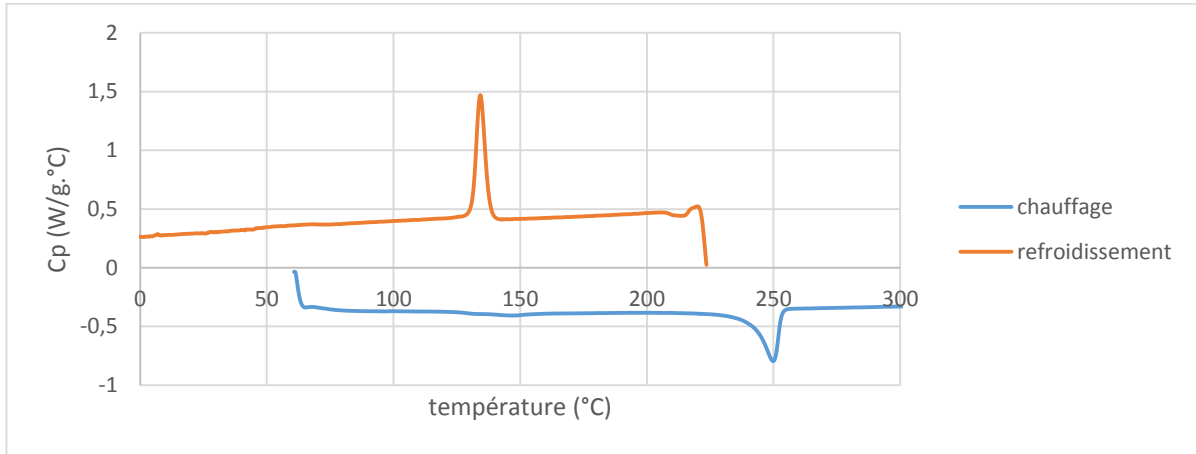


Figure II-11 : Courbe DSC du PET de la grande bouteille de boisson gazeuse

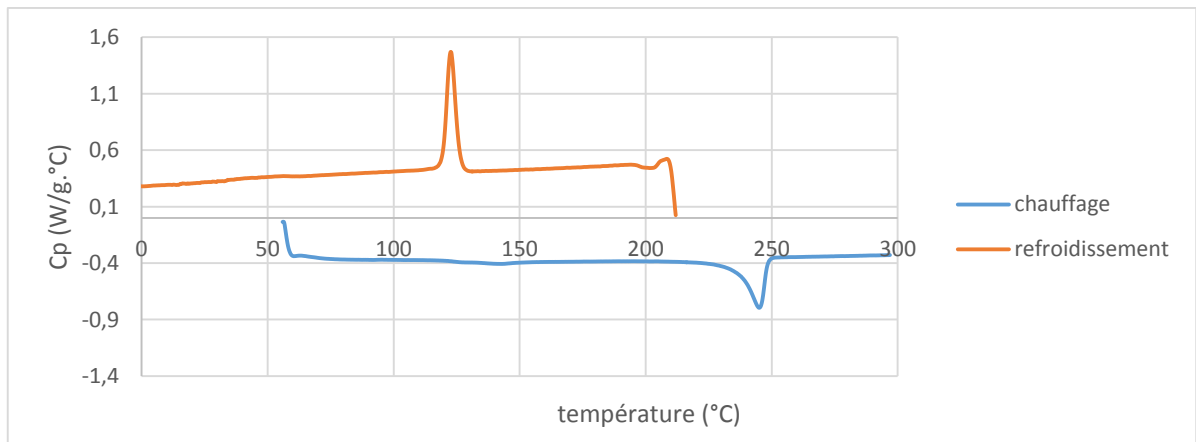


Figure II-12 : Courbe DSC du PET de la petite bouteille de boisson gazeuse

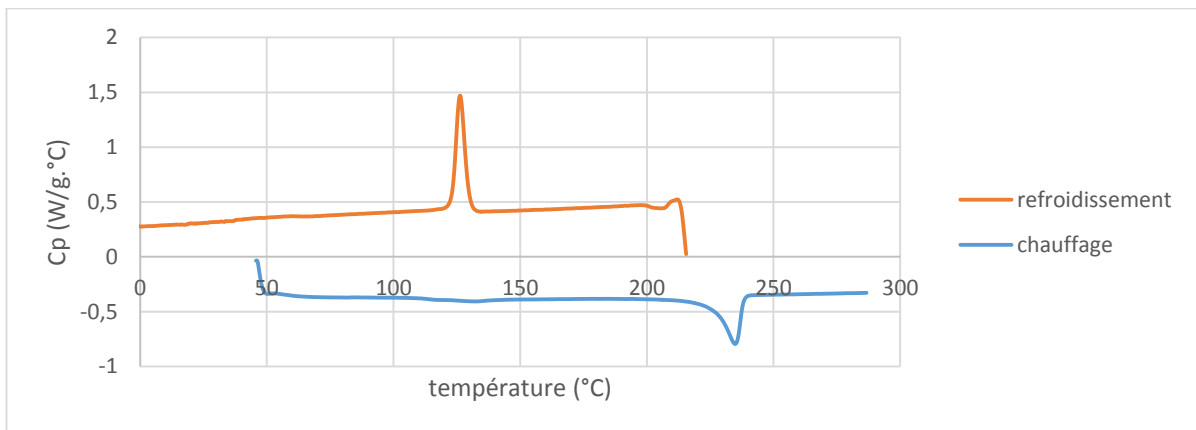


Figure II-13 : Courbe DSC du PET de la grande bouteille de boisson gazeuse après vieillissement photothermique accéléré

L'analyse des courbes obtenues a permis de calculer les propriétés thermiques du PET dans les trois cas, afin de comparer le taux de cristallinité de la petite et grande bouteille, permettant d'expliquer les différences constatées quant au transfert de matière à travers les parois des bouteilles des deux formats étudiés. Ces analyses nous ont aussi permis d'observer les changements induits par le vieillissement du PET sur ses propriétés thermiques. Le tableau suivant regroupe tous les résultats obtenus.

Tableau II-6 : Propriétés thermiques des bouteilles de boisson gazeuse 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 ^o (W/g)	X _c
Grande bouteille	73	249	134	4.6512	4.5851	6.6	0.3535	19%
Petite bouteille	63	244	122	4.7367	4.7076	6	0.3889	9%
Grande bouteille après vieillissement	62	234	127	4.6044	4.5706	6.4	0.3646	9%

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 19%, la petite bouteille est à seulement 9% de cristallinité. Sa majeure partie est donc amorphe.

La grande bouteille ayant subi un vieillissement photothermique accéléré semble devenir très amorphe, son taux de cristallinité diminue à 9%. La température de l'essai étant limitée à 40°C, une valeur qui ne dépasse pas la température de transition vitreuse, le changement des propriétés thermiques est surtout dû à l'irradiation aux UVA, et probablement à l'affaiblissement des liaisons de réticulation entre les macromolécules sous l'effet de la température et de la pression du CO₂ dans l'espace de tête. Les macromolécules qui étaient initialement bien ordonnées dans la phase cristalline perdent leur arrangement, ce qui conduit à une baisse du taux de cristallinité. Le passage d'un état vitreux à un état caoutchouteux est par conséquent facilité, ce qui diminue la température de transition vitreuse.

Cet essai a permis de prouver que l'exposition des bouteilles de boisson gazeuse au soleil et aux hautes températures favorise forcément la migration et la perméation en diminuant le taux de cristallinité de la bouteille.

II.3 Caractérisation de la boisson

Cette série d'expériences a pour but d'observer l'effet du stockage sur le taux d'acidité, la teneur ionique et la couleur de la boisson. Elle a été réalisée au niveau du département de Génie Chimique.

II.3.1 Mesure du pH

Cet essai a pour but d'évaluer l'effet du vieillissement sur l'acidité de la boisson gazeuse et par conséquent sur sa teneur en CO_2 .

i) Matériel

Le pH est mesuré par un pH mètre de marque Hanna instrument.

ii) Résultats et discussion

Tableau II-7 : Effet du vieillissement sur le pH

	Après 17 jours de contact	Après vieillissement photothermique accéléré
pH	2.93	3.33

Nous constatons que la boisson gazeuse, initialement très acide, a perdu de son acidité après vieillissement. L'acidité de la boisson gazeuse est due d'une part à la présence de l'acide phosphorique, et d'autre part à la dissolution du dioxyde de carbone dans la boisson, induisant la formation d'acide carbonique. La présence de ce dernier est donc dépendante de la conservation de la teneur en CO_2 dissout dans la boisson. Si le CO_2 s'échappe, la boisson perd de son acidité et son pH augmente. Cette croissance du pH s'expliquerait donc par la baisse de la teneur en CO_2 après vieillissement, le CO_2 se serait échappé par perméation à travers la paroi de la bouteille et en s'infiltrant dans le vide entre le bouchon et le rodage.

Cette baisse de la concentration du gaz carbonique dissout est favorisée par la haute température. En effet, dans la boisson gazeuse, il existe un équilibre entre la quantité de CO_2 dissout dans la boisson et de CO_2 gazeux situé dans la zone entre le bouchon et la surface de la boisson. La pression dans la bouteille est supérieure à la pression atmosphérique.

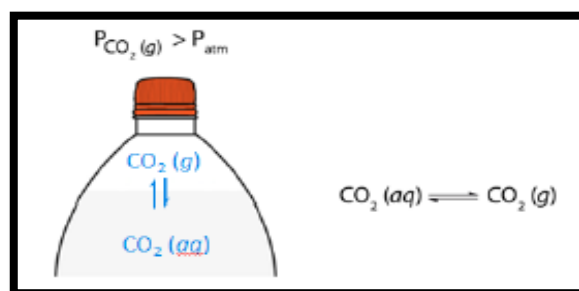


Figure II-14 : Equilibre liquide-vapeur du CO_2

En revenant à la loi d'Henry :

$$C_{CO_2} = K_H \cdot P_{CO_2} \quad (90)$$

- P_{CO_2} : Pression du CO_2 dans l'espace de tête de la bouteille en atm
- C_{CO_2} : Concentration du CO_2 dissout dans la boisson en mol/kg, se combinant avec les molécules d'eau pour donner l'acide carbonique H_2CO_3
- K_H étant la constante d'Henry en mol/kg.atm, sa valeur varie en fonction de la température selon la relation empirique²² :

$$-\log K_H = 1.46 + 0.0127 \cdot (T - 25) \quad (11)$$

- T : Température en °C

L'augmentation de la température implique donc la décroissance de la constante d'Henry, elle passe, à titre d'exemple, de $10^{-1.46}$ mol/kg.atm à température ambiante de 25°C à $10^{-1.65}$ mol/kg.atm à 40°C. Pour la même pression exercée sur la surface du liquide, le gaz se dissout nettement moins bien avec l'augmentation de la température. Le liquide qui ne peut plus accepter autant de gaz dissout va le laisser s'échapper dans le petit volume d'espace de tête. Simultanément, Lorsque la température augmente, le volume de gaz au-dessus du liquide doit augmenter selon la loi des gaz parfaits. Le seul moyen d'arriver à satisfaire l'augmentation de volume d'espace de tête et la diminution simultanée de concentration du gaz dissout dans la boisson est que le volume total de la bouteille augmente, la bouteille gonfle légèrement et la pression interne croit. Le gaz emprisonné dans l'espace de tête tente donc de s'infiltrer dans les orifices trouvés dans la paroi de la bouteille et entre le rodage et le bouchon. Des travaux²³ parlent de 1/3 des pertes à travers le bouchon et de 2/3 à travers la paroi de la bouteille, et c'est ainsi qu'au fur et à mesure, la boisson gazeuse perd du CO_2 . L'exposition de la bouteille de boisson gazeuse au soleil durant la période de stockage est d'un effet très net sur sa teneur en CO_2 dissout sous forme d'acide carbonique. La concentration de ce dernier tendant à la baisse par suite de l'augmentation de la température, l'acidité de la boisson suit la même tendance et la qualité de la boisson est par conséquent altérée.

²² (Bureau de recherches géologiques et minières, 1997)

²³ (Glevitzky, Brusturean, Perju, Laslău, & Matyas, 2005)

II.3.2 Mesure de la conductivité

La conductivité traduit la teneur de la boisson en ions, sa mesure nous renseigne sur l'effet du vieillissement sur la variation de la composition ionique de la boisson gazeuse.

i) Matériel

La conductivité est mesurée par un conductimètre de marque Hanna instrument.

ii) Résultats et discussion

Tableau II-8 : Effet du vieillissement sur la conductivité

	Après 17 jours de contact	Après vieillissement photothermique accéléré
Conductivité ms/cm	1.5	2.25

La mesure de la conductivité après vieillissement photothermique accéléré montre que sa valeur a augmenté de 50%. Cette augmentation est synonyme d'apparition d'ions dans la boisson. Ces derniers proviendraient probablement de la dissociation électrolytique de certains migrants du PET vers l'aliment, ou éventuellement des constituants propres de la boisson gazeuse. Cette dissociation est favorisée par la température élevée.

Le stockage de la boisson gazeuse induit donc une élévation de sa teneur en ions pouvant être intrinsèques à la boisson ou provenir de la bouteille en PET, chose qui altérerait sa composition initiale et donc sa qualité.

II.3.3 Mesure de la couleur

i) Matériel

La mesure de la couleur de la boisson est réalisée à l'aide d'un colorimètre de marque F-01.

ii) Résultats et discussion

Tableau II-9 : Effet du vieillissement sur la couleur

	Après 17 jours de contact	Après vieillissement photothermique accéléré
Transmittance en %	16	18

Nous remarquons que la transmittance de la boisson augmente après le vieillissement photothermique accéléré. La boisson perd de sa couleur et devient donc plus transparente.

L'un des effets les plus considérables de l'exposition des boissons à la lumière est la perte de la couleur par photo dégradation des composés responsables de la coloration de la boisson. Cependant, cette modification de la coloration risque de ne pas résulter simplement de la

dégradation des colorants, mais peut être accentuée par la présence de l'oxygène dans l'espace de tête. Si ce dernier pénètre par perméation à travers la paroi ou le bouchon de la bouteille, il peut réagir chimiquement en présence d'oxyde de soufre et provoquer des réactions très complexes induisant une large variation de couleur²⁴. L'infiltration de l'oxygène dans le milieu peut être limitée par l'ajout de l'acide ascorbique à la boisson, jouant le rôle de fixateur d'oxygène, ce composé ne semble pas entrer dans la composition de la boisson étudiée, alors que la présence d'oxyde de soufre s'avère probable du fait de la présence du colorant E150d. Le tableau qui suit montre la composition de la boisson gazeuse en additifs alimentaires.

Tableau II-10 : Composition de la boisson gazeuse en additifs alimentaires²⁵

composé	Définition
Régulateur d'acidité : E338	Acide phosphorique, Acide orthophosphorique H₃PO₄
Conservateur : E211	Benzoate de sodium C₇H₅O₂Na
Aromatisant : coumarine	2H-1-benzopyrane-2-one C₉H₆O₂
Aromatisant : safrole	Phénylpropène C₁₀H₁₀O₂
Aromatisant : Methyl eugénol	1,2-diméthoxy-4-prop-2-én-1-ylbenzène C₁₁H₁₄O₂
Colorant : E150d	Caramel IV : caramel au sulfite d'ammonium préparé par traitement thermique contrôlé d'hydrates de carbone avec ou sans acides ou alcalis en présence de dérivés sulfités ou ammoniacaux.
Support E414	Gomme arabique composée de polysaccharides de poids moléculaire élevé, ainsi que de leurs sels de calcium, de potassium et de magnésium, qui donnent par hydrolyse de l'arabinose, du galactose, du rhamnose et de l'acide glucuronique.

Le changement de couleur pourrait donc aussi s'expliquer par la réaction entre l'oxyde de soufre et l'oxygène.

²⁴ (Robertson, 2010)

²⁵ (additifs alimentaires, 2015)

II.4 Etude de la migration globale

II.4.1 Application de la norme

i) Protocole expérimental

Le test de migration globale a été réalisé conformément aux recommandations du protocole expérimental HS 1001²⁶ au niveau du Laboratoire de Construction et Environnement du département de Génie Civil de 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.
- Nous avons marqué le niveau du simulant dans les tubes et collé une étiquette d'identification.
- L'étuve thermostatée a été réglée à 40°C et les tubes ont été placés dedans en notant l'heure.
- Après l'écoulement du temps de test, le tube d'immersion et le tube témoin ont été retirés de l'étuve en s'assurant que la baisse de niveau est de moins de 10 mL pour le premier et de 12 mL pour le second.
- Le volume récupéré de chaque tube est transvasé dans un cristalliseur pour subir un cycle d'expérimentation : Chauffage à l'étuve à 105°C puis refroidissement dans le

²⁶ (Environmental Protection Department of the Government of the Hong Kong special administrative region, 2000)

dessiccateur et enfin pesage dans une balance de marque Kern ayant une précision de 0.1 mg, jusqu'à stabilisation de la masse ($\Delta m \leq 0.5$ mg).

- Nous avons placé les cristallisoirs dans l'étuve à 105°C.
- 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 :

$$MG = 1000 (m_a - m_b)/A \quad (10)$$

- ✓ 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, exprimée en g.
- ✓ m_b est la masse du résidu issu du simulant à blanc en g.

ii) Résultats et discussion

Les deux essais menés à 40°C sur une durée de contact de 10 jours ont permis de déterminer la valeur de la migration globale du PET de la petite et grande bouteille de boisson gazeuse vers le simulant acide, et de les comparer aux seuils limites de migration. Les résultats trouvés sont portés sur le tableau suivant :

Tableau II-11 : Valeurs de la migration globale de l'essai de l'application de la norme

Essai de migration globale de l'application de la norme	Epaisseur	Migration globale (mg/dm ²)
	esup	2,8
einf	5,1	
Masse du résidu dans le témoin (mg)		0

La valeur maximale de migration globale, correspondant à l'application de la norme, pour la grande bouteille est de 5.1 mg/dm². En admettant un ratio de 6 dm² d'emballage par kg d'aliment en contact, cette valeur correspond alors à 30.6 mg de migration globale vers 1 kg de boisson. Elle est de 51% de la valeur limite imposée par la réglementation et qui est de 60 mg de migrants par kg d'aliment. La petite bouteille donne, quant à elle, une valeur de migration globale de 2.8 mg/dm², qui équivaut à 16.8 mg de migrants vers 1 kg de boisson, soit 28% du seuil limite de migration globale.

La migration globale, considérée dans le pire des cas, reste assez loin de la limite réglementaire. Cette boisson ne présente donc pas de risque lié à la quantité totale des constituants transférés du PET.

iii) Estimation de l'erreur expérimentale :

Pour une interprétation rigoureuse des résultats expérimentaux, l'erreur expérimentale due à l'opérateur, aux incertitudes des outils de mesure et autre source d'erreur doit être estimée. Dans ce travail, pour des considérations de temps, aucune série d'essais répétitifs n'a été réalisée, cependant, nous admettrons que l'erreur expérimentale sera du même ordre de grandeur que celle déterminée dans un travail similaire²⁷, réalisé par les mêmes personnes, à la même température, mais avec un couple PET-Simulant alimentaire différent. Cette erreur expérimentale a été trouvée égale à 0.6 mg/dm² avec un seuil de confiance de 99% selon le modèle de Student.

II.4.2 Etude de la cinétique de migration globale :

i) Protocole expérimental

La même procédure appliquée dans le paragraphe précédent est suivie pour mener des essais de migration globale sur des durées de 6h, 3 jours et 5 jours à 40°C, et cela pour le PET des petites et grandes bouteilles. Ces essais ont pour but de construire des cinétiques de migration globale pour la petite et grande bouteille à 40°C, cette température a été choisie du fait que selon la réglementation européenne²⁸ c'est la valeur de simulation de la température ambiante dans des conditions accélérées.

ii) Résultats et discussion

Les valeurs de la migration globale mesurées sont portées sur le tableau suivant. Les détails de ces mesures sont présentés dans l'annexe.

Tableau II-12 : Cinétique de migration globale

temps (h)	épaisseur	migration globale mg/dm ²
6	esup	0
6	einf	0
72	esup	0,8
72	einf	1,4
120	esup	3,2
120	einf	5,8
240	esup	2,8
240	einf	5,1

²⁷ (Kerboua & Bali, 2015)

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

En portant ces valeurs en fonction du temps pour la petite et grande bouteille, nous constatons que les deux cinétiques présentent des allures d'exponentielle négative et peuvent être décrites par une équation de la forme :

$$MG = a(1 - \exp(-b \cdot t)) \quad (12)$$

- MG : Migration globale en mg/dm²
- t : durée de contact

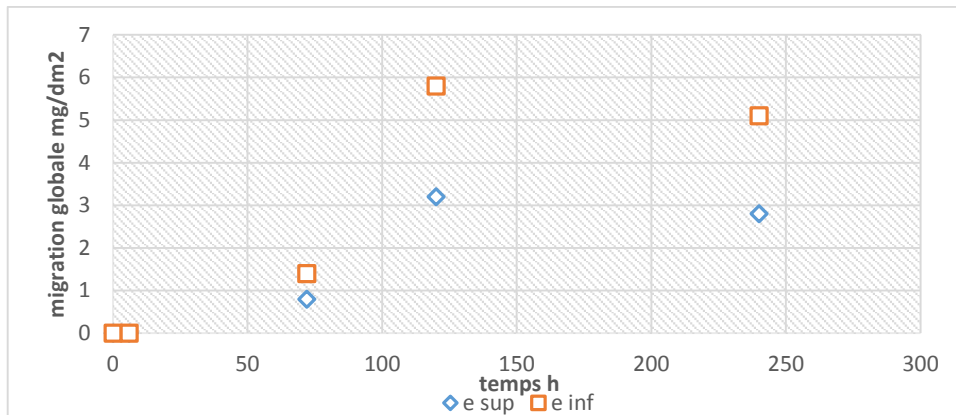


Figure II-15 : Cinétiques de migration globale à 40°C

La valeur de la migration dans le cas de la grande bouteille, ayant une épaisseur minimale, est, pour tous les temps, supérieure à celle trouvée dans le cas de la petite bouteille. Ceci est expliqué par la résistance à la diffusion.

La migration est en effet un phénomène de diffusion moléculaire à travers une plaque de polymère d'épaisseur finie, la résistance au transfert sera d'autant plus importante que l'épaisseur sera grande.

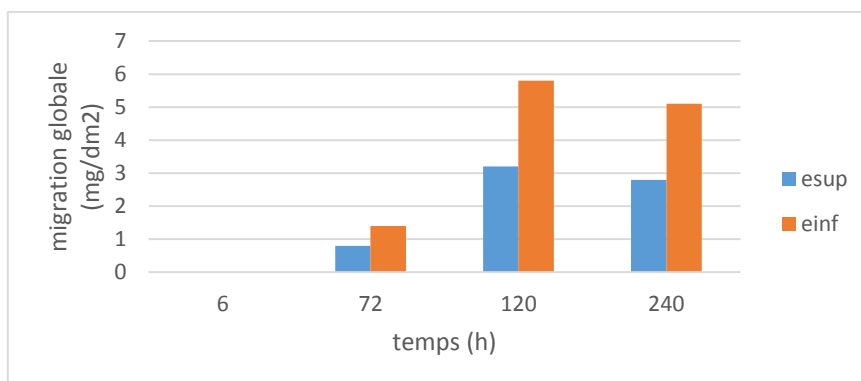
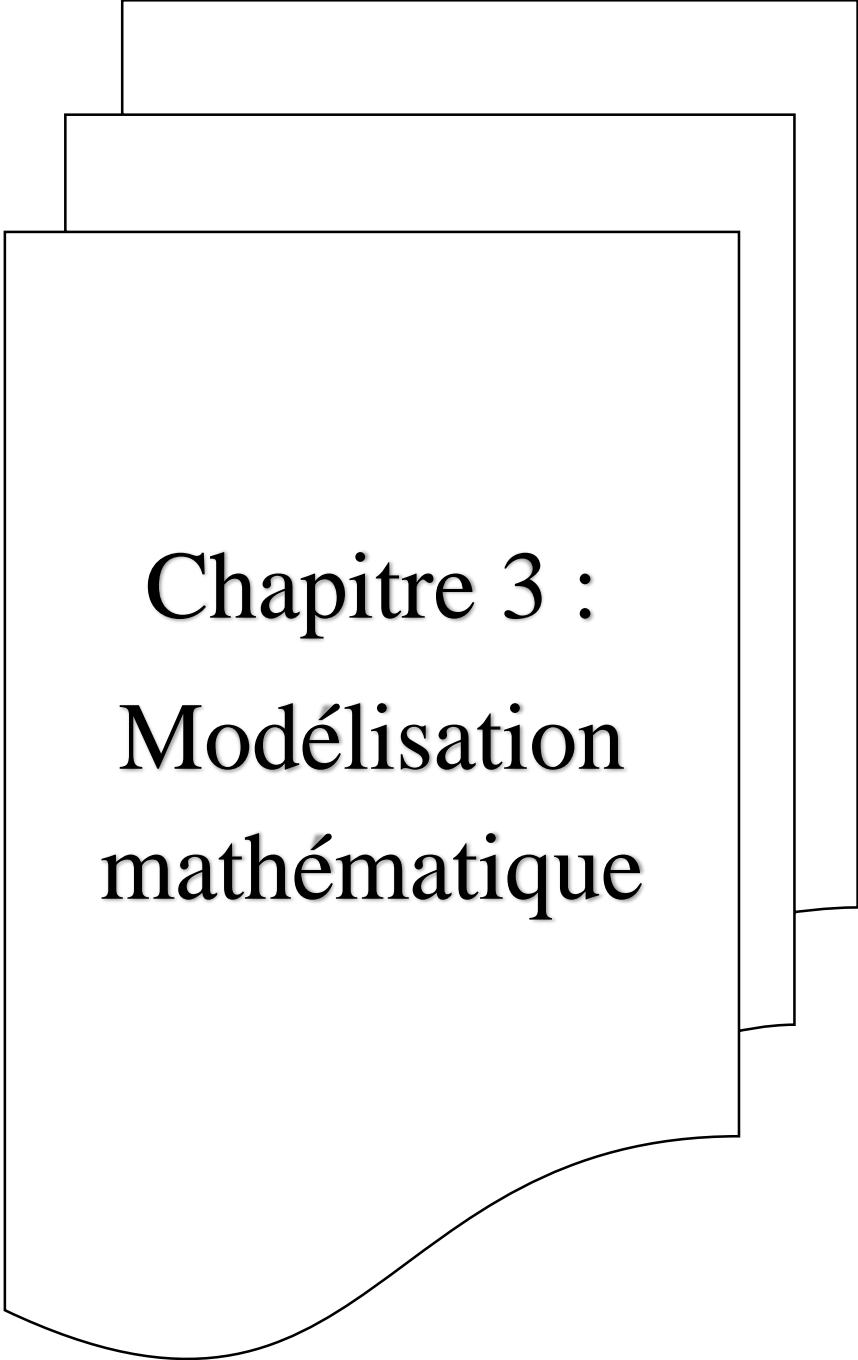


Figure II-16 : Effet de l'épaisseur sur la migration

Le traitement quantitatif des résultats de la migration globale se feront dans le chapitre modélisation.



Chapitre 3 :
Modélisation
mathématique

III. Modélisation mathématique

Après avoir mené toutes les expériences permettant d'obtenir les cinétiques de migration globale, à 40°C, et cela pour la petite et grande bouteille destinées à la boisson gazeuse, nous nous penchons dans ce chapitre sur l'aspect modélisation. Nous présentons à ce titre deux approches, l'une ne tenant compte que des résultats expérimentaux, permettant de modéliser le phénomène par un polynôme d'ordre 1 obtenu par planification factorielle à deux paramètres (la durée de contact et l'épaisseur de la bouteille) et deux niveaux (minimum et maximum). L'autre approche est fondée sur des considérations théoriques, à savoir les lois de diffusion moléculaire, et le transfert de matière entre phases. Le but de ce travail étant de créer un modèle mathématique nous permettant de prévoir la valeur de migration globale et de vérifier sa correspondance aux limites de migration globale imposée par la réglementation sans avoir recours à l'expérience.

III.1 Modélisation formelle :

Dans cette partie, nous allons établir un modèle formel décrivant le phénomène de migration des composés du PET vers le simulant acide à 40°C. Le modèle mathématique utilisé est le plan factoriel d'expérience 2^2 . Les deux paramètres dont l'influence sera étudiée sont l'épaisseur de la bouteille et le temps de contact.

III.1.1 Planification factorielle d'expériences :

Dans une première approche, nous nous intéresserons à l'étude de la migration globale dans la petite et dans la grande bouteille sur tout le domaine de temps étudié. Nous concentrerons l'étude ensuite sur le domaine des temps relativement courts par rapport à l'intervalle [0, 240h], puis au domaine des temps moyens et longs, afin d'observer la variation des effets en fonction de la durée de contact. Nous utiliserons dans cette modélisation le logiciel Statgraphics Centurion. Le tableau suivant présente le premier plan factoriel 2^2 , établi sur le domaine de temps [0,240 h] et sur le domaine d'épaisseur [einf=0.27mm, esup=0.34 mm].

Tableau III-1 : Matrice de planification factorielle des expériences sur tout le domaine du temps

Epaisseur x_1	Temps x_2	Migration globale MG (mg/dm ²)
-1,0	-1,0	0
-1,0	1,0	5,1
1,0	1,0	2,8
1,0	-1,0	0

x_1 et x_2 sont respectivement les variables réduites de l'épaisseur et de la durée de contact.

Le deuxième plan factoriel, établi sur le domaine des temps relativement court [0, 72h] et sur le même domaine d'épaisseur que précédemment est représenté par la matrice suivante :

Tableau III-2 : Matrice de planification factorielle des expériences sur le domaine du temps relativement court

Epaisseur x_1	Temps x_2	Migration globale MG (mg/dm ²)
-1,0	-1,0	0
-1,0	1,0	1,4
1,0	1,0	0,8
1,0	-1,0	0

Le troisième plan factoriel, établi sur le domaine des temps relativement moyens à longs [72, 240h] et toujours sur le même domaine d'épaisseur, est traduit par la matrice suivante :

Tableau III-3 : Matrice de planification factorielle des expériences sur le domaine du temps relativement moyen à long

Epaisseur x_1	Temps x_2	Migration globale MG (mg/dm ²)
-1,0	-1,0	1,4
-1,0	1,0	5,1
1,0	1,0	2,8
1,0	-1,0	0,8

Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans le paragraphe qui suit.

III.1.2 Résultats et discussion :

Les coefficients du polynôme représentatif de la migration globale sur tout le domaine du temps étudié ont pour valeurs :

Tableau III-4 : Coefficient du polynôme représentatif de la migration globale sur tout le domaine du temps étudié

Coefficient	Estimation
constante	1,975
a_1 : épaisseur	-0,575
a_2 : temps	1,975
a_{12}	-0,575

L'équation du modèle est donc :

$$MG = 1,975 - 0,575.x1 + 1,975.x2 - 0,575.x1.x2 \quad (10)$$

Nous pouvons constater en observant le diagramme de Pareto que le temps a un effet prépondérant sur la migration globale. L'épaisseur, par contre, influe sur la migration exactement de la même manière que l'effet conjugué. Ceci signifie que l'écoulement d'un temps de 240 h, pour une bouteille donnée, induirait une variation de la migration d'une valeur égale à $2(a_2+a_{12}.x_1)$ alors que le passage de la petite bouteille à la grande, pour un temps de contact donné, engendrerait une variation de la migration globale égale à $-2(a_1+a_{12}.x_2)$.

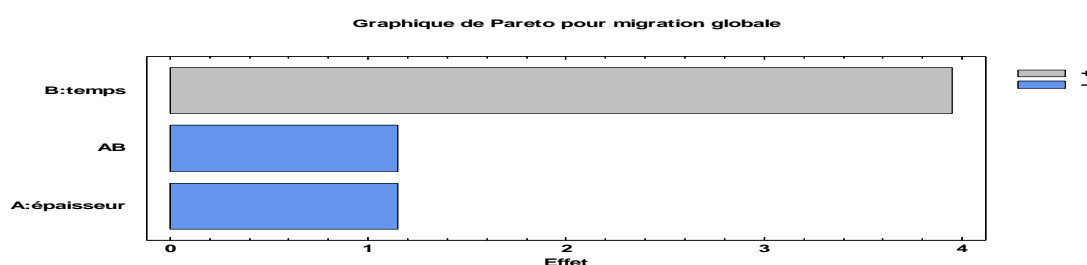


Figure III-1 : Diagramme de Pareto du plan factoriel sur tout le domaine de temps

Or, $2(a_2+a_{12}.x_1) > -2(a_1+a_{12}.x_2)$ pour toute valeur de x_1 et de x_2 . L'importance de la durée de contact (240h dans ce premier cas), pour une boisson embouteillée dans du PET, qu'elle soit de petit ou grand format, augmenterait donc d'une manière plus significative le taux de migration.

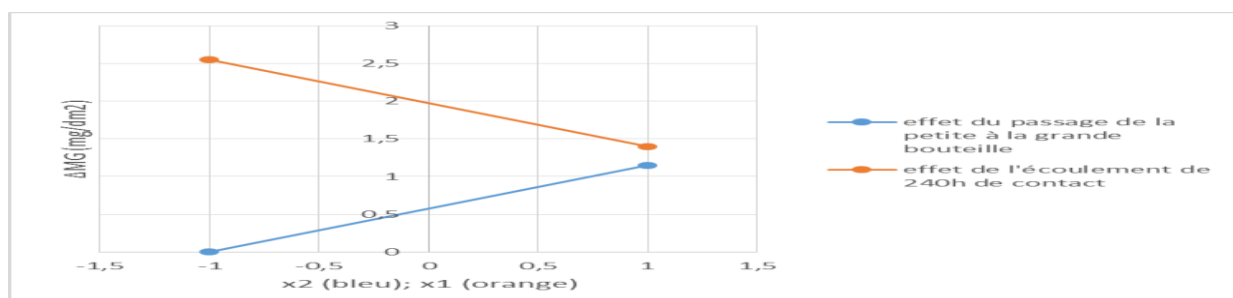


Figure III-2 : Effet de la variation d'un seul paramètre dans tout le domaine du temps

En passant au domaine des temps relativement courts, nous trouvons pour valeurs des coefficients du polynôme :

Tableau III-5 : Coefficient du polynôme représentatif de la migration globale sur le domaine du temps relativement court

coefficient	Estimation
constante	0,55
a_1 : épaisseur	-0,15
a_2 : temps	0,55
a_{12}	-0,15

$$MG = 0.55 - 0.15 \cdot x_1 + 0.55 \cdot x_2 - 0.15 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (11)$$

Comme précédemment, nous pouvons voir sur le diagramme de Pareto que le temps de contact a un effet prépondérant.

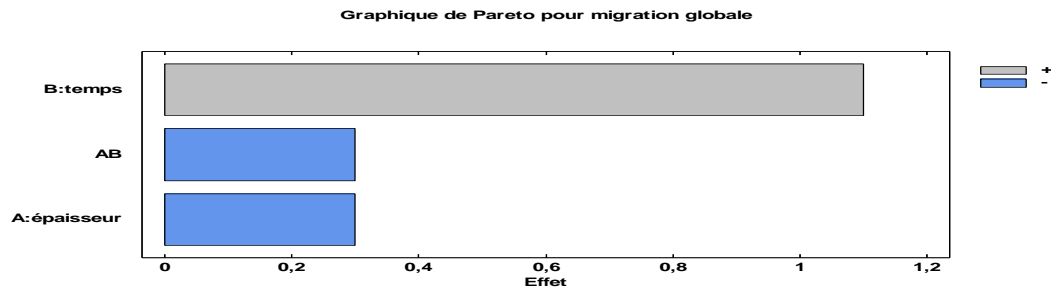


Figure III-3 : Diagramme de Pareto du plan factoriel sur le domaine de temps relativement court

La variation de ce paramètre, de 0 à 72 h pour une bouteille donnée, induit une variation de la migration globale toujours supérieure à celle que l'on noterait en passant d'une petite bouteille à une grande pour un temps de contact donné, car :

$$2(a_2 + a_{12} \cdot x_1) > -2(a_1 + a_{12} \cdot x_2) \text{ pour toute valeur de } x_1 \text{ ou de } x_2.$$

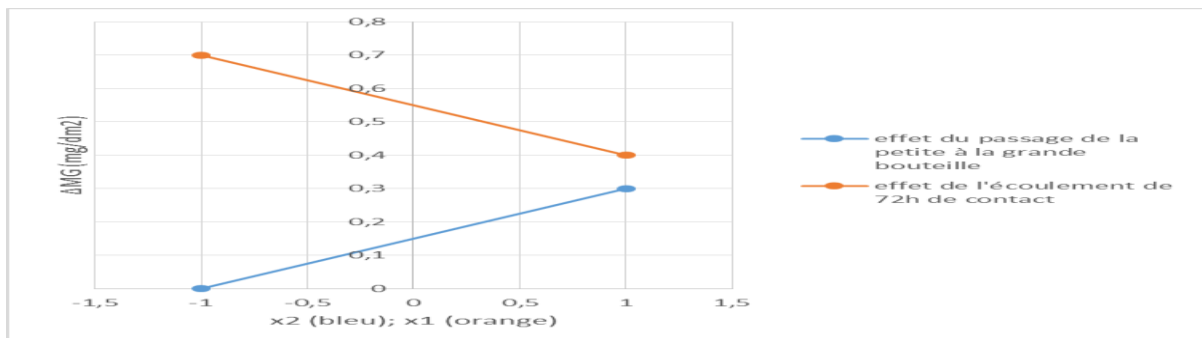


Figure III-4 : Effet de la variation d'un seul paramètre dans le domaine du temps relativement court

La modélisation dans le domaine des temps relativement moyens à longs a donné les valeurs suivantes des coefficients du polynôme :

Tableau III-6 : Coefficient du polynôme représentatif de la migration globale sur le domaine du temps relativement moyen à long

Coefficient	Estimation
constante	2,525
a_1 : épaisseur	-0,725
a_2 : temps	1,425
a_{12}	-0,425

La migration globale est donc représentée par l'équation :

$$MG = 2.525 - 0.725.x1 + 1.425.x2 - 0.425.x1.x2 \quad (12)$$

Nous constatons dans ce cas, contrairement aux deux cas précédents, que, pour une petite bouteille, le passage d'un temps de contact de 72 h à un temps de 240 h induirait une variation de la migration globale moins importante que celle qui résulterait du passage du petit format au grand, pour un temps de contact proche de 240 h. l'effet de l'épaisseur commence donc à se manifester lorsque le temps de contact devient assez long.

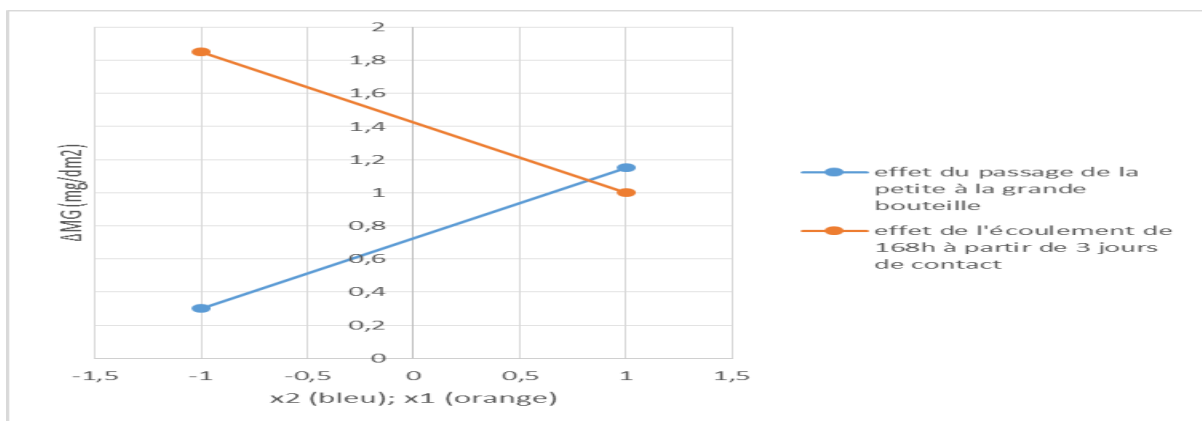


Figure III-5 : Effet de la variation d'un seul paramètre dans le domaine du temps relativement court

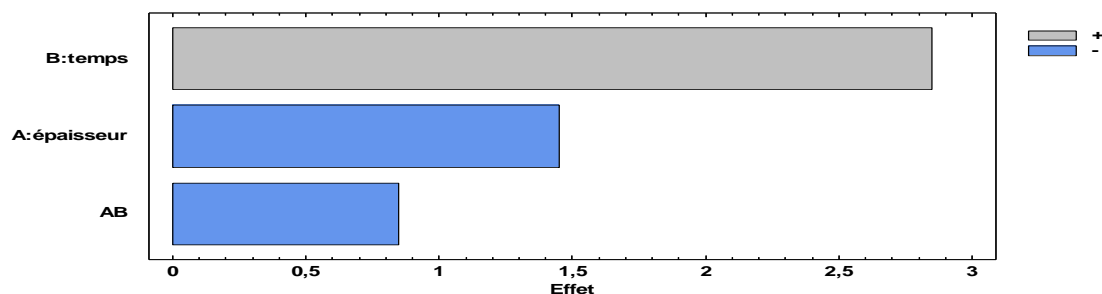


Figure III-6 : Diagramme de Pareto du plan factoriel sur le domaine de temps relativement moyen à long

Pour conclure sur ce paragraphe de modélisation formelle, nous pouvons affirmer que l'effet du temps de contact est le plus influent sur la migration globale, plus particulièrement au début du phénomène, dans l'intervalle des temps relativement courts. Quand le temps devient assez long, cet effet commence à s'atténuer, et celui de l'épaisseur prend de l'ampleur.

Une autre conclusion importante se dégage de cette analyse, l'effet de la durée de contact n'étant pas devenu faible dans l'intervalle des durées « relativement longues », ceci prouve que le temps influe toujours sur la variation de la migration. Si le palier était effectivement atteint

dans cet intervalle, le temps de contact devrait ne plus avoir une influence nette sur la valeur de la migration. Ceci n'étant pas le cas, nous pouvons penser que la migration n'a pas encore atteint son palier et que nous nous situons toujours dans l'intervalle des temps courts. Ceci sera vérifié dans la section « modélisation fondamentale ».

III.2 Modélisation fondamentale :

La migration est un phénomène de transfert de matière dans un système composé de deux phases, une phase solide, dite phase interne : l'emballage en PET, dont une unité de surface peut être assimilée à une plaque d'épaisseur finie, et une phase liquide, dite phase externe, qui est dans notre cas le simulant alimentaire. L'ensemble des migrants est traité comme étant un pseudo composé.

Pour modéliser cette migration globale, nous envisagerons deux approches, l'une tenant compte uniquement de la diffusion au sein de la phase solide, l'autre en considérant toutes les résistances au transfert.

III.2.1 Modèle diffusionnel :

En première approximation, la modélisation de la migration par des équations fondamentales se fera en émettant les hypothèses suivantes :

1. Le transfert de matière au sein du polymère est très lent comparé au transfert dans la phase liquide. Nous considérons donc que les migrants atteignent instantanément une concentration homogène dès lors qu'ils arrivent à la phase liquide.
2. Le coefficient de diffusion D est supposé constant car nous travaillons dans un domaine de concentration très faible. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite.
3. Le transfert de matière a lieu dans la direction x perpendiculaire à la surface de contact.
4. L'interaction entre l'emballage et l'aliment est négligeable (gonflage et absorption).
5. La quantité totale de migrants dans le système biphasique est supposée constante durant la migration.
6. La relation d'équilibre interfacial est la suivante :

$$K = \frac{C_s \rho_P}{C_L \rho_F} \quad (4)$$

- C_s : Masse du migrant dans le polymère sur la masse du polymère.
- C_L : Masse du migrant dans le simulant sur la masse du simulant.
- ρ_F et ρ_P : Masse volumique de l'aliment et du polymère respectivement.

Cette relation est valable pour des concentrations de migrant faible ce qui est le cas dans cette étude.

Le transfert interne se produit du plan médian du solide vers le plan interphase. Etant donné qu'aucune force externe n'intervient pour orienter le transfert de masse, le phénomène au niveau du solide est purement diffusionnel et régi par l'équation de Fick :

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

- m : Masse des migrants dans le plastique en mg
- D : Coefficient de diffusion apparent du pseudo migrant dans le polymère en cm²/s
- A : Surface d'échange en cm²
- C : Concentration massique des migrants dans le plastique en mg/cm³
- x : Abscisse le long de la direction de migration en cm, perpendiculaire au plan médian et dont l'origine est le point qui l'intercepte.

Cette loi signifie que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration.

La deuxième loi de Fick est l'équation de conservation des particules, elle s'obtient en établissant un bilan de matière. À une dimension, l'équation devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (6)$$

D'où en combinant l'équation (1) et (2) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

En admettant les conditions initiales et aux limites suivantes :

- Conditions initiales :

$$\begin{array}{lll} \text{A } t = 0 : & -l < x < l & C = C_0 \\ & & C_{F0} = 0 \\ \forall t \geq 0 : & x = \pm l & C_t = K \cdot C_{Ft} \end{array}$$

- Conditions aux limites :

$$\begin{array}{ll} \text{à } x = 0 : & \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \\ \text{à } x = \pm l : & \mp D \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{V_F}{A \cdot K} \frac{\partial C_F}{\partial t} \end{array}$$

l étant la demi-épaisseur de la plaque

La résolution de cette équation a été proposée par Crank sous forme d'une série infinie :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp(-q_n^2\theta) \quad (8)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{1}{K} \frac{V_F}{V_P} \quad (9)$$

$$\theta = \frac{D \cdot t}{l^2} \quad (10)$$

- m_t : Masse du constituant qui diffuse dans l'aliment à l'instant t
- m_∞ : Masse du constituant qui diffuse dans l'aliment à l'équilibre
- l : Demi-épaisseur du polymère ($l = e/2$)
- e : Epaisseur du polymère
- t : Temps de contact
- V_F et V_p : Volumes du simulant et du polymère respectivement.
- q_n : Racines positives de l'équation trigonométrique :

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (11)$$

Nous trouvons :

$$\frac{m_{Ft}}{m_{F\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp(-q_n^2 \frac{D \cdot t}{l^2}) \quad (12)$$

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

$$\frac{m_{Ft}}{m_{F\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} \exp(-\frac{D \cdot \pi^2(2n+1)^2 \cdot t}{4 \cdot l^2}) \quad (13)$$

Une formule simplifiée de l'équation (13), valable pour les temps courts et pour les conditions :

$$\frac{m_{Ft}}{m_{F\infty}} \leq 0.5 \quad (14)$$

$$K \leq 1 \quad (15)$$

a pour expression :

$$\frac{m_{Ft}}{m_{F\infty}} = 2 \cdot (D \cdot t / \pi)^{1/2} \quad (16)$$

Si les conditions (14) et (15) sont vérifiées, Vergnaud affirme que le coefficient de diffusion retrouvé par l'équation (16) est entaché d'une erreur relative valant au maximum 0.1%²⁹.

Le logiciel Exdif³⁰ emploie les équations (13) et (16) pour calculer le coefficient de diffusion à partir de données cinétiques. Il sera utilisé pour estimer la valeur du coefficient de diffusion à 40°C. Pour cela les valeurs de la migration globale pour la petite et grande bouteille sont introduites, ainsi que leurs épaisseurs respectives comme montré sur la figure ci-après :

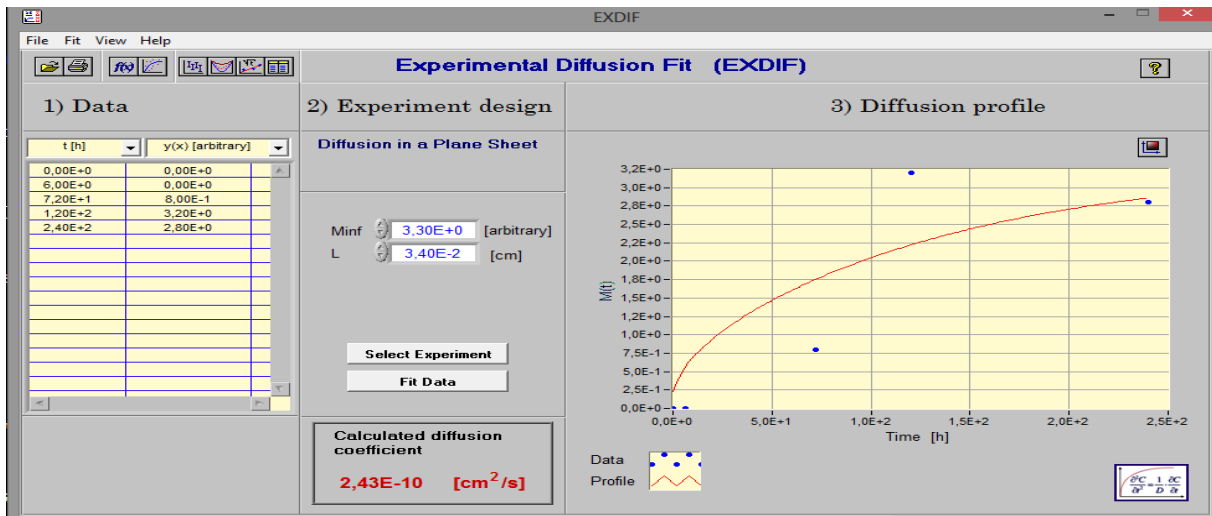


Figure III-7 : Calcul du coefficient de diffusion à 40°C pour les petites bouteilles par Exdif avec $m_{F\infty} \approx MG(240h)$

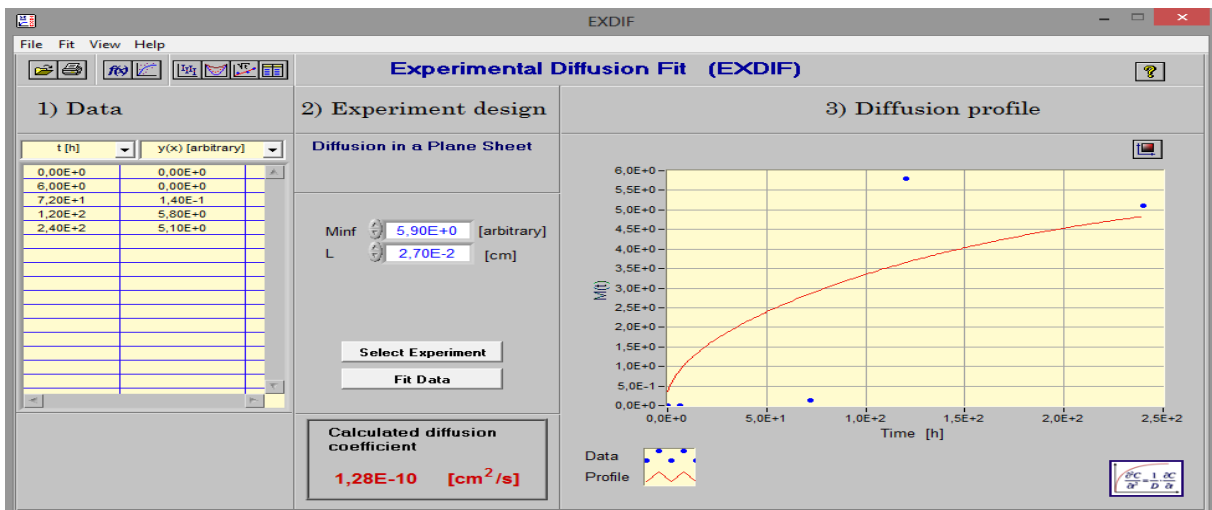


Figure III-8 : Calcul du coefficient de diffusion à 40°C pour les grandes bouteilles par Exdif avec $m_{F\infty} \approx MG(240h)$

²⁹ (Mafart, 2004)

³⁰ (Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires OSAV, 2006)

A priori, nous admettons que le palier est atteint à 240 heures, $m_{F\infty}$ prend donc une valeur très proche de celle mesurée aux alentours de 240 heures.

Dans ce cas seuls les trois premiers points des deux cinétiques vérifieront la condition (14), un autre calcul du coefficient de diffusion, mais en utilisant cette fois-ci l'expression (16) des temps courts nous donne :

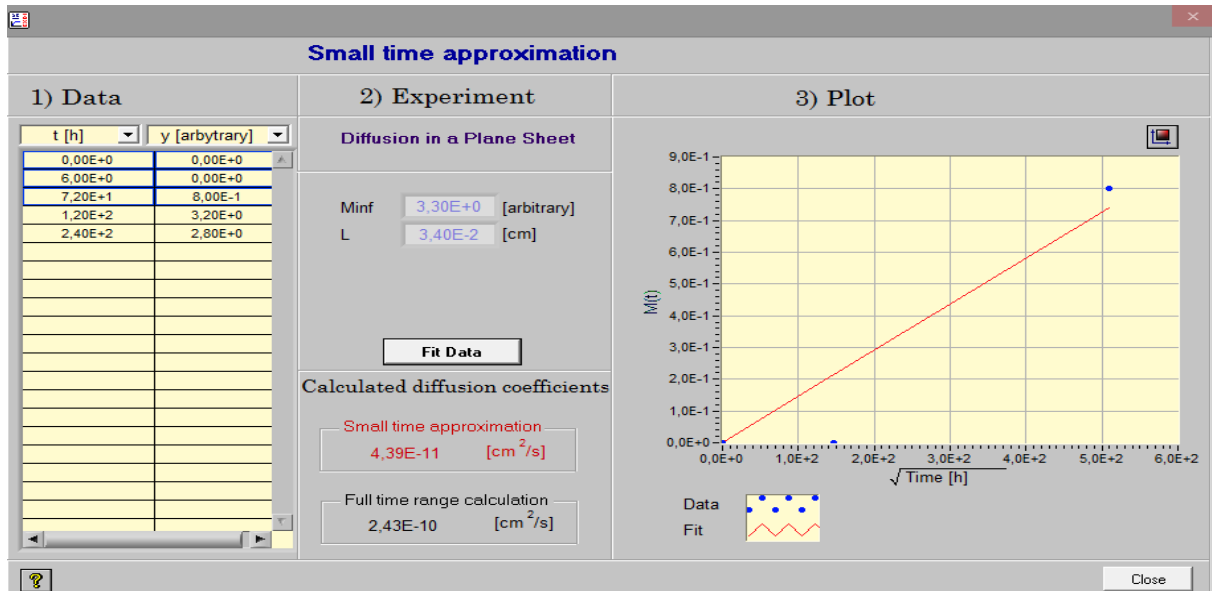


Figure III-9 : Coefficient de diffusion pour la petite bouteille calculé par l'approximation des temps courts avec $m_{F\infty} \approx MG(240h)$

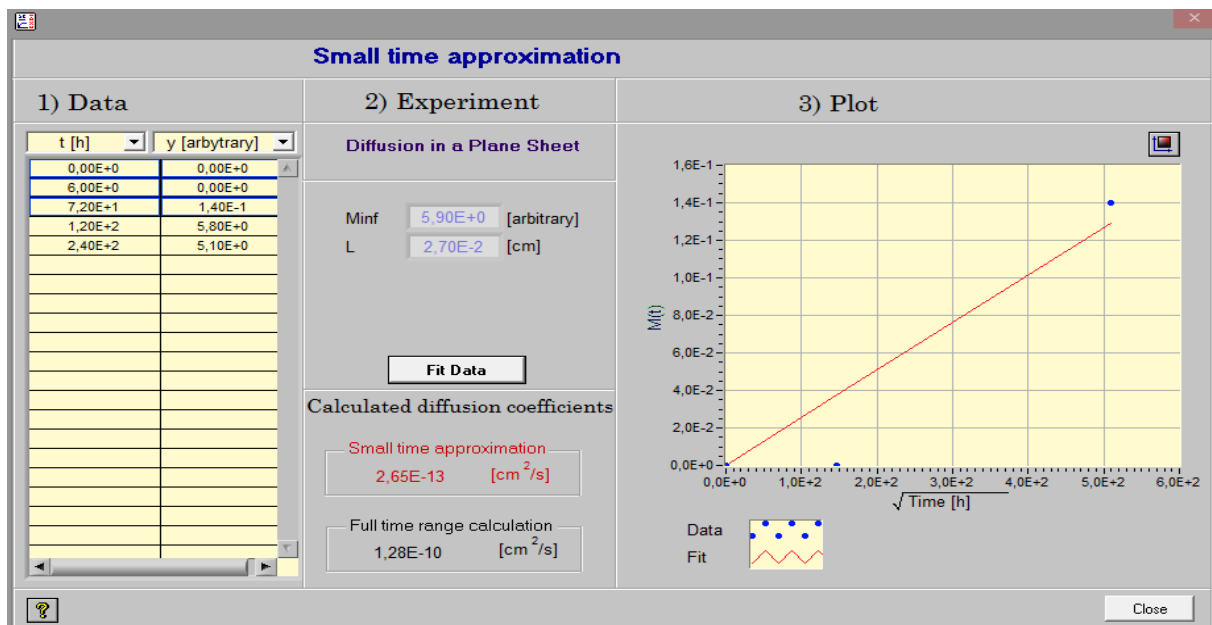


Figure III-10 : Coefficient de diffusion pour la grande bouteille calculé par l'approximation des temps courts avec $m_{F\infty} \approx MG(240h)$

Nous constatons, aussi bien pour la grande bouteille que pour la petite, qu'en considérant les points vérifiant la condition des temps courts, nous obtenons des coefficients de diffusion très différents de ceux calculés à partir de l'équation générale par régression non linéaire à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Cet écart dépasse nettement les 0.1% d'erreur prévu par Vergnaud, ce qui remet en question le choix de $m_{F\infty}$.

Tableau III-7 : Valeurs des coefficients de diffusion calculés aux temps courts et sur tout le domaine du temps en considérant $m_{F\infty} \approx MG(240h)$

Coefficient de diffusion cm^2/s	40°C, petite bouteille	40°C, grande bouteille
Domaine des temps courts	$4.39 \cdot 10^{-11}$	$2.65 \cdot 10^{-13}$
Sur tout le domaine du temps	$2.43 \cdot 10^{-10}$	$1.28 \cdot 10^{-10}$

Nous remarquons par ailleurs que, si l'approximation des temps courts est élargie à tous le domaine du temps, la valeur du coefficient de diffusion retrouvée par cette dernière est plus proche de la valeur calculée à partir de l'équation générale.

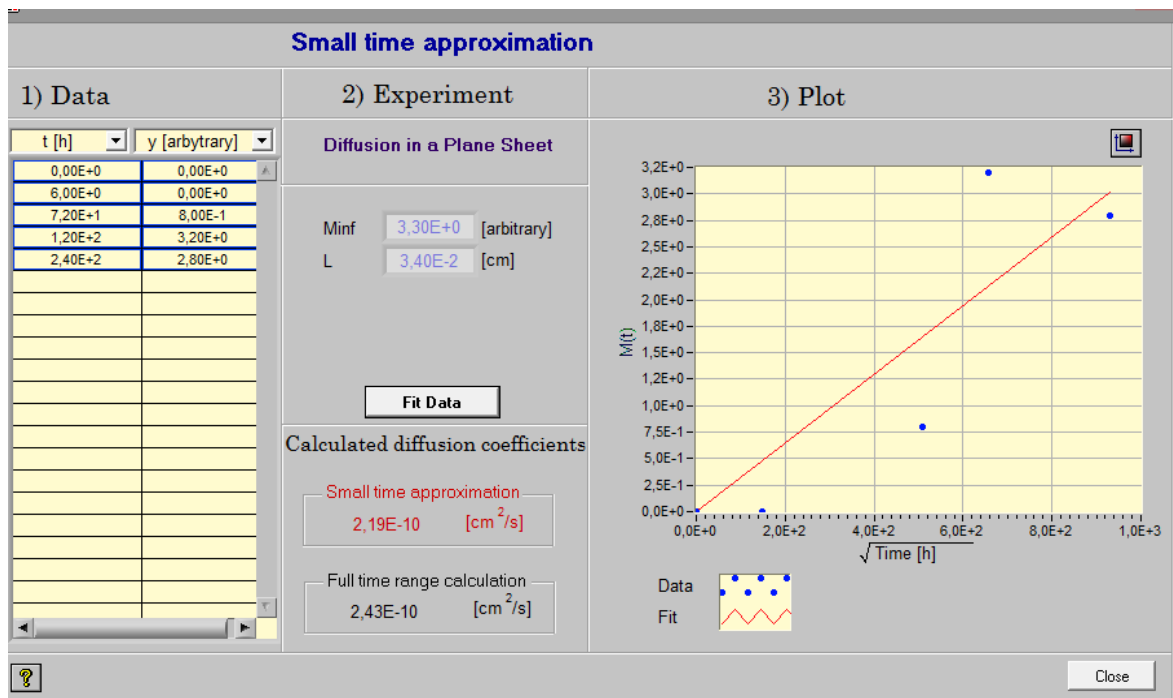


Figure III-11 : Application de l'approximation des temps courts à l'ensemble des points pour la petite bouteille avec $m_{F,\infty} \approx MG(240h)$

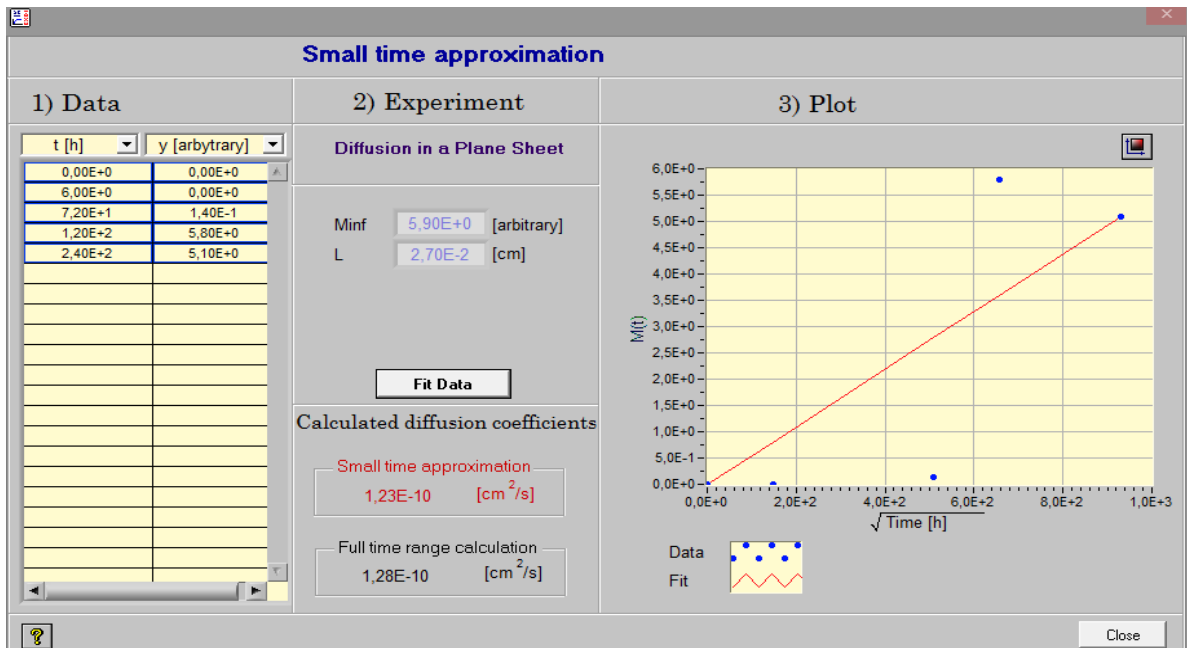


Figure III-12 : Application de l'approximation des temps courts à l'ensemble des points pour la grande bouteille avec $m_{F,\infty} \approx MG(240h)$

Nous nous demandons donc si le domaine de temps étudié n'était pas en entier un domaine des temps courts. Pour le vérifier, plaçons-nous dans un cas où la condition (14) est remplie. Pour cela, choisissons une valeur de $m_{F,\infty}$ qui satisfait :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 0.5 \quad (17)$$

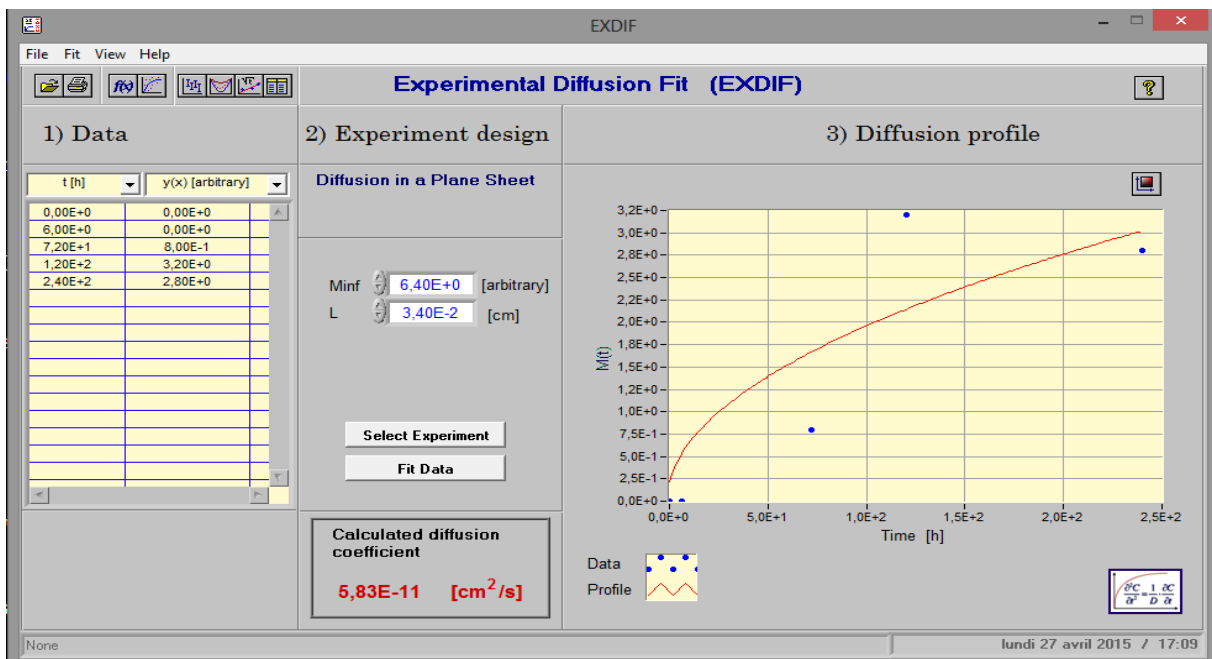


Figure III-13 : Calcul du coefficient de diffusion à 40°C pour les petites bouteilles par Exdif avec $m_{F,\infty} \approx 2. MG(240h)$

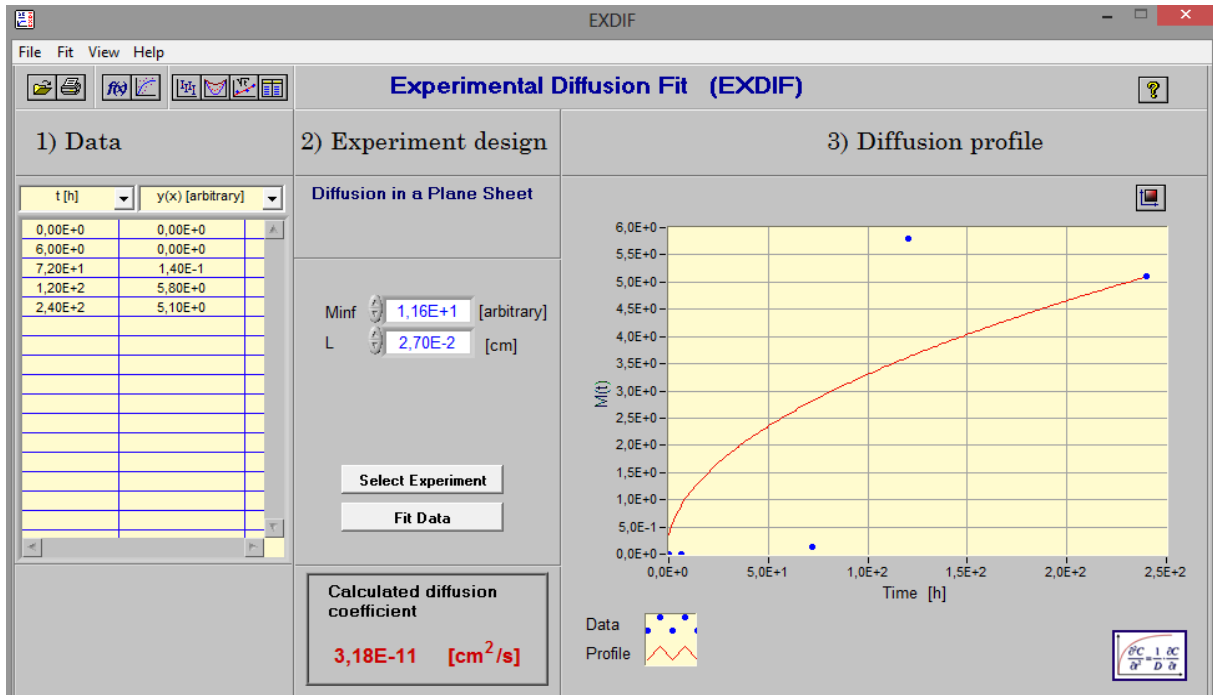


Figure III-14 : Calcul du coefficient de diffusion à 40°C pour les grandes bouteilles par Exdif avec $m_{F,\infty} \approx 2. MG(240h)$

Dans ce cas, les cinq points de chaque cinétique appartiennent au domaine des temps courts. Appliquons alors l'approximation (14) à l'ensemble des points et vérifions le critère de Vergnaud.

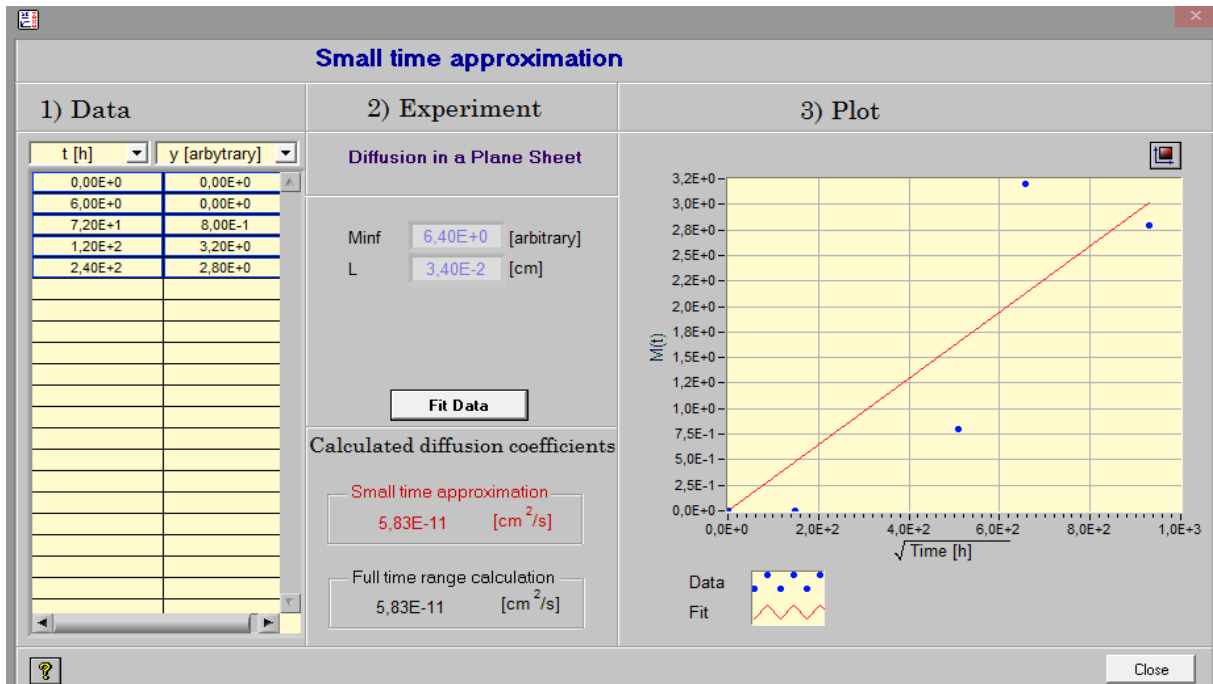


Figure III-15 : Calcul du coefficient de diffusion pour la petite bouteille par l'approximation des temps courts avec $m_{F\infty} \approx 2. MG(240h)$

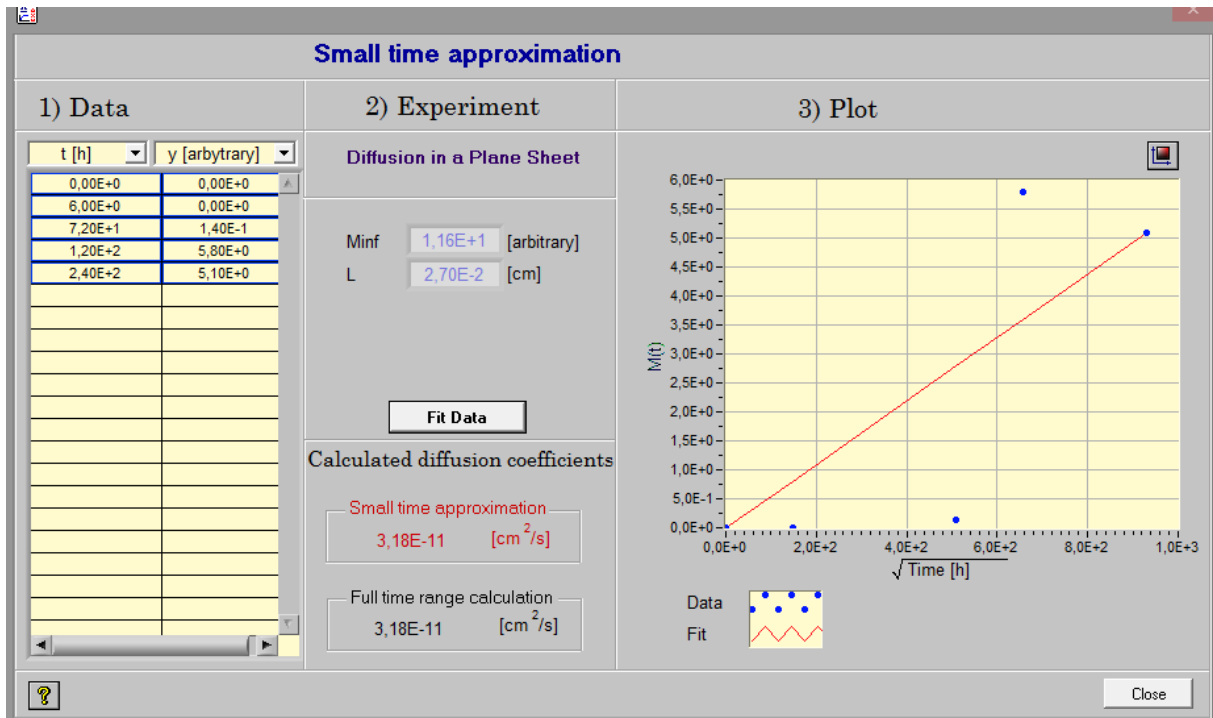


Figure III-16 : Calcul du coefficient de diffusion pour la grande bouteille par l'approximation des temps courts avec $m_{F\infty} \approx 2.MG(240h)$

Nous constatons que les coefficients de transfert ainsi obtenus coïncident parfaitement avec ceux trouvés précédemment par régression non linéaire à partir de l'équation générale (13), l'écart est de 0% dans les deux cas. Ceci prouve que, d'une part, tout le domaine du temps considéré est au fait un domaine de temps court comparé au temps pour lequel la migration atteindra réellement un palier. D'autre part, nous déduisons que le coefficient de diffusion est effectivement constant sur tout le domaine du temps.

Nous retiendrons donc comme valeurs du coefficient de diffusion :

Tableau III-8 : Valeurs du coefficient de diffusion

	40°C, petite bouteille	40°C, grande bouteille
Coefficient de diffusion cm ² /s	5.83.10 ⁻¹¹	3.18.10 ⁻¹¹

Cette différence notée entre le coefficient de diffusion dans deux bouteilles peut être expliquée par la différence de leurs taux de cristallinité. En effet, la petite bouteille présente un taux de cristallinité plus faible que celui de la grande, elle est donc en majeure partie amorphe, ce qui facilite le déplacement des composés à travers sa paroi, c'est pourquoi le coefficient de diffusion à travers cette dernière est plus important.

III.2.2 Modèle de la résistance globale au transfert :

Dans cette approche, toutes les résistances au transfert de matière seront prises en compte. Nous considérons alors que le flux de matière transféré du plastique vers le simulant alimentaire est dû à un gradient de concentration entre les deux milieux, le coefficient de proportionnalité étant le coefficient de transfert global, noté k .

$$-\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k \cdot (C(t) - C'(t))^{31} \quad (18)$$

- m : Masse des migrants dans le plastique en g
- k : coefficient de transfert de matière global en cm/s
- A : surface d'échange en cm^2
- C : concentration des migrants dans le solide en g/cm^3 de solide
- C' : concentration des migrants dans les liquides en g/cm^3 de liquide

En introduisant les masses volumiques des milieux dans l'équation (18) :

$$-\frac{dm}{dt} = kA(\rho_S C_S(t) - \rho_L C_L(t)) \quad (19)$$

- ρ_S et ρ_L : masses volumiques du plastique et du simulant respectivement en g/cm^3
- C_S : concentration des migrants dans le solide en g/g de solide
- C_L : concentration des migrants dans les liquides en g/g de liquide

En établissant un bilan massique sur le système, nous obtenons :

$$M = m_S + m_L \quad (20)$$

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

Nous définissons :

$$s = \frac{m_S}{m_S + m_L} \quad (21)$$

$$D'où : \quad m_S = s \cdot M \quad (22)$$

³¹ (Mafart, 2004)

et
$$\mathbf{m}_L = (1 - s) \cdot \mathbf{M} \quad (23)$$

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

$$s \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{C}_0 = s \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{C}_S(t) + (1 - s) \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{C}_L(t) \quad (24)$$

- C_0 : quantité maximum extractible des migrants dans le solide

Du bilan de matière donné dans l'équation (24) nous tirons C_S en fonction de C_L :

$$\mathbf{C}_S(t) = \mathbf{C}_0 - \frac{1 - s}{s} \mathbf{C}_L(t) \quad (25)$$

Soit en remplaçant dans l'équation (19) :

$$-\frac{d\mathbf{m}}{dt} = \mathbf{kA}(\rho_S(\mathbf{C}_0 - \frac{1 - s}{s} \mathbf{C}_L(t)) - \rho_L \mathbf{C}_L(t)) \quad (26)$$

D'où :
$$\frac{d\mathbf{C}_L}{dt} = \frac{\mathbf{kA}}{(1 - s) \cdot \mathbf{m}_s} (\rho_S \cdot s \cdot \mathbf{C}_0 - (\rho_S - (\rho_S - \rho_L)s) \cdot \mathbf{C}_L(t)) \quad (27)$$

En intégrant entre 0 et $C_L(t)$, nous trouvons :

$$\mathbf{C}_L = \tau \cdot \mathbf{C}_0(1 - \exp(-\beta \cdot \mathbf{k} \cdot t)) \quad (28)$$

Avec :

$$\tau = \frac{\rho_S \cdot s}{\rho_S - (\rho_S - \rho_L)s} \quad (29)$$

$$\beta = \frac{(\rho_S - (\rho_S - \rho_L)s)A}{(1 - s) \cdot \mathbf{m}_s} \quad (30)$$

Les deux coefficients à estimer dans l'équation (28) sont k et C_0 . Leur détermination à partir des cinétiques expérimentales se fera à l'aide du logiciel Matlab, par régression non linéaire utilisant la méthode de Levenbeg-Marquart.

Les données expérimentales nécessaires à l'application numérique de ce modèle sont :

Tableau III-9 : Données expérimentales

Grandeur	m_s (g)	m_L (g)	s	ρ_S (g/cm ³)	ρ_L (g/cm ³)	A (cm ²)
Petite bouteille	4,40935	100.14	0.04217	1.297	1.0014	100
Grande bouteille	4,2135	100.14	0.04038	1.561	1.0014	100

Le calcul des coefficients τ et β à partir des données expérimentales donne les résultats suivants :

Tableau III-10 : Valeurs de τ et β calculés à partir des données expérimentales

	40°C, petite bouteille	40°C, grande bouteille
τ	0.04258	0.04097
β cm ⁻¹	30.4146	38.0477

Les figures suivantes montrent les courbes d'approximation tracées par Matlab :

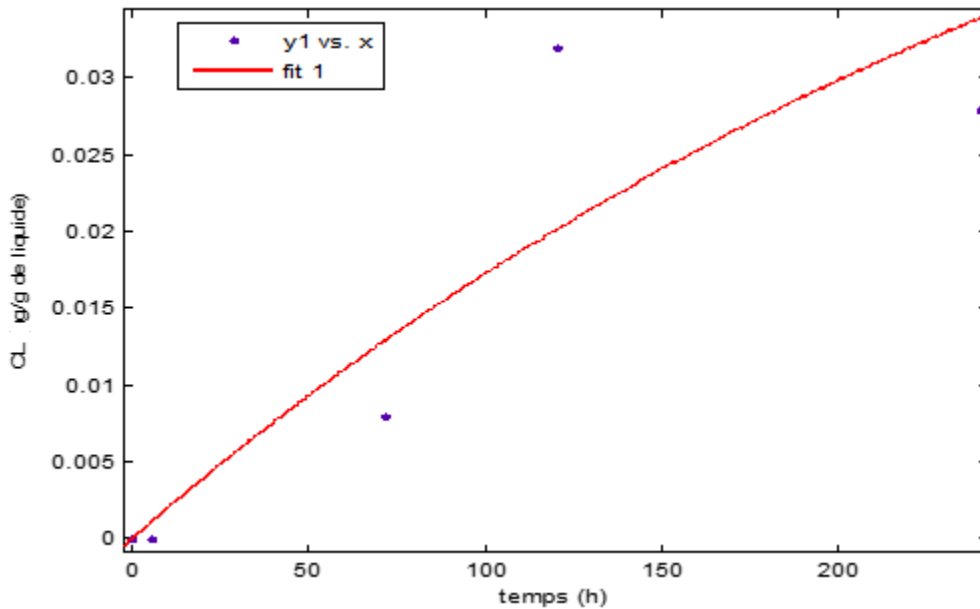


Figure III-17 : Courbe d'approximation de la cinétique de migration globale dans la petite bouteille à 40°C

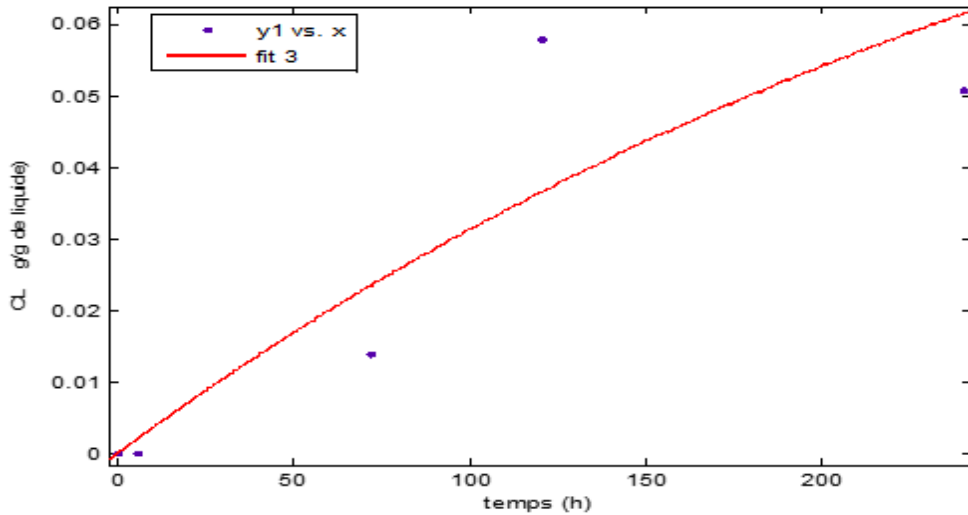


Figure III-18 : Courbe d'approximation de la cinétique de migration globale de la grande bouteille à 40°C

Les propriétés des courbes d'approximation sont indiquées sur le tableau récapitulatif ci-après :

Tableau III-11 : Récapitulatif des propriétés des fonctions d'approximation des cinétiques

Expérience à 40°C	C ₀ (mg/g de solide)	k (cm/h)	k (cm/s)	R ²
40°C, petite bouteille	1.5031	10.368.10 ⁻⁵	2.88.10 ⁻⁸	0.7864
40°C, grande bouteille	2.8265	8.3027.10 ⁻⁵	2.31.10 ⁻⁸	0.7869

La migration globale peut donc être modélisée dans la petite bouteille à 40°C par l'équation :

$$C_L = 0.064 (1 - \exp(-8.76 \cdot 10^{-7} \cdot t)) \quad (31)$$

Pour la grande bouteille, elle est représentée par :

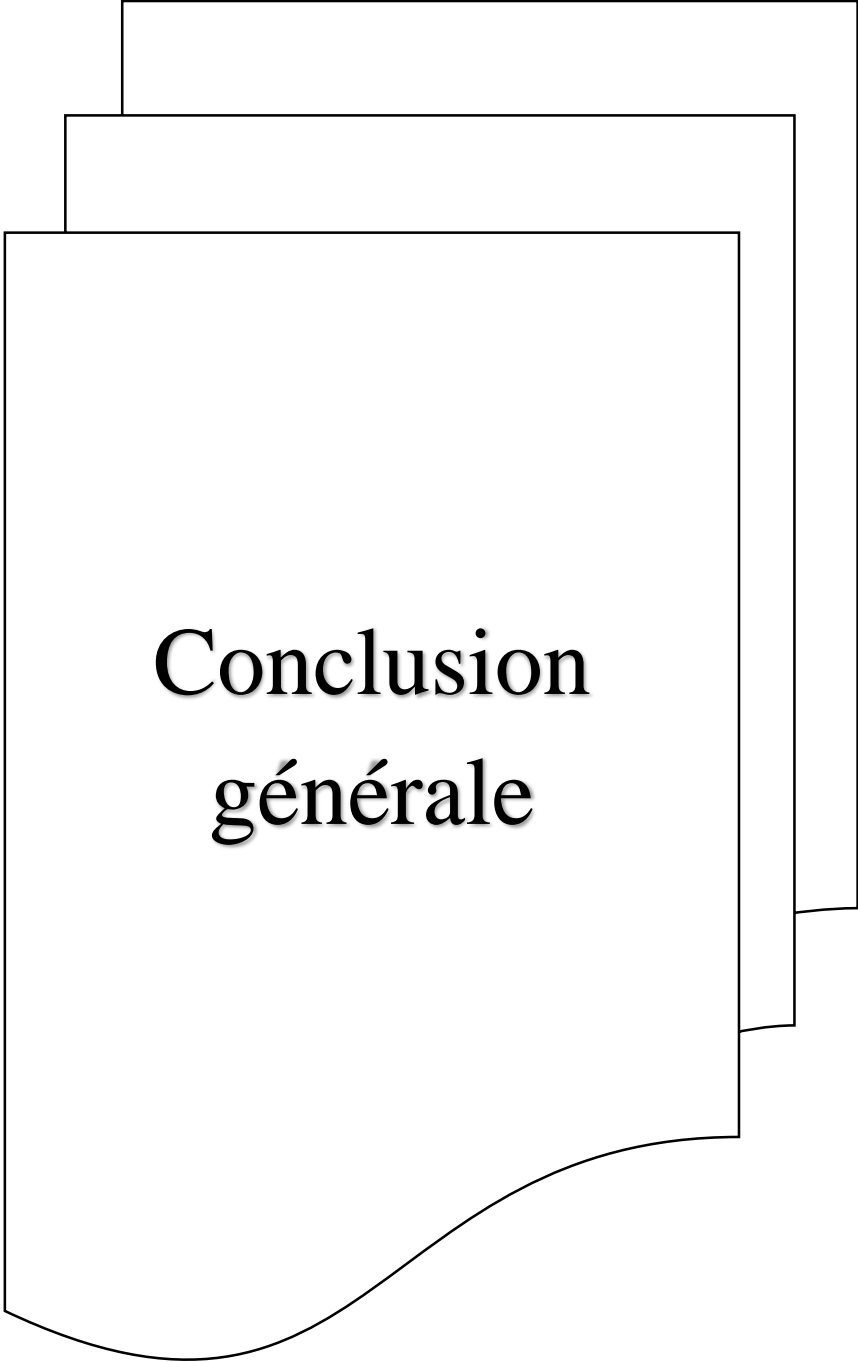
$$C_L = 0.1158 (1 - \exp(-8.79 \cdot 10^{-7} \cdot t)) \quad (32)$$

Nous constatons encore une fois que le coefficient de transfert de matière est légèrement plus grand dans le cas des petites bouteilles. Ceci peut être expliqué par le compromis entre la différence d'épaisseur et le taux de cristallinité qui est le paramètre le plus influent. La petite bouteille, plus épaisse, mais moins cristalline présente un coefficient de transfert plus important que celui de la grande bouteille, moins épaisse mais plus cristalline.

Le coefficient C₀, correspondant à la masse extractible de migrants, est plus important dans le cas des grandes bouteilles. Ceci peut être expliqué par l'épaisseur, la grande bouteille étant moins épaisse, la migration est facilitée à travers sa paroi.

En conclusion à ce paragraphe de modélisation fondamentale, nous pouvons dire que la deuxième approche, basée sur moins d'hypothèses que la première, et tenant compte de toutes les résistances au transfert de matière, paraît plus représentative du phénomène de migration globale.

Il est important de savoir, qu'en toute rigueur, ces trois manières de modéliser la migration globale restent à être validées par des expériences supplémentaires et répétitives visant à calculer l'écart des résultats obtenus par chaque modèle à la valeur trouvée par l'expérience, et placer ainsi les résultats de chaque modèle dans un intervalle de confiance tenant compte des éventuelles erreurs commises.



**Conclusion
générale**

Conclusion générale :

Ce travail a porté sur l'étude de l'influence de la bouteille en PET sur la qualité de la boisson gazeuse qu'elle contient. Cette qualité couvre aussi bien la préservation des propriétés de la boisson au moment de remplissage jusqu'à sa consommation, mais surtout l'absence de tout risque lié à la migration des constituants du contenant vers la boisson.

Notre étude a balayé ces deux aspects : la variation des propriétés de la boisson gazeuse a été étudiée par mesure du pH, de la conductivité et de la couleur, et ceci après une courte période dans des conditions normales de stockage, puis après un vieillissement photothermique accéléré qui simule la durée de stockage maximale autorisée par le fabricant. Ces analyses ont démontré une modification des trois propriétés, expliquée par des phénomènes de migration, de dégradation, de sorption et de perméation. La bouteille en PET subit aussi des changements suite à son stockage. Sa caractérisation par IRTF et DSC avant contact avec la boisson, et après vieillissement accéléré a indiqué une modification de sa composition chimique due à des réactions de décomposition photothermique, ainsi qu'une variation de ses propriétés thermiques, plus spécialement son taux de cristallinité, ce qui induit une amplification de la migration et de la sorption.

Cette étude s'est particulièrement intéressée au phénomène de migration globale. Des essais, visant à suivre sa cinétique à 40°C, ont été réalisés dans le cas des bouteilles de petit et grand formats. Les résultats obtenus ont servi à élaborer un modèle formel, quantifiant la migration globale à 40°C par un polynôme d'ordre 1, établi par planification factorielle à deux paramètres et deux niveaux. Deux autres modèles, basés sur la théorie de la diffusion moléculaire et du transfert de matière ont aussi été développés pour modéliser la migration globale et ont abouti à la définition du coefficient de diffusion et de transfert décrivant cette migration. L'essai réalisé sur une durée de contact de 10 jours à la même température a permis de vérifier la conformité de la bouteille aux exigences de la réglementation Européenne quant à la limite de migration globale. Nous avons trouvé, suite à cet essai, que les bouteilles en PET présentaient un seuil de migration valant 51% de la LMG.

Cette étude, devrait être complétée par des essais de validation et d'estimation de l'erreur, afin de placer toutes les valeurs obtenues par expérience ou par modélisation dans leur juste intervalle de fiabilité. Il serait aussi intéressant d'étudier les effets de la variation de la température et de la puissance des UVA, afin de mettre au point un outil complet et plus rigoureux de prédiction de la migration globale.

Annexe :

Le tableau suivant résume toutes les conditions et les résultats trouvés à l'issue des essais de migration globale.

Tableau 1 : Conditions et résultats des essais de migration globale

Essais de migration globale							évaporation		
tube	épaisseur	Temps	T	Date de mise en place	Date de retrait	M ₀ (masse initiale du plastique)	Masse à sec (g)	Masse du cristallisateur + résidu (g)	Masse du résidu (mg)
S1	Einf	10j	40°C	22/03/2015 11h55	01/04/2015 11h55	4.3616 g	70.4898 70.4895	70.4939 70.4947 70.4946	5.1
S2	Esup	10j	40°C	22/03/2015 12h04	01/04/2015 12h04	4.3165 g	66.4832 66.4836	66.4868 66.4864	2.8
B1	Esup	6h	40°C	08/04/2015 11h15	08/04/2015 17h15	4.3217 g	70.4878 70.4875	70.4875 70.4885 70.4875 70.4873	0
B2	Einf	6h	40°C	08/04/2015 11h15	08/04/2015 17h15	4.1347 g	66.4824 66.4827	66.4827 66.4825	0
B3	Esup	3j	40°C	06/04/2015 16h03	09/04/2015 16h03	4.4193 g	65.8528 65.8527	65.8530 65.8535	0.8
B4	Einf	3j	40°C	05/04/2015 16h25	08/04/2015 16h25	4.1964 g	66.8065 66.8063	66.8077 66.8078	1.4
B5	Esup	5j	40°C	01/04/2015 15h25	06/04/2015 15h25	4.5799 g	73.5764 73.5753 73.5757	73.5788 73.5789	3.2
B6	Einf	5j	40°C	02/04/2015 13h35	07/04/2015 13h35	4.1613 g	66.4824 66.4821 66.4819	66.4877 66.4877	5.8
témoin	-	-	-	-	-	-	67.7100 67.7104	67.7104 67.7104	0

Les deux tableaux qui suivent présentent les mesures de l'épaisseur le long de la petite et de la grande bouteille de boisson gazeuse.

Tableau 2 : Série de mesure des épaisseurs de la grande bouteille de boisson gazeuse

h (cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	22	23	24	25	26	27
e (cm)	0,24	0,25	0,18	0,21	0,23	0,28	0,28	0,27	0,27	0,3	0,26	0,25	0,29	0,25	0,25	0,27	0,29	0,33	0,37

Tableau 3 : Série de mesure des épaisseurs de la petite bouteille de boisson gazeuse

h (cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
e(cm)	0,48	0,44	0,41	0,38	0,33	0,29	0,22	0,21	0,31	0,4	0,29	0,28	0,34

Bibliographie :

- (2014, 07 07). Récupéré sur US Food and Drug Administration: <http://www.fda.gov>
- (2015). Récupéré sur additifs alimentaires: <http://www.additifs-alimentaires.net/>
- Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. (2006). *Evaluation sanitaire des « matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson »*.
- 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.
- Bellis, M. (2015, Avril 17). *Introduction to Pop - The History of Soft Drinks*. Récupéré sur inventors.about.com:
http://inventors.about.com/od/foodrelatedinventions/a/soft_drinks.htm
- Bureau de recherches géologiques et minières. (1997, Octobre). Les eaux minérales et le gaz carbonique. France.
- Chimie générale et organique-la loi de Henry*. (2015, Avril 15). Récupéré sur Lachimie: <http://www.lachimie.org>
- EN-ISO. (2001, Septembre). EN-ISO 4892-1. *Plastics – Methods of exposure to laboratory light sources*.
- 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.
- Fost Plus asbl. (2008). *Polyvalence des emballages*. Bruxelles.
- Glevitzky, M., Brusturean, G.-A., Perju, D., Laslău, G., & Matyas, L. (2005). Studies regarding the variation of carbon dioxide in certain carbonated beverages stored in polyethylene terephthalate bottles. *Buletinul Științific al Universității "Politehnica" din Timisoara, ROMÂNIA*.
- Godfroy, J., Guyon, V., & Perrier, L. (s.d.). MQ12 – Choix des matériaux. *contenants pour boisson*. Compiègne, France: Université de Technologie.
- Iglesias, M. M. (2009). *Sécurité des matériaux au contact des denrées alimentaires*. Montpellier: Université Montpellier II.
- ISO 11114-2: Transportable gas cylinders-Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents-Part 2: Non- metallic materials*. (2015, Avril 4). Récupéré sur Internet Archive:
https://archive.org/stream/gov.law.iso.11114-2.2000/iso.11114-2.2000_djvu.txt
- Journal officiel de l'Union européenne. (2011, Janvier 15).

Kerboua, K., & Bali, A. (2015, Juin). Études expérimentale et numérique de la migration des constituants de l'emballage plastique à usage alimentaire : cas des eaux embouteillées en PET. Alger, Algérie: Ecole Nationale Polytechnique.

Les entreprises de l'emballage plastique et souple. (2012, Avril). elipso.

Mafart, P. (2004). *Génie industrielle alimentaire, Techniques séparatives*. Tec & Doc .

Millet, P. (2010, Janvier 10). Liquides alimentaires - Emballage, conditionnement et caractéristiques. *techniques de l'ingénieur*.

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>

Quentin, J. P. (2004, juin 10). PET ou polyéthylènetéréphtalate. *techniques de l'ingénieur*.

Robertson, G. L. (2010). *Food packaging and shelf life, a practical guide*. CRC press.

Secret, R. (2015, Avril 17). *Soda bottle*. Récupéré sur How products are made: <http://www.madehow.com/Volume-1/Soda-Bottle.html>

Société industrielle des emballages légers. (2015). Récupéré sur www.sidel.com