

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Laboratoire Valorisation des Energies Fossiles

LAVALEF

Thèse de Doctorat en Sciences

Option : Génie Chimique

Etude des phénomènes d'interactions entre emballage plastique en PET et produit alimentaire

Badreddine ZMIT

Magistère en Génie Chimique

Sous la direction de Mme Naima BELHANECHÉ **Professeur ENP**

Présenté et soutenu publiquement le (10/07/2025)

**Président
Directrices de
thèse**

Mr. El Hadi
Mme Naima
Mme Fatiha

BENYOUSSEF
BELHANECHÉ
SOUAHI

Professeur ENP. Alger
Professeur ENP. Alger

Examineurs

Mme. Faroudja
M. Youcef
M. Mohand Ouidir
M. Hakim
Mme. Lydia

MOHELLEBI
BOUCHEFFA
BOUSSOUM
BALOUL
BOUZID

Professeur ENP . Alger
Professeur USTHB. Alger
Professeur U. Tiaret
MCA UMB. Boumerdes
Directrice Qualité

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Laboratoire Valorisation des Energies Fossiles

LAVALEF

Thèse de Doctorat en Sciences

Option : Génie Chimique

Etude des phénomènes d'interactions entre emballage plastique en PET et produit alimentaire

Badreddine ZMIT

Magistère en Génie Chimique

Sous la direction de Mme Naima BELHANECHÉ **Professeur ENP**

Présenté et soutenu publiquement le (10/07/2025)

Président	Mr. El Hadi	BENYOUSSEF	Professeur ENP. Alger
Directrices de thèse	Mme Naima	BELHANECHÉ	Professeur ENP. Alger
	Mme Fatiha	SOUAHI	
Examineurs	Mme. Faroudja	MOHELLEBI	Professeur ENP . Alger
	M. Youcef	BOUCHEFFA	Professeur USTHB. Alger
	M. Mohand Ouidir	BOUSSOUM	Professeur U. Tiaret
	M. Hakim	BALOUL	MCA UMB. Boumerdes
Invitée	Mme. Lydia	BOUZID	Directrice Qualité

ملخص

تُستخدم زجاجات البلاستيك المصنوعة من البولي إيثيلين تيريفثاليت على نطاق واسع كعبوات للسوائل الغذائية، وخاصة للمياه المعدنية. في الجزائر، لا تنص القوانين المتعلقة بالعبوات التي تلامس المواد الغذائية على دراسة التفاعلات بين المحتوى والمحتوي؛ مما يؤدي إلى عبوات غير محددة قد تُسبب مخاطر صحية للمستهلكين. الهدف من هذا العمل هو تبني رؤية عامة حول مشكلة التفاعلات بين المحتوى والمحتوي، مع أخذ أقصى عدد من المعايير في الاعتبار لتقييم التبادلات المحتملة بين العبوة المصنوعة من البولي إيثيلين تيريفثاليت والمياه المعدنية ولتقديم منهجية وأدوات بسيطة لتحليل التوافق مع المحتوى من خلال دراسة الهجرة الكلية والهجرة النوعية للأنثيمون بناءً على تطوير توقع رياضي إحصائي باستخدام خطة تجريبية عاملية 2³. تم عرض طرق مختلفة لمتابعة تطور التفاعل بين المحتوى والمحتوي بناءً على زمن الشيخوخة. يشير متابعة الشكل المورفولوجي للعبوة الغذائية إلى احتمال حدوث تفاعل، حيث أن معدل التبلور انتقل من 30% إلى 48% يؤدي تخزين المياه في الزجاجات تحت الظروف العادية أو التعرض لأشعة الشمس إلى زيادة بعض القيم الفيزيائية والكيميائية وانخفاض قيم أخرى، نتيجة لتسريع هجرة المركبات العضوية وغير العضوية. مكنت عملية الاستخراج السائل-السائل تليها التحليل باستخدام جهاز كروماتوغرافيا الغاز مع مطياف الكتلة من تحديد المركبات الكيميائية في المياه المعبأة خلال 15 و 365 يوماً، والتي تنتمي إلى عدة فئات كيميائية: الألكانات، الألدهيدات، الكيتونات، والفتالات.

الكلمات المفتاحية: مياه معدنية، البولي إيثيلين تيريفثاليت، هجرة كلية، هجرة نوعية، أنثيمون، نمذجة، خطة عاملية، شيخوخة طبيعية

Abstract

Plastic bottles made of polyethylene terephthalate (PET) are increasingly used as bottling for food liquids and especially for mineral water. In Algeria, the law on packaging in contact with foodstuffs does not specify the study of the interactions between food and packaging, which leads to a non-specific packaging that can induce a health risk for consumers. The objective of this work was to have and to adapt a general vision on the problem of the interactions between packaging and content taking into account a maximum of parameters in order to evaluate possible exchanges between the PET and the mineral water and to propose a simple methodology and tools to see the conformity of the packaging by the study of the global migration and the specific migration of antimony where a statistical mathematical prediction has been developed by a factorial experimental design. Different methods were described to monitor the evolution of the couple packaging content as a function of the aging time. The monitoring of the morphology of the food packaging indicates a probability of interaction since the crystallinity rate has increased from 30 to 48%. Storage of bottled water under natural conditions or under sun exposure leads to increase some physicochemical proprieties and a decrease others values, due to the acceleration of organic and inorganic compounds. Liquid liquid extraction followed by GC-MS analysis made it possible to identify various chemical compounds such as alkanes in water bottled at 15 and 365 days of aging.

Keywords: Mineral water, PET, global migration, specific migration, antimony, modelling, Factor plan, natural aging.

Résumé

Les bouteilles plastiques en polyéthylène téréphtalate (PET) sont largement utilisées comme emballages pour les liquides alimentaires, en particulier pour l'eau minérale. En Algérie, la loi sur les emballages en contact avec les denrées alimentaires ne spécifie pas l'étude des interactions contenu _ contenant ; chose qui conduit à des emballages non spécifiques qui peuvent induire des risques sanitaires pour les consommateurs. L'objectif de ce travail est d'adopter une vision générale sur la problématique des interactions contenant contenu en prenant en compte un maximum de paramètres afin d'évaluer les éventuels échanges entre l'emballage en PET et l'eau minérale et de proposer une méthodologie et des outils simples pour analyser la conformité de l'emballage par l'étude de la migration globale et la migration spécifique de l'antimoine en se basant sur le développement d'une prédiction mathématique statistique par un plan expérimental factoriel 2³. Différentes méthodes ont été exposées pour suivre l'évolution du couple contenant _ contenu en fonction du temps de vieillissement. Le suivi de la morphologie de l'emballage alimentaire indique une probabilité d'interaction vu que le taux de cristallinité est passé de 30 à 48%. Le stockage de l'eau en bouteille dans les conditions normales ou exposée au soleil conduit à l'augmentation de quelques valeurs physicochimiques et à la diminution d'autres, en raison de l'accélération de la migration des composés organiques et inorganiques. L'extraction liquide liquide suivie de l'analyse par CG-SM a permis d'identifier des composés chimiques dans l'eau embouteillée durant 15 et 365 jours appartenant à plusieurs classes chimiques : les alcanes, les aldéhydes, les cétones et les phtalates.

Mots clés : Eau minérale, PET, migration globale, migration spécifique, antimoine, modélisation, plan factoriel, vieillissement naturel.

Dédicaces

*À **ma mère** et à **mon frère**, qui ne sont plus parmi nous, mais dont l'amour, le soutien et la mémoire m'accompagnent chaque jour.*

*À **mon père**, dont la force, la sagesse et l'amour inébranlable m'ont permis de traverser chaque étape de ce parcours.*

*À **ma grande famille**, à mes frères et sœurs, ainsi qu'à leurs enfants, pour l'amour, le soutien et la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignés. Vous avez tous, à votre manière, enrichi mon parcours et m'avez permis de surmonter les obstacles avec courage et détermination.*

*À **ma femme**, dont le soutien inconditionnel et les sacrifices m'ont permis d'atteindre ce moment. Merci pour ta patience, ton encouragement constant et ta présence précieuse à chaque étape de ce parcours.*

*À **mes enfants** Mallak, Aymen et Lyne, pour leur joie de vivre, leur inspiration et leur soutien inconditionnel. Ce travail est le fruit de vos sacrifices et de votre présence précieuse dans ma vie. Je vous remercie du fond du cœur.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des énergies fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Je tiens à remercier en premier lieu mes directrices de thèse Professeur **N. BELHANECHÉ- BENSEMRA** et Professeur **F. SOUAHI** pour le soutien qu'elles m'ont apporté et leurs précieux conseils le long de ce projet. Merci à chacune de vous pour votre patience et votre écoute qui ont rendu cette expérience enrichissante. Vous avez su me guider, m'encourager et me motiver, même dans les moments les plus difficiles. Je vous suis infiniment reconnaissant pour votre disponibilité et votre bienveillance qui ont été présentes à chaque étape.

Mes remerciements vont également à monsieur **EL-HADI BENYOUSSEF**, professeur à l'ENP, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail : madame **F. MOHELBI**, Professeur à ENP, monsieur **Y. BOUCHEFFA**, Professeur à l'USTHB, monsieur **M.O. BOUSSOUM**, Professeur à l'Université de Tiaret et monsieur **H. BALOUL**, MCA à l'UMB Boumerdes.

Je tiens à remercier Madame **L. BOUZID**, Directrice qualité et sécurité alimentaire au sein de l'entreprise Danone d'avoir accepté de faire partie du jury de soutenance.

Ma sincère reconnaissance va aux dirigeants de la société Flash Algérie, pour avoir mis à ma disposition tous les moyens afin de bien mener et finaliser ce travail de recherche au détriment de mes tâches au sein de l'entreprise.

Je tiens tout particulièrement à remercier nos partenaires industriels :

- Madame **M. OULDSLIMANE** Gérante SARL **Condichim** pour avoir pris en charge mes analyses.
- Monsieur **FIDOUH**, responsable du laboratoire Flash-Algérie pour l'utilisation de ses équipements et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens qui ont permis le bon déroulement de ce travail.

Je remercie **Dr. F. WELLE**, directeur département sécurité et analyse des produits de l'institut Fraunhofer (Allemagne), pour ses explications relatives à tout ce qui concerne la sécurité des denrées alimentaires.

Je remercie également **Dr P. MERCEA**, responsable à l'institut FABES (Allemagne), pour l'analyse et l'évaluation des processus de transfert de masse, pour ses orientations et pour m'avoir permis d'utiliser ses logiciels pour la modélisation.

Je tiens à remercier l'ensemble du corps professoral du Département de Génie Chimique de l'École Nationale Polytechnique pour les enseignements qu'ils m'ont transmis, et tout particulièrement **Dre Kies** pour son soutien, son accompagnement et son implication dans la finalisation de ce projet.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, à mes collègues de travail, à mes amis (es), pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés, me permettant de finir ma thèse.

TABLE DES MATIÈRES

DEDICACES

REMERCIEMENTS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Introduction générale.....	18
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1 Introduction.....	22
I.2. Matériaux d’emballages.....	22
I.3 Emballage alimentaire et matières plastiques.....	24
I.4 Principaux polymères utilisés dans le secteur alimentaire.....	24
I.5 Le Polyéthylène téréphtalate.....	27
I.5.1 Synthèse.....	28
I.5.2 Produits issus des réactions secondaires.....	29
I.6 Mise en forme des bouteilles.....	31
I.7 Propriétés des bouteilles en PET.....	31
I.8 Consommation de l’eau embouteillée en plastique.....	32
I.9 Aspects fondamentaux de la migration des matières plastiques en contact avec les aliments. 33	
I.9.1 Principe général.....	33
A. La Sorption.....	34
B. La perméation.....	34
C. La migration.....	34
I.9.2 Facteurs influents sur la migration.....	35
A. Structures et propriétés du polymère.....	36
B. Propriétés du contenu.....	38
C. Les conditions extérieures.....	38
I.10 Aspects théoriques de transfert de matière.....	38

I.10.1	Constante de vitesse et énergie d'activation.....	39
I.10.2.	Mécanisme de transport	40
I.11	Les migrants potentiels des bouteilles en PET.....	43
I.11.1	Les substances volontairement ajoutées aux matières plastiques	43
I.11.2	Substances non intentionnellement ajoutées.....	45
I.12	Réglementation sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques.....	46
I.12.1	La législation européenne.....	47
I.12.2	La législation Aux Etats-Unis	49
I.12.3	Législation En Algérie	50
I.13	Méthodes d'analyse des migrants potentiels.....	50
I.13.1	Méthodes d'analyse de la nature de l'emballage.....	51
I.13.2	Méthode d'analyse test de migration	51
I.13.3	Méthodes d'analyse d'inertie organoleptique	54
I.14	Risques liés à l'antimoine	54
I.15	Détection de l'antimoine.....	55
I.16	Migration de l'antimoine dans les eaux embouteillées	56
I.17	Vieillessement naturel des matières plastiques.....	57

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1	Introduction.....	60
II.2	Matériaux.....	60
II.2.1	Emballages plastiques.....	60
II.2.2	Eau minérale	61
II.2.3	Produits chimiques utilisés	63
II.2.4	Appareillage.....	63
II.3	Méthodes de caractérisation Physique du PET.....	63
II.3.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	63
II.3.2	Analyse thermique du PET	64
A.	Calorimétrie différentielle à balayage.....	64
B.	Analyse thermogravimétrique.....	65
II.3.3	Microscopie électronique à balayage et spectrométrie à dispersion d'énergie couplée au MEB	66
II.3.4	Diffraction des rayons X.....	66
II.4	Test de migration globale	67

II.4.1 Type de test de migration globale.....	67
A. Test par immersion totale	67
B. Test par une cellule de migration.....	68
C. Test par remplissage.....	68
II.4.2 Préparation des échantillons en PET.....	69
II.4.3 Détermination de la valeur de la migration globale.....	70
II.4.4 Etude de l'effet des différents paramètres sur la migration globale.....	71
A. Etude du l'effet du simulant, de la contenance et de la coloration de la bouteille sur la migration globale	71
B. Effet de la température sur la migration globale.....	71
C. Effet de l'exposition solaire.....	71
D. Etude de la cinétique de la migration globale.....	71
II.4.5 Planification factorielle.....	71
A. Plans d'expériences.....	72
B. Notion de l'espace expérimental.....	72
C. Notion de la de modélisation mathématique.....	73
II.5 Test de migration spécifique de l'antimoine.....	75
II.5.1 Détermination de l'antimoine dans l'eau minérale	75
II.5.2 Planification factorielle de la migration de l'antimoine dans l'eau minérale	76
II.5.3 Détermination de la concentration en antimoine dans le PET	78
II.5.4 Évaluation des risques pour la santé humaine liés à l'antimoine	78
II.5.5 Modélisation de la cinétique de l'antimoine	79
II.6 Etude du vieillissement naturel.....	81
II.6.1 Effet du vieillissement naturel sur la morphologie du PET	81
II.6.2 Effet du vieillissement sur les propriétés de l'eau	81
II.7 Identification des migrants de bouteille en PET vers l'eau	82
II.7.1 Protocole de l'extraction liquide liquide.....	83
II.7.2 Analyse qualitative par GC-MS.....	83

Chapitre III : Etude du vieillissement naturel du couple contenu contenant

III.1 Introduction	86
III.2 Caractérisation physique du PET avant vieillissement.....	86
III.2.1 Caractérisation par spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier	87
III.2.2 Résultats de l'analyse thermique	88

A.	Calorimétrie différentielle à balayage	89
B.	Analyse thermogravimétrique.....	90
III.2.3	Caractérisation par microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie couplée au MEB	90
III.2.4	Diffraction des rayons X (DRX)	92
III.3	Effet du vieillissement naturel sur la morphologie du PET	92
III.3.1	Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier	92
III.3.2	Analyse thermique.....	93
III.3.3	Analyse par microscopie à balayage	94
III.4	Effet du vieillissement sur la qualité microbiologique de l'eau	95
III.5	Effet du vieillissement sur la qualité physicochimique de l'eau minérale	95
III.6	Conclusion.....	98

Chapitre IV : Résultats d'étude d'interaction contenu contenant

IV.1	Introduction	100
IV.2	Test de migration globale.....	100
IV.3	Effets des différents paramètres sur la migration globale.....	101
IV.3.1	Effet du simulant, de la contenance et de la coloration de la bouteille	101
IV.3.2	Effet de la température	102
IV.3.3	Effet de l'exposition solaire	103
IV.4	Cinétique de la migration globale	104
IV.5	Planification factorielle du test de migration globale	106
IV.6	Test de migration spécifique de l'antimoine	110
IV.6.1	Concentration d'antimoine dans l'eau minérale en bouteille	110
IV.6.2	Modélisation mathématique de la migration de l'antimoine dans l'eau minérale ..	113
IV.6.3	Détermination des paramètres de transport de l'antimoine.....	122
A.	Concentration d'antimoine dans le PET.....	122
B.	Calcul de coefficient de diffusion de la migration spécifique	123
IV.6.4	Évaluation des risques pour la santé humaine liés à l'antimoine.....	126
IV.7	Bilan des composés identifiés dans les bouteilles en PET.....	127
IV.8	Conclusion	132
	Conclusion générale et perspectives.....	134
	Références bibliographiques	138

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Différents types d’emballage alimentaire sur le marché mondial en %.....	23
Figure I.2 : Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l’éthylène glycol	28
Figure I.3 : Réaction d’estérification entre l’acide téréphtalique et l’éthylène glycol	29
Figure I.4 : Réaction de formation du diéthylène glycol à partir du PET	30
Figure I.5 : Réaction de formation de l’acétaldéhyde	30
Figure I.6 : Réactions de cyclopolymérisation conduisant à la formation des oligomères	31
Figure I.7 : Transfert de matières emballage/aliment.....	33
Figure I.8 : Diagramme des substances susceptibles de migrer vers le produit alimentaire.....	35
Figure I.9 : Volume libre dans le polymère	36
Figure I.10 : Différents types de diffusion	37
Figure I.11 : Différents aspect du polymère	37
Figure II.1 : Répartition des sites des eaux minérales naturelles collectées	62
Figure II.2 : Test de migration globale par immersion total.....	68
Figure II.3 : Test de migration globale par cellule de migration	68
Figure II.4 : Test de migration globale par remplissage	69
Figure II.5 : Les réponses associées aux points du domaine d’étude forment la surface de réponse	72
Figure III.1 : Spectres FTIR du PET	87
Figure III.2 : Thermogramme DSC du PET	88
Figure III.3 : Thermogramme ATG du PET.....	89
Figure III.4 : Cliché MEB (x 5000).....	90
Figure III.5 : Cliché MEB (x 10000).....	90
Figure III.6 : Spectre EDX de PET avant vieillissement	90
Figure III.7 : Diffractogrammes de PET avant vieillissement.....	91
Figure III.8 : Spectre FTIR du PET avant et après vieillissement.....	92
Figure III.9 : Thermogramme DSC /ATG après vieillissement naturel	93
Figure III.10 : Cliché MEB (x 8000) après vieillissement	94

Figure IV.1 : La migration globale du PET dans différents simulants alimentaires obtenus par la méthode d'immersion totale.....	101
Figure IV.2 : Effet de la température sur la migration globale en fonction des contenances des bouteilles.....	102
Figure IV.3 : Effet de vieillissement naturel sur le taux de la migration globale.....	103
Figure IV.4 : Cinétique de migration pour différentes contenances à T = 40°C.....	104
Figure IV.5 : Cinétique de migration pour différentes contenances à T = 70°C.....	105
Figure IV.6 : Etude des effets sur la migration globale.....	109
Figure IV.7 : Etude des effets conjugués sur la migration globale.....	109
Figure IV.8 : Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées.....	110
Figure IV.9 : Concentration moyenne d'antimoine à différentes températures (6, 25 et 40 ° C) et pour deux volumes, bouteilles de (33 et 150 cL) à 240h.....	112
Figure IV.10 : Effets du temps et de la température sur la concentration en antimoine	115
Figure IV.11 : Diagramme de Pareto pour le domaine de temps réduit (240h).....	117
Figure IV.12 : Effet de l'augmentation de la température, temps et épaisseur sur l'accroissement de la migration de l'antimoine	118
Figure IV.13 : Effets des interactions sur la concentration de l'antimoine	118
Figure IV.14 : Surface de réponse de la migration de l'antimoine en fonction du temps et de la température pour le domaine de temps réduit	119
Figure IV.15 : Evolution des effets en fonction des deux domaines d'études.....	120
Figure IV.16 : Diagramme de Pareto des effets standardisés de deuxième plan	120
Figure IV.17 : Surface de réponse de la migration de l'antimoine en fonction de temps et de température pour le domaine de temps large	121
Figure IV.18 : Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées de la migration de l'antimoine pour le domaine du temps large.....	121
Figure IV.19 : Cinétique de migration de l'antimoine des bouteilles 150 cL en PET dans de l'eau minérale pour différentes températures	123
Figure IV.20 : Cinétique de migration de l'antimoine des bouteilles 150 cL en PET dans de l'eau minérale pour différentes températures	123

Figure IV.21 : Diagramme d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'antimoine dans les bouteilles 150 cL en PET	125
Figure IV.22 : Diagramme d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'antimoine dans les bouteilles 33 cL en PET	125
Figure IV.23 : Surface de réponse pour l'AJC en fonction des variables poids corporel et teneur en Sb.....	126
Figure IV.24 : Chromatogramme correspondant à l'eau embouteillée après 15 jours de vieillissement par ELL et analysée par GC-MS	127
Figure IV.25 : Chromatogramme correspondant à l'eau embouteillée après 356 jours de vieillissement par ELL et analysée par GC-MS.....	128
Figure IV.26 : Bilan des composés identifiés dans les bouteilles en PET à t =15 j.....	129
Figure IV.27 : Bilan des composés identifiés dans les bouteilles en PET à t =365 j.....	130

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Codage d'identification résine.....	26
Tableau I.2 : Répartition du marché des emballages de boissons par type d'emballage en 2010..	27
Tableau I.3 : Propriétés, caractéristiques et applications du PET.....	32
Tableau I.4 : Textes de la précédente législation et leur situation	48
Tableau I.5 : Approche d'aptitude au contact alimentaire.....	51
Tableau I.6 : Différents simulants utilisés lors des déterminations de migrants globales	52
Tableau II.1: Différents matières premières utilisés.....	61
Tableau II.2 : Caractéristiques de l'eau minérale utilisée.....	62
Tableau II.3 : Condition opératoire pour le test de migration globale.....	70
Tableau II.4: Valeurs des niveaux des paramètres du plan factoriel	73
Tableau II.5 : Planification des expériences du plan factoriel.....	74
Tableau II.6: Les conditions opératoires de l'analyse ICP-OES.....	76
Tableau II.7: Valeurs des niveaux des paramètres du premier plan	76
Tableau II.8: Valeurs des niveaux des paramètres du deuxième niveau	76
Tableau II.9: Plan d'expérience ainsi que les résultats expérimentaux du premier plan	77
Tableau II.10: Plan d'expérience ainsi que les résultats expérimentaux du deuxième plan	77
Tableau II.11: Valeurs des niveaux des paramètres pour AJC.....	79
Tableau II.12: Conception expérimentale du plan factoriel et valeurs mesurées pour l'AJC.....	79
Tableau III.1: Pourcentage massique des éléments présents dans le PET	91
Tableau III.2 : Les résultats du contrôle microbiologique réalisé sur l'eau minérale avant et après vieillissement.....	96
Tableau III.3 : Standard international pour la qualité de l'eau embouteillé	97
Tableau IV.1 : Valeurs codées du plan d'expérience.....	106
Tableau IV.2 : Plan d'expérience et valeurs de la migration globale.....	107

Tableau IV.3 : Coefficient du polynôme	108
Tableau IV.4: Concentration d'antimoine dans des échantillons d'eau embouteillée collectées dans différentes régions d'Algérie et stockés à trois températures différentes et à deux volumes de bouteille (n=3 pour chaque expérience)	111
Tableau IV.5: Concentration de Sb dans des échantillons d'eau embouteillée stockés à trois températures différentes et deux volumes de bouteilles pendant 365 jours	114
Tableau IV.6: Effets estimés des coefficients pour le premier plan	115
Tableau IV.7: Analyse de la variance de la migration de l'antimoine	116
Tableau IV.8 : Coefficients du polynôme dans le domaine du temps large	119
Tableau IV.9 : Concentration d'antimoine dans l'eau des bouteilles en PET	122
Tableau IV.10 : Coefficient de diffusion de l'antimoine dans le PET.....	124
Tableau IV.11: Apport Journalier Chronique de Sb basé sur l'antimoine libéré par les bouteilles en PET	127

LISTE DES ABRÉVIATIONS

APAB	Association des Producteurs Algériens de Boissons
ATG	Analyse thermogravimétrique
CE	Commission Européenne
COV	Composés organiques volatils
CON	Conductivité
CVM	Chlorure de vinyle monomère
DCM	Dichlorométhane
DEHP	Diéthylhexyl phtalate
DOP	Dioctylphtalate
DSC	Analyse calorimétrique différentielle à balayage
EG	Ethylène glycol
Emin	Epaisseur minimum
Emax	Epaisseur Maximum
FAMT	Flore aérobie mésophile totale
FCM	Food Contact Materials (matériaux pour contact alimentaire)
FCN	Food Contact Notification (notification contact alimentaire)
FDA	Food and Drug Administration (agence des produits alimentaires et médicamenteux)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)
CG-SM	Chromatographie en phase gazeuse-Spectrometrie de masse
IANOR	Institut algérien de normalisation
IAS	Intentionally Added Substance (substance ajoutée intentionnellement)
IBWA	Association internationale de l'eau embouteillée
LMG	Limite de Migration Globale
LMS	Limite de Migration Spécifique
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
NIAS	Non-Intentionally Added Substance (substance ajoutée non intentionnellement)
OMS	Organisation mondiale de la santé
PA	Polyamide
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène

PU	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
UE	Union Européenne

Introduction générale

Introduction générale

L'une des préoccupations majeures à l'échelle mondiale demeure la garantie d'un approvisionnement régulier et d'un acheminement efficace des denrées alimentaires, tant pour les ménages urbains que pour les populations vivant dans des zones reculées ou difficilement accessibles, en particulier celles affectées par les conflits armés.

Quelle que soit son origine, plastique, métal, bois ou papier, l'emballage doit remplir plusieurs fonctions, la plus importante étant de garantir la conservation du produit sur de courtes ou longues durées, car cela touche directement à la sécurité du consommateur [1].

Parmi ces derniers, les emballages plastiques sont les plus utilisés et ont pris un essor considérable car ils offrent une infinité de solutions grâce à la diversité des matériaux disponibles et des procédés de transformation. Leur grande variété, leurs caractéristiques et leurs faibles coûts leur permettent de s'adapter à tous les secteurs de l'industrie alimentaire et de la distribution.

Parmi les emballages plastiques, le polyéthylène téréphtalate (PET) est largement utilisé et connaît une forte croissance depuis une vingtaine d'années. Ce développement est dû à ses excellentes propriétés, en particulier, à son caractère incassable et à son très faible poids. En comparaison avec d'autres polymères d'emballage, le PET présente également une fonction barrière élevée à l'humidité et à l'oxygène [2, 3]. Par conséquent, le PET a principalement remplacé le verre et les canettes métalliques comme matériau d'emballage. De nos jours, les bouteilles en PET sont utilisées pour les boissons classiques telles que l'eau minérale, les boissons énergisantes, les thés glacés ainsi que pour les boissons plus sensibles comme les jus de fruits. Cependant, plusieurs études ont montré que ce polymère n'est pas inerte et qu'il peut y avoir des échanges et migration entre le plastique et la matrice alimentaire par le transfert de matière des petites molécules telles que les monomères, les additifs et les substances non intentionnellement ajoutées (NIAS) entraînant une contamination des aliments par des composés indésirables ou une détérioration des caractéristiques organoleptiques [4]. Même des particules microplastiques ont été trouvées et identifiées dans les aliments produits de la mer et d'autres aliments tels que le miel, le sel et également dans l'eau minérale sujet de notre étude [5].

L'étude et l'évaluation de l'inertie des matières plastiques au contact des denrées alimentaires sont régies par des normes et des réglementations à l'échelle mondiale, et le but est d'assurer la sécurité sanitaire des consommateurs [4, 6].

En Europe, le règlement EU N°10/2011 donne une liste positive des matières premières autorisées pour la fabrication des matières plastiques destinées à être en contact avec les denrées alimentaires appelées « Substances volontairement ajoutées ».

Un deuxième règlement, N°1935/2004 impose que les matières plastiques destinées au contact alimentaire soient produites selon les bonnes pratiques de fabrication et d'hygiène afin d'assurer, et de maintenir le plus longtemps possible, le plus haut degré de qualité hygiénique et organoleptique confirmé par des tests d'aptitudes au contact alimentaire par le produit fini lui-même ou un simulant.

La consommation des boissons est intégrée depuis longtemps dans les habitudes des Algériens. C'est dans les années 1990 qu'elle a pris un grand essor et, depuis, l'offre des eaux embouteillées s'est fortement développée avec la présence de pas moins d'une cinquantaine de marques sur le marché. Une étude menée par l'Association des Producteurs Algériens de Boissons (APAB) s'est penchée sur la consommation d'eau embouteillée en Algérie. Selon ses données, la consommation moyenne par habitant s'élevait à 55,3 litres par an en 2008. Ce chiffre a progressivement augmenté pour atteindre 57,4 litres en 2011, puis 63 litres en 2016 [7].

Malgré ce développement, l'absence de législation relative à l'usage des emballages en matières plastiques destinés au contact alimentaire a conduit à des emballages non contrôlés au niveau de la production et du stockage, ce qui peut induire un risque sanitaire pour le consommateur. C'est pourquoi, il est nécessaire de développer les outils nécessaires qui permettent l'étude de la compatibilité des emballages par l'évaluation de la migration globale qui reste toujours un paramètre indicatif de la qualité de l'emballage.

L'objectif global la présente étude est de développer une méthodologie permettant de tester l'inertie des bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement des eaux embouteillées commercialisées en Algérie. Elle vise à étudier la migration globale et spécifique afin de vérifier si ces emballages répondent aux exigences réglementaires en matière de risques pour la santé humaine, tout en prenant en compte un maximum de paramètres influençant les phénomènes de migration des constituants du PET vers l'eau.

Par ailleurs, ce travail vise également à évaluer les risques pour la santé humaine associés à la migration de l'antimoine, dont la présence dans l'eau contenue dans ces bouteilles en PET suscite des préoccupations depuis une vingtaine d'années. Des études sur le sujet ont d'ailleurs été régulièrement publiées [8]. Il s'agit également d'analyser l'effet du vieillissement des bouteilles en PET sur les propriétés microbiologiques et physicochimiques de l'eau minérale, ainsi que sur les caractéristiques de l'eau.

Dans le but de répondre aux problématiques et aux objectifs de la thèse, le manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre porte sur l'étude bibliographique et concerne les emballages plastiques en contact avec les denrées alimentaires, le PET, polymère étudié, le procédé de fabrication des bouteilles, les interactions contenues contenant dans l'emballage alimentaire, les migrants potentiels des bouteilles en PET et les lois qui régissent ces migrations. Les aspects de la sécurité alimentaires ainsi qu'une présentation de la réglementation liée aux emballages plastiques en Europe, aux Etats Unis d'Amérique et en Algérie ont été abordés ainsi que la méthodologie pour l'analyse des migrants potentiels.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale où nous aborderons les différentes méthodes de caractérisations physiques et physicochimiques utilisées, la migration globale et les différents paramètres influençant cet échange pour les différents échantillons, la migration spécifique de l'antimoine en déterminant les différents paramètres de la cinétique et l'effet de son exposition sur la santé humaine, le vieillissement naturel et son effet sur la morphologie de l'emballage plastique, d'une part, et sur le denrée alimentaire, d'autre part, et, enfin, une analyse des migrants potentiels afin de quantifier les substances présentes dans l'eau minérale après la mise en contact avec le PET.

Les troisième et quatrième chapitre sont consacrés à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives aux travaux menés.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1 Introduction

La bibliographie relative aux emballages plastiques destinés au contact alimentaire, en général, et à l'étude du polyéthylène téréphtalate (PET), en particulier, est abondante. Elle se concentre généralement sur les risques sanitaires associés aux denrées alimentaires et, surtout, sur leurs impacts pour les consommateurs. Notre étude débute par une description des matières plastiques utilisées au contact alimentaire, suivie d'une présentation détaillée du polyéthylène téréphtalate (PET), polymère objet de notre recherche. Nous détaillons ses voies de synthèse, ses applications, ses propriétés, ainsi que les produits résultant des réactions secondaires.

La deuxième partie expose les aspects fondamentaux de la migration des constituants des matières plastiques en contact avec les denrées alimentaires, en décrivant les principaux facteurs influençant ce phénomène. La suite de chapitre aborde les questions de sécurité sanitaire et le cadre réglementaire. Nous débutons par une présentation des migrants potentiels, qui peuvent inclure des substances volontairement ajoutées (produits de polymérisation, additifs, etc.) ou des substances non intentionnellement ajoutées. Nous concluons par un aperçu des cadres réglementaires internationaux (Europe et États-Unis) ainsi que du cadre national.

I.2 Matériaux d'emballages

L'emballage n'est pas seulement un accessoire pour présenter une marque ou protéger un produit mais il constitue un maillon essentiel dans le monde industriel vu son développement qui enregistre chaque année une évolution de 4% depuis 2010. La taille du marché de l'emballage est estimée à 1,14 billion de dollars en 2024 et devrait atteindre 1,38 billion de dollars d'ici 2029, avec une croissance de 3,89 % au cours de la période de prévision (2024-2029) [9].

L'industrie agroalimentaire figure parmi les industries ayant largement bénéficié du développement prodigieux de l'industrie de l'emballage. Les avancées technologiques dans les procédés de production ont permis aux consommateurs une gamme variée de produits alimentaires, nécessitant des emballages adaptés en termes de compatibilité et de conservation.

Le choix du matériau d'emballage sera défini en fonction des caractéristiques du produit à conditionner, des technologies de conservation utilisées, de la durée de vie commerciale souhaitée, ainsi que des conditions de stockage, de transport et de distribution.

Les emballages peuvent être fabriqués à partir de matériaux divers, tels que le plastique, le caoutchouc, le papier, le carton ou encore le métal. Parmi ces matériaux, le papier-carton et les plastiques dominent le marché mondial, représentant respectivement 31 % et 46 % de la demande totale, soit plus de 70 % à eux seuls. Ils sont suivis par le métal (12 %) et le verre (7 %), comme illustré dans la figure I.1.

Selon les estimations, le marché des emballages plastiques devrait enregistrer une croissance annuelle d'environ 3,2 % au cours des cinq prochaines années, principalement portée par le secteur alimentaire, qui représente entre 75 et 80 % de la demande [10]. La taille du marché mondial de l'emballage en plastique est actuellement estimée à 103,48 millions de tonnes pour l'année 2024 et devrait atteindre 123,26 millions de tonnes d'ici 2029, avec un taux de croissance annuel de 3,56 % sur la période de prévision (2024-2029). Par ailleurs, les consommateurs montrent une préférence croissante pour les emballages plastiques en raison de leur légèreté, leur facilité de manipulation et de leur inertie contenu - contenant. De leur côté, les grands fabricants optent également pour les solutions d'emballage en plastique, car elles offrent un coût de production plus faible par rapport aux autres matériaux.

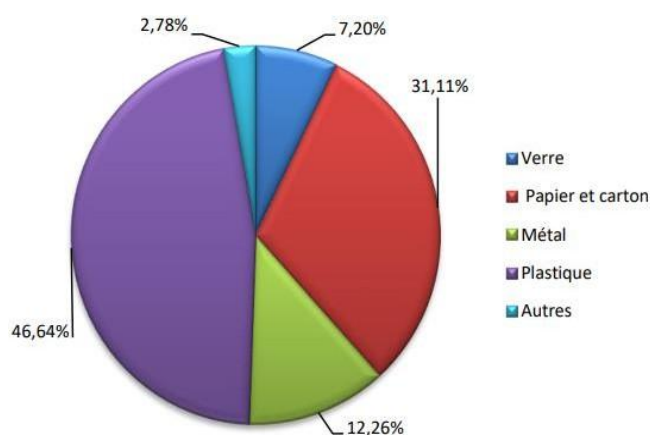


Figure I.1 : Différentes types d'emballage alimentaire sur le marché mondial en % [10].

I.3 Emballage alimentaire et matières plastiques

Les matières plastiques sont des composés organiques constitués de macromolécules, produites soit par synthèse à partir de ressources fossiles telles que le pétrole, le gaz naturel ou le charbon, soit par modification de produits naturels, comme la cellulose.

L'emballage plastique, en contact direct avec les denrées alimentaires, doit répondre à un certain nombre de contraintes. Le matériau utilisé doit être adapté à la technique de transformation requise pour la fabrication de la bouteille, de la barquette ou du pot, tout en offrant les propriétés nécessaires :

- Résistance aux chocs, au froid et aux variations de température ;
- Praticité pour le consommateur : facilité d'ouverture/fermeture (bouchon vissable, bouchon charnière et clipsable, opercule pelable), distributeur de doses ;
- Durée de conservation : propriété barrière contre la vapeur d'eau, l'oxygène et les odeurs, et utilisation pour le conditionnement sous atmosphère modifiée ;
- Sécurité du consommateur : témoin d'inviolabilité sur les ouvertures, étanchéité [11].

Le succès commercial des plastiques en tant que matériau d'emballage réside dans une combinaison unique de caractéristiques : flexibilité, résistance, légèreté, stabilité, imperméabilité et aptitude à la stérilisation. Ces caractéristiques en font un choix idéal pour une multitude d'utilisations commerciales et industrielles.

L'emballage plastique contribue également à préserver le goût et la qualité des denrées alimentaires. Les propriétés caractéristiques des polymères, notamment leur capacité barrière, permettent de protéger les aliments des contaminations externes tout en maintenant leurs qualités organoleptiques. De plus, sa polyvalence inégalée se manifeste dans ses nombreuses applications, comme l'emballage des viandes fraîches, des boissons ou encore des huiles alimentaires.

I.4 Principaux polymères utilisés dans le secteur alimentaire

La famille des plastiques est composée d'une grande variété de matériaux conçus pour répondre aux exigences spécifiques de milliers de produits finis. À mesure que les produits évoluent, les matières plastiques ne cessent de se multiplier.

Pour les emballages en contact alimentaire, on distingue les familles de polymères suivantes :













- Le polyéthylène avec ses différents types (PE-BD, PE-HD)
- Le polypropylène (PP)
- Le polyéthylène téréphtalate (PET)

On retrouve également d'autres polymères tels que les polystyrènes (PS) sous leurs formes compactes et expansées, le polychlorure de vinyle (PVC), le polyamide (PA), le polyuréthane (PUR), ainsi que certains composés à utilisation plus limitée comme le polycarbonate (PC) et les acrylonitriles (ABS, ASA, SAN).

Les polymères les plus couramment utilisés pour le conditionnement des eaux embouteillées incluent le PET (polyéthylène téréphtalate), le PE-HD (polyéthylène haute densité), le PC (polycarbonate), le PE-BD (polyéthylène basse densité) et le PS (polystyrène), comme détaillé dans le tableau I.1.

Chaque polymère est identifié par un code spécifique appelé système de codage d'identification de résine, mis en place en 1988 par la Société de l'industrie du plastique.

Tableau I.1 : Codage d'identification résine.

Polymère	Caractéristiques, Structure et Utilisation
 PET Polyéthylène téréphthalate	Utilisé dans la fabrication de bouteilles avec un volume qui varie entre 0.25 et 8 L. - Densité 1,37 g / cm ³ - Bonne barrière aux gaz, léger et recyclable. 
 PE-HD Polyéthylène haute densité	- Utilisé dans la fabrication de bouchons pour bouteilles en PET. - Densité comprise entre 0,945 et 0,964 g / cm ³ - Plus dur que le PET mais avec une faible barrière aux gaz. 
 PE-LD Polyéthylène basse densité	- Utilisé dans la fabrication de bouchons pour les bonbonnes en PC. - Densité comprise entre 0,915 et 0,940 g / cm ³ - Bonne dureté et flexibilité. 
 PP Polypropylène	- Utilisé dans la fabrication de bouteilles. - Densité comprise entre 0,90 et 0,91 g / cm ³ - Bonne résistance à la vapeur d'eau 
 PS Polystyrène	- Utilisé dans la fabrication de doublure pour les gobelets - Densité comprise entre 1.04 et 1.12 g / cm ³ 
 O Polycarbonate	- Utilisé dans la fabrication des bonbonnes réutilisables en tant que 9, 13, 18 et 20 litres. - Densité comprise entre 1,20 et 1,24 g / cm ³ 

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au polyéthylène téréphtalate (PET), un matériau largement utilisé dans l'industrie des boissons, en particulier pour l'embouteillage de l'eau. Comme indiqué dans le tableau I.2, le PET occupe une place importante avec plus de 30 % de parts de marché, surpassant les autres types d'emballages utilisés pour les liquides.

Tableau I.2 : Répartition du marché des emballages de boissons par type d'emballage en 2022.

Type d'emballage	%	Type d'emballage	%
Métal	22%	Autre	4%
Verre	25%	Autre plastique	6%
Bouteille en PET	31%	Carton	12%

I.5 Le Polyéthylène téréphtalate

Le PET a été découvert et breveté pour la première fois en Angleterre en 1941 par John Rex Whinfield qui cherchait à fabriquer de nouvelles fibres textiles. En 1973, Nathaniel Wyeth découvre comment ce matériau peut être étiré de manière tridimensionnelle pour former un emballage [12]. Les demandes en PET ont pris un grand essor ces dernières années grâce à ses propriétés qui satisfont les consommateurs, d'une part, et l'industrie agroalimentaire (transparence, bonnes propriétés barrière, faible coût, etc.), d'autre part il est considéré parmi les emballages les plus sûrs et cela est dû au faible taux d'additifs utilisés qui le positionne parmi les matériaux les plus sûrs vis-à-vis du contact alimentaire [13]. La taille du marché est estimée à 26,99 milliards USD en 2024 et devrait atteindre 36,61 milliards USD d'ici 2029, soit une croissance de 6,29 % au cours de la période de prévision (2024- 2029) [9].

Le PET se présente sous plusieurs formes : amorphe, cristallin et bi-orienté. Le passage d'une forme à une autre est dicté par les variations de température. En dessous de la température de transition vitreuse ($T_g = 80^{\circ}\text{C}$), les chaînes moléculaires sont relativement immobiles, ce qui rend le matériau solide. En revanche, au-dessus de la température de fusion ($T = 270^{\circ}\text{C}$), les liaisons entre les chaînes moléculaires sont rompues, et le matériau devient liquide. Dans cet état, les chaînes moléculaires gagnent en mobilité, ce qui permet de modifier leur conformation.

L'état le plus intéressant pour l'industrie est celui où les chaînes moléculaires sont orientées sous l'effet de la température, associée à un étirage biaxial. Ce processus permet de produire le PET bi-orienté, un matériau couramment utilisé pour fabriquer des bouteilles destinées à contenir des produits comme l'eau minérale.

I.5.1 Synthèse

Le PET est un thermoplastique appartenant à la classe chimique des polyesters saturés. Il est synthétisé principalement dans l'industrie par deux voies [14]: Transestérification du diméthyl téréphtalate par l'éthylène glycol et estérification de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol. Les deux réactions se déroulent en deux étapes : la pré- polycondensation et la polycondensation qui nécessite l'utilisation d'un catalyseur métallique tel que l'antimoine. Mais la dernière voie de synthèse est la plus couramment utilisée car la purification du polymère est plus facile [12].

a. Transestérification du diméthyl téréphtalate (DMT) par l'éthylène glycol (EG) suivi d'une polycondensation.

Les conditions opératoires nécessitent une température comprise entre 160 et 180°C sous vide, en présence d'un catalyseur (sel métallique). Ce catalyseur est désactivé lorsque le rapport entre les deux réactifs (EG/DMT) atteint des valeurs comprises entre 1,7 et 2, afin d'éviter une augmentation de la vitesse de dégradation thermique du polymère (figure I.2). Les excès d'éthylène glycol (EG) et de méthanol sont ensuite distillés en fin de réaction [15,16].

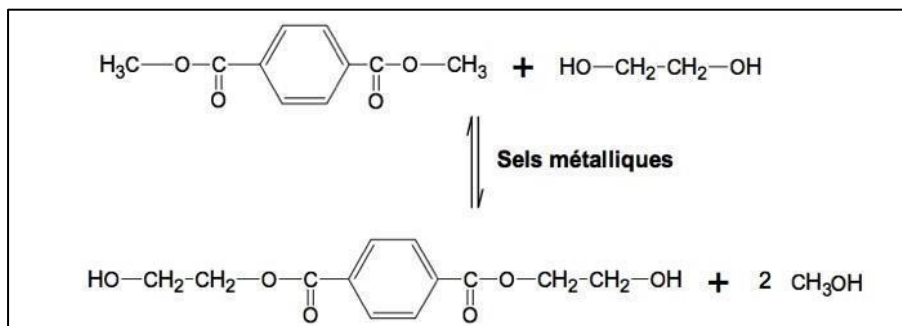


Figure I.2 : Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol [12].

b. Estérification de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol

Contrairement à la réaction précédente, le mélange des deux réactifs ne nécessite pas la présence d'un catalyseur (figure I.3). Les conditions opératoires exigent une température comprise entre 230 et 260 °C ainsi qu'une pression de 300 à 500 kPa.

L'étape de polycondensation, commune aux deux voies de synthèse, est catalysée par des sels métalliques, principalement Sb_2O_3 et GeO_2 . Cette réaction se déroule entre 280 et 300 °C, sous vide (10-50 Pa), avec une élimination progressive de l'excès d'éthylène glycol (EG).

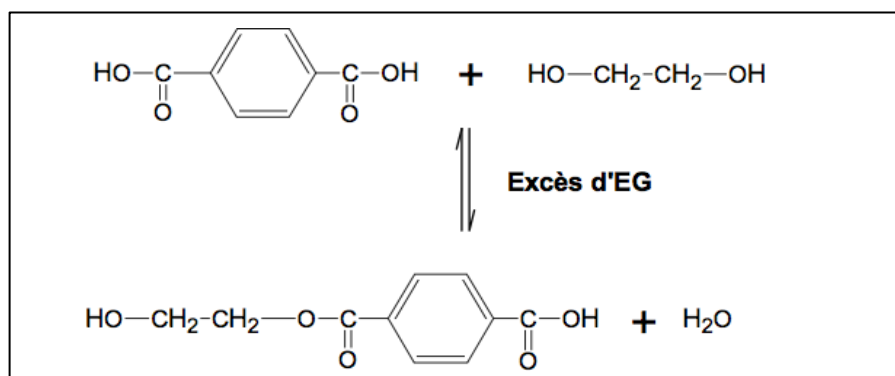


Figure I.3 : Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol [12].

Au cours de la polymérisation, la viscosité du mélange augmente considérablement, nécessitant une élévation progressive de la température. Cette augmentation de température favorise des réactions secondaires susceptibles d'altérer significativement les propriétés finales du polymère obtenu.

I.5.2 Produits issus des réactions secondaires

Les produits de dégradation générés dépendent principalement des conditions expérimentales. La dégradation survient principalement au cours de la polycondensation du PET, en raison des températures élevées de traitement ($\sim 280\text{--}300^\circ\text{C}$). Cependant, l'hydrolyse et l'oxydation du polymère peuvent également produire des sous-produits secondaires [12]. Ces produits de dégradation peuvent non seulement altérer les propriétés de l'emballage en PET, mais aussi constituer des migrants potentiels. Nous présentons ci-dessous quelques produits de dégradation susceptibles de migrer vers l'eau et de représenter un risque potentiel.

a. Formation de diéthylène glycol (DEG) et de groupements éthers

La formation de diéthylène glycol (DEG) dans le PET (figure I.4) dépend fortement des conditions opératoires, notamment de la température, du temps de réaction et du type de catalyseur utilisé. Le DEG agit comme un co-monomère, influençant significativement les propriétés du PET.

Sa présence modifie le degré de flexibilité des chaînes polymères, la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation, ainsi que la stabilité thermique du matériau.

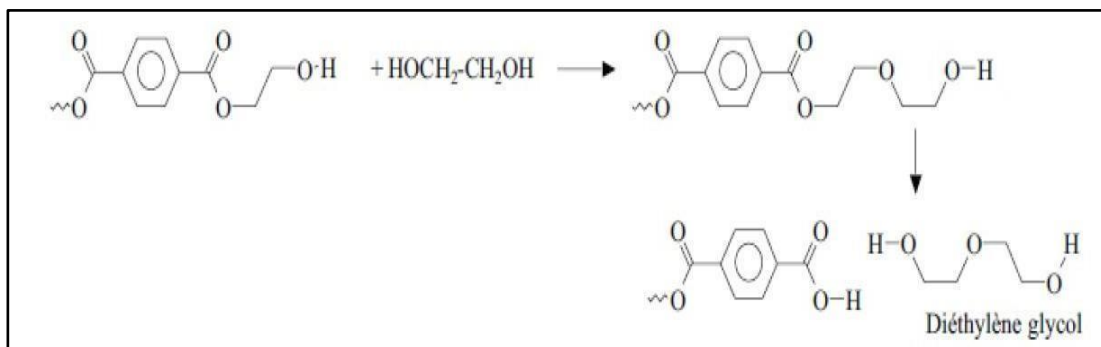


Figure I.4 : Réaction de formation du diéthylène glycol à partir du PET [13].

b. Formation d'acétaldéhyde

La formation de groupements vinyle par dégradation thermique entraînerait la libération d'acétaldéhyde par réaction avec l'eau ou les extrémités de chaînes hydroxyles (figure I.5). Ce produit de dégradation migre facilement vers l'aliment et peut altérer les propriétés organoleptiques de l'eau embouteillée. La grande volatilité de l'acétaldéhyde permet de l'extraire sous vide ou pendant le séchage.

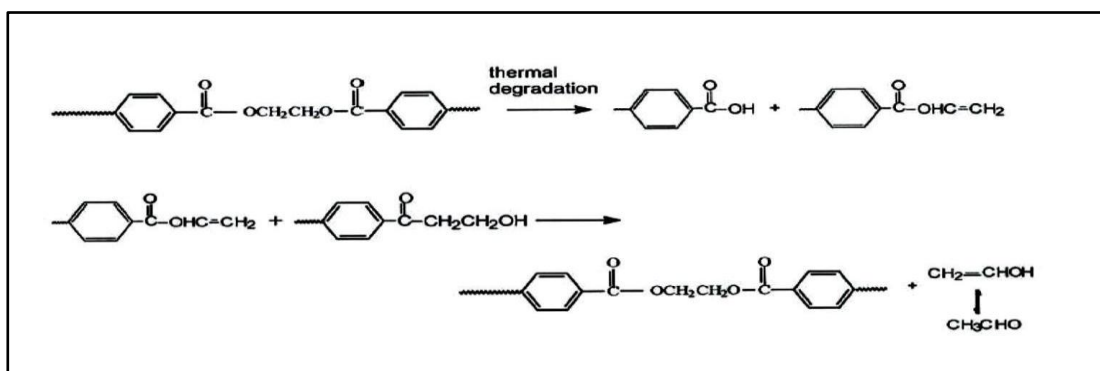


Figure I.5 : Réaction de formation de l'acétaldéhyde à partir du PET [14].

c. Formation des oligomères cycliques

Les oligomères se forment lors de la polycondensation du PET par une réaction de cyclo polymérisation entre les ponts esters et les groupements hydroxyles. Leur présence représente un enjeu majeur, car ils influencent directement la cinétique de cristallisation du PET. Pour minimiser leur formation, l'utilisation de réactifs comme le chlorure de benzoyle peut être envisagée.

Trois mécanismes différents pouvant expliquer la formation de ces oligomères au cours de la polycondensation ont été décrits : cyclisation d'oligomères à courtes chaînes, dépolymérisation cyclique à partir de fins de chaînes hydroxyles, réaction d'élimination et d'échange aléatoire entre groupements ester inter ou intramoléculaires (figure I.6).

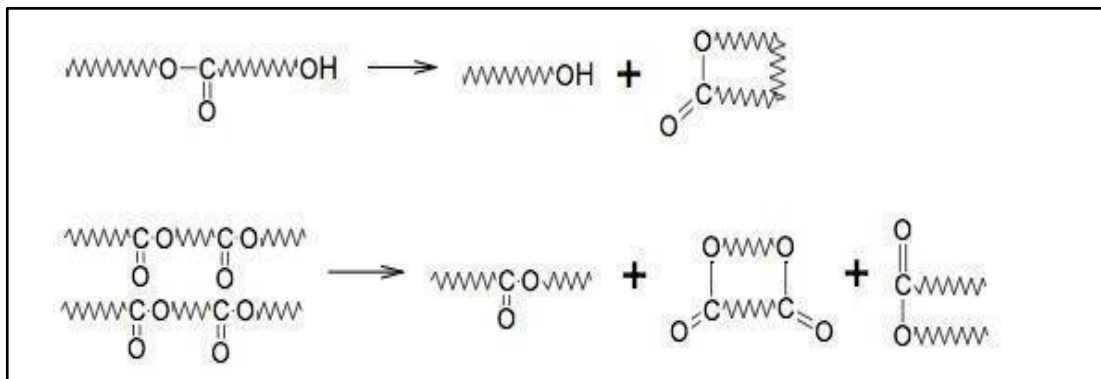


Figure I.6 : Réactions de cyclo polymérisation conduisant à la formation des oligomères à partir du PET [12].

1.6 Mise en forme des bouteilles

L'eau en bouteille est de plus en plus demandée car elle est perçue comme une source d'eau propre. En raison de sa faible diffusivité et inertie chimique, le PET est le matériau le plus populaire pour emballages pour aliments ou boissons représentant environ 99% de toutes les bouteilles pour boisson. Le procédé d'injection-soufflage est le principal procédé utilisé pour la fabrication de corps creux, tels que les bouteilles et les flacons destinés au conditionnement des liquides. Ce procédé se déroule en trois étapes distinctes [15-17] :

- L'extrusion-plastification des granulés de la résine
- L'injection de la matière fondue dans un moule
- Le soufflage de la préforme.

I.7 Propriétés des bouteilles en PET

Le PET offre d'excellentes propriétés mécaniques, notamment une rigidité élevée, une bonne résistance à la traction et au déchirement. Il se distingue également par ses remarquables propriétés optiques, garantissant une transparence optimale des bouteilles, ainsi que par ses propriétés barrières aux gaz très performantes, répondant aux exigences du marché du conditionnement de l'eau.

Le PET utilisé pour la fabrication des bouteilles présente une masse moléculaire d'environ 25 000 g/mol [18] et une viscosité intrinsèque variant entre 0,82 et 0,85 dl/g pour les bouteilles destinées aux boissons carbonatées, tandis qu'elle se situe entre 0,70 et 0,78 dl/g pour les bouteilles d'eau plate. Le tableau I.3 présente un récapitulatif des propriétés, des caractéristiques et des différentes applications du PET.

Tableau I.3 : Propriétés, caractéristiques et applications du PET [19].

Propriétés et caractéristiques	Applications
<ul style="list-style-type: none">• Semi-cristallin (taux ne dépassant pas 40-50%)• Densité = 1,4• T°fusion = 260°C• Tg ≈ 75-78°C (vitreux à T°ambiante)• Transparent• Bonne résistance chimique• Bonne stabilité thermique• Sensible à l'humidité <p>(Nécessité de séchage avant le procédé de fabrication)</p>	<ul style="list-style-type: none">• Bouteilles pour eaux minérales, boissons gazeuses, huiles végétales, etc.• Tubes, pots, films, sacs, barquettes, gobelets, couvercles, etc.• Contenants pouvant être utilisés dans un four conventionnel (T° aux alentours de 220°C).• PET complexé avec de l'aluminium, du carton, métallisé : emballages pour lait en poudre, biscuits, café, produits de charcuteries et fromages sous atmosphères modifiées, etc.
<ul style="list-style-type: none">• Bonne imprimabilité	

I.8 Consommation de l'eau embouteillée en plastique

La consommation d'eau embouteillée a connu une croissance exponentielle ces dernières années. Les industriels ont optimisé la fabrication des bouteilles, en les rendant plus légères et en concevant des structures intelligentes, avec diverses tailles et volumes, afin de stimuler la consommation. Aujourd'hui, l'eau embouteillée est particulièrement prisée par la classe moyenne et les individus soucieux de leur santé, ce qui fait que ce marché continue d'augmenter chaque année. En Algérie, la consommation est passée de 4 litres par habitant en 1990 à 57,4 litres/habitant/an en 2011 [7], et a atteint 63 litres/habitant en 2022, selon les derniers rapports.

Les motivations derrière la consommation d'eau embouteillée sont diverses et incluent des facteurs tels que la situation économique du pays, les conditions climatiques, ainsi que la sécurité et la santé des consommateurs.

I.9 Aspects fondamentaux de la migration des matières plastiques en contact avec les aliments

I.9.1 Principe général

Les matières plastiques ont pris une place prépondérante dans divers domaines. Leur légèreté, transparence, inertie chimique, isolation thermique et facilité de transformation sont autant des facteurs qui favorisent leur utilisation dans le conditionnement.

L'emballage joue un rôle essentiel dans la production et la distribution des aliments. Il sert de barrière entre l'environnement et le produit emballé, le protégeant ainsi des agents extérieurs tels que les micro-organismes, la lumière, les odeurs et l'oxygène, contribuant ainsi à la conservation du produit alimentaire.

Malgré ses nombreux avantages, l'emballage n'est que rarement inerte. Des interactions entre le contenu et le contenant peuvent se produire, entraînant des transferts de substances susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de poser des risques toxicologiques [20].

Les principales interactions entre le produit alimentaire et le matériau d'emballage sont la migration, la sorption et la perméation comme indiqué sur la figure I.7.

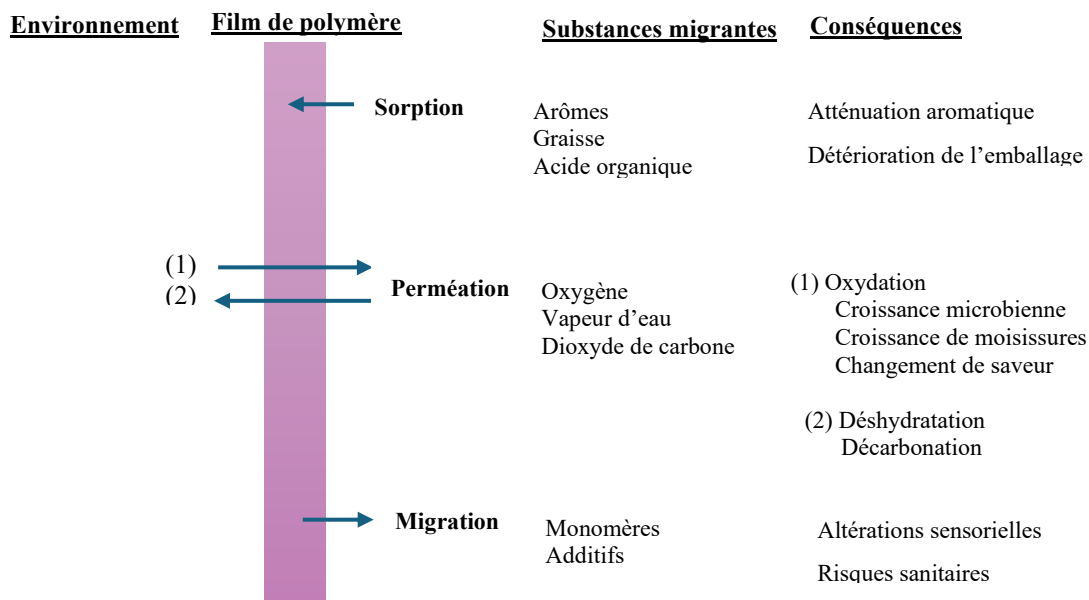


Figure I.7 : Transfert de matières emballage/aliment [21].

A. La sorption

Sorption ou scalpage c'est l'imprégnation des substances contenues dans le produit alimentaire par l'emballage. La sorption est généralement réservée au transfert des solvants ou des composés présents en grandes quantités (tels que la sorption de l'eau ou de l'huile), tandis que le scalpage fait souvent référence à l'élimination des composés aromatiques et des oligo-éléments, qui sont des constituants importants du produit alimentaire, mais présents en quantités beaucoup plus faibles [22]. Le scalpage a un effet négatif sur le produit, car il modifie ses propriétés organoleptiques et nutritionnelles.

B. La perméation

Le phénomène de perméation des gaz à travers les matériaux d'emballage constitue un facteur critique dans la préservation de la qualité des aliments. Il se manifeste par le transfert de l'oxygène (O₂) de l'extérieur vers le produit, du dioxyde de carbone (CO₂) vers l'extérieur, ainsi que par la migration de composés volatils exogènes. Cette perméabilité peut compromettre la stabilité microbiologique, la carbonatation des boissons, ainsi que le maintien des propriétés organoleptiques du produit fini. En effet, les pertes d'arômes ou les contaminations externes modifient l'équilibre sensoriel et peuvent réduire l'acceptabilité du produit par le consommateur.

Il est donc essentiel de sélectionner des matériaux à haute performance barrière afin de limiter ces transferts indésirables et garantir une durée de vie optimale.

C. La migration

La migration des substances contenues dans les matériaux d'emballage plastique vers les denrées alimentaires représente un mécanisme d'échange physico-chimique préoccupant en matière de sécurité alimentaire. En effet, les polymères plastiques renferment une multitude de composés susceptibles de migrer, notamment des monomères résiduels, des oligomères, des produits de dégradation thermique, ainsi que divers additifs fonctionnels (tels que plastifiants, antioxydants, stabilisants UV, lubrifiants, agents antistatiques, etc.) [23]. Cette migration peut suivre plusieurs voies, comme l'illustre de manière schématique la figure I.8 [24]. Selon la configuration de l'emballage, l'aliment peut être en contact direct avec le matériau d'emballage d'un côté, et exposé à l'atmosphère ambiante de l'autre, ou bien entièrement enveloppé par le matériau.

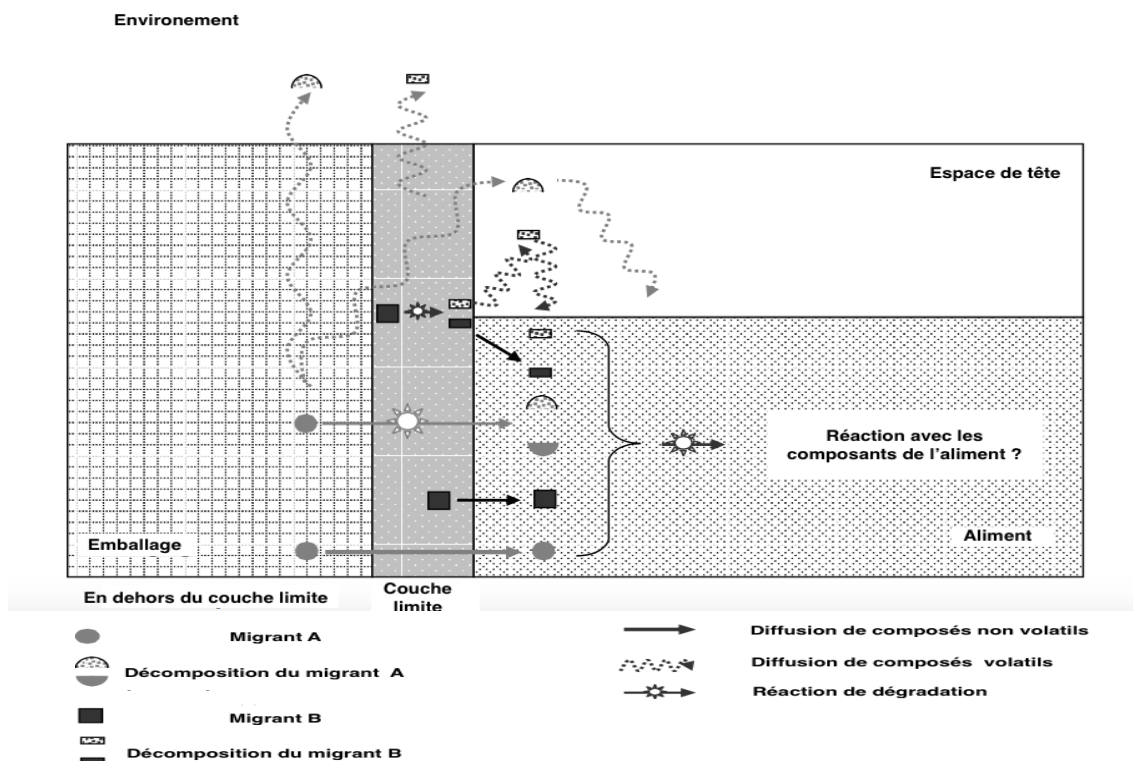


Figure I.8 : Diagramme des substances susceptibles de migrer vers le produit alimentaire.

Il convient de souligner que le contact direct n'est pas une condition sine qua non à la migration : un transfert de substances peut également se produire par l'intermédiaire de l'espace de tête du conditionnement, via un mécanisme de volatilisation puis de re déposition.

I.9.2 Facteurs influents sur la migration

La compréhension de la migration dans les matériaux polymères nécessite une connaissance approfondie de la structure chimique et physique du polymère. Plusieurs facteurs internes et externes peuvent influencer directement les paramètres cinétiques et thermodynamiques qui régissent les transferts entre les matières plastiques et l'aliment. Ces facteurs peuvent être classés en trois catégories : l'état structural et les propriétés du polymère (T_g , taux de cristallinité, etc.), la nature chimique du contenu (taille, polarité, etc.), et enfin, les conditions extérieures (température, exposition au soleil, etc.).

A. Structure et propriétés du polymère

Les propriétés des matériaux polymères, telles que la température de transition vitreuse (T_g), la cristallinité et la distribution du volume libre, sont parmi les paramètres les plus importants qui contrôlent les processus de sorption et de migration [25-26]. Le volume libre dans les polymères désigne le volume moléculaire "vide" qui est emprisonné dans le matériau solide (figure I.9). En général, un polymère avec une structure symétrique médiocre ou des chaînes latérales volumineuses aura un volume libre élevé, ce qui entraîne une perméabilité accrue aux gaz et aux vapeurs [27]. Le coefficient de diffusion de nombreux composés dans le polymère peut être prédit à partir du volume libre présent dans le polymère [28-29].

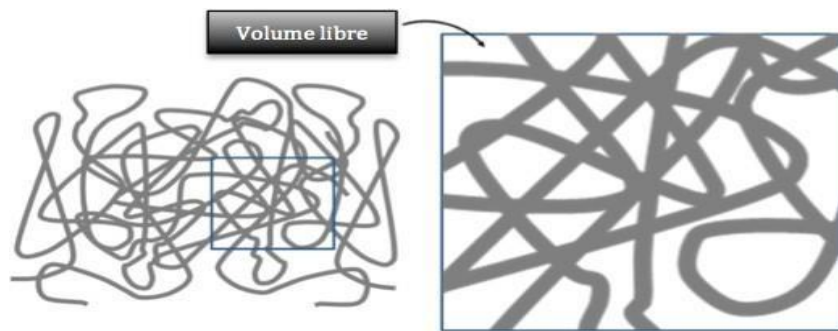


Figure I.9 : Volume libre dans le polymère.

On distingue deux régimes différents dans le mécanisme de diffusion en fonction de la température de transition vitreuse (T_g). À des températures supérieures à T_g , où le polymère adopte un comportement "caoutchouteux" et où les molécules sont mobiles, la diffusion suit généralement un modèle de type Fickien.

En revanche, dans l'état "vitreux" du polymère, lorsque $T < T_g$, les molécules sont moins mobiles et la diffusion devient beaucoup plus complexe. Elle peut alors être classée en trois catégories [26, 30-34] :

- a) Diffusion de cas I (ou Fickienne) : le taux de diffusion est beaucoup plus faible que celui du taux de relaxation segmentaire du polymère ;
- b et c) Diffusion de cas II et Super Case II (ou non-Fickienne) : le taux de diffusion est beaucoup plus élevé que celui du taux de relaxation.
- d) Diffusion anormale : le taux de diffusion et les processus de relaxation sont comparables

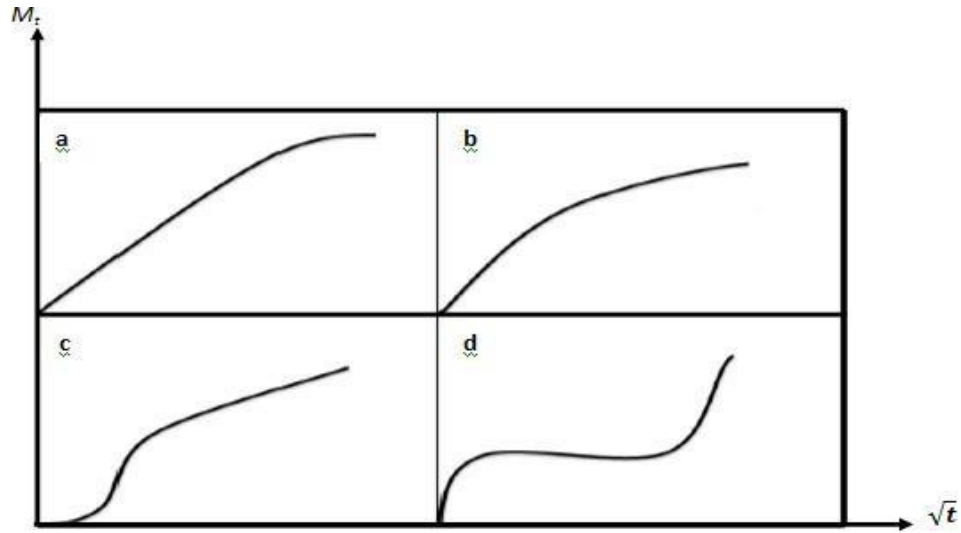


Figure I.10 : Différents types de diffusion.

L'importance de la cristallinité dans le phénomène de migration est reconnue depuis de nombreuses années. La plupart des polymères sont au moins partiellement amorphes, comme l'illustre la figure I.11. Dans les régions amorphes, les chaînes polymères présentent peu d'ordre, tandis que dans les zones cristallines, elles sont davantage alignées [35].

Les zones cristallines sont plus denses que les parties amorphes. Le processus de diffusion se déroule principalement dans la région amorphe du polymère, où de petits mouvements vibratoires des chaînes polymères ont lieu [36,37]. Par conséquent, plus le degré de cristallinité du polymère est élevé, plus son coefficient de diffusion est faible [38-41].

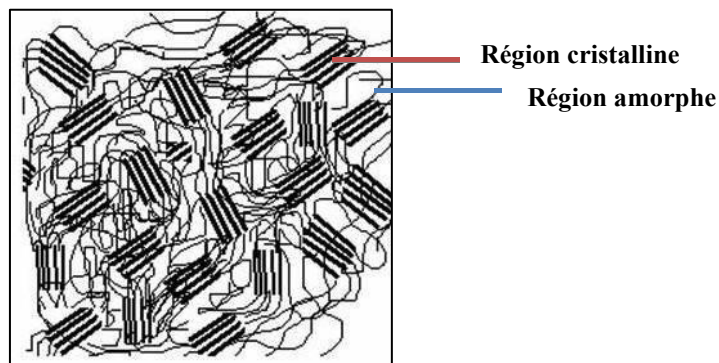


Figure I.11 : Différents aspects du polymère.

B. Propriétés du contenu

Mohney et al. [42] ont indiqué que, à faible concentration, les migrants (notamment les solvants) n'ont qu'un impact limité sur la structure du polymère, la quantité absorbée étant proportionnelle à la concentration du solvant. En revanche, à des concentrations plus élevées, la sorption de ces composés peut entraîner un gonflement significatif de la matrice polymère, altérant ainsi sa structure physique et ses propriétés mécaniques [31, 43, 44].

Les polarités du solvant et du polymère sont d'autres facteurs importants dans le processus d'absorption. Le comportement d'absorption des différentes classes de composés dépend en grande partie de leur polarité [45,46].

La taille de la molécule est un autre facteur. Les petites molécules sont absorbées plus rapidement et en plus grande quantité que les molécules plus grandes [47-50].

C. Conditions extérieures

La température est la variable la plus influente sur les processus de transport. La perméabilité des gaz et des liquides à travers les polymères augmente avec la température, conformément à la relation d'Arrhenius.

Les facteurs expliquant cette augmentation du transport sont les suivants [51-53] :

- (i) Une mobilité accrue ainsi qu'une meilleure solubilité du gaz ou du liquide.
- (ii) Des changements dans la structure du polymère, tels que le gonflement ou la réduction du degré de cristallinité.

I.10 Aspects théoriques du transfert de matière

Le transfert de matière est un phénomène universel dans la nature, correspondant à la tendance des espèces, particules, atomes ou molécules à se déplacer à travers le milieu dans lequel elles évoluent.

Nous nous concentrerons sur les mécanismes de diffusion dans les milieux solides, bien qu'il soit également possible d'examiner les mécanismes de diffusion dans les milieux gazeux ou liquides, notamment dans le cadre de certaines applications technologiques.

En effet, pour mieux comprendre ce phénomène, il est essentiel de le modéliser. À cette fin, nous développerons des modèles régissant ce processus.

Dans ce chapitre, nous allons décrire des modèles qui régissent le processus de diffusion au sein des matériaux de forme plane cas de notre étude expérimentale.

I.10.1 Constante de vitesse et énergie d'activation

La sorption d'un solvant dans une matrice polymérique est généralement contrôlée par la cinétique d'expansion du polymère, et peut être modélisée à l'aide d'une équation cinétique de premier ordre [25,54-56] :

$$-\frac{dC}{dt} = k(C_{\infty} - C_t) \quad (\text{I-1})$$

Où : C : la concentration du solvant absorbé dans le polymère à un instant donné,

k : la constante de vitesse de premier ordre,

C_{∞} : la concentration à l'équilibre,

C_t : la concentration au temps t .

L'intégration de cette équation différentielle, en considérant la condition initiale $C_t = 0$ à $t = 0$ donne :

$$kt = \ln \left(\frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C_t} \right) \quad (\text{I-2})$$

Ainsi, la constante de vitesse, k est déterminée à partir de la pente du graphique $\ln \left(\frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C_t} \right)$ en fonction du temps, t . La concentration du solvant fixé dans le polymère à un instant donné t , notée C_t , est calculée à partir de la masse de polymère avant et après absorption du solvant, selon l'équation I-3 :

$$C_t = \frac{M_{p,t} - M_{p,0}}{M_w - M_{p,0}} \quad (\text{I-3})$$

Où : $M_{p,t}$: La masse de polymère à l'instant t

$M_{p,0}$: La masse initiale du polymère à l'instant $t = 0$

M_w : La masse molaire du solvant

La constante de vitesse dépend fortement de la température. Dans la plupart des cas, la relation entre le logarithme de la constante de vitesse et de la température absolue sur une certaine plage de températures est linéaire et est décrite quantitativement par l'équation d'Arrhenius [54,55]:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{I-4})$$

Où : A : Le facteur de fréquence

E_a : L'énergie d'activation

R : La constante des gaz parfaits,

T : La température absolue.

Ainsi, l'énergie d'activation E_a et le facteur de fréquence A , peuvent être estimés à partir du graphe en traçant $\ln k$ en fonction de $1/T$ on obtient une droite dont :

- La pente est égale à $-E_a/R$, permettant d'estimer l'énergie d'activation E_a ,
- Et l'ordonnée à l'origine correspond à $\ln A$, permettant de déterminer le facteur de fréquence A .

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (\text{I-5})$$

I.10.2 Mécanisme de transport

La diffusion est le processus par lequel le migrant est déplacé d'une partie du système à une autre partie en tant que résultat de mouvements moléculaires aléatoires. Les concepts fondamentaux de transfert de masse sont comparables à ceux de la conduction de la chaleur qui ont été adaptés pour la première fois par Fick pour couvrir la diffusion quantitative dans un milieu isotrope [32]. Sa première loi régit la circonstance de diffusion à l'état stable et sans convection, comme indiqué par l'équation (I-6) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I-6})$$

Où : **J** : le flux (ou vitesse de transfert) par unité d'aire,

C : la concentration du diffusant, x est l'épaisseur de la section traversée par le flux, **D** est le coefficient de diffusion (ou diffusivité).

L'équation (I-6) est le point de départ de nombreux modèles de diffusion dans les systèmes de polymères.

Si une seule direction de l'espace est considérée, il existe une accumulation de matière au cours du temps dans un volume délimité par deux plans perpendiculaires au sens du flux de diffusion. Lorsque l'épaisseur de ce volume tend vers 0, l'augmentation de la concentration au cours du temps est donnée par la seconde loi de Fick [52]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (\text{I-7})$$

Lorsque **D** est constant, la seconde loi de Fick s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{I-8})$$

Parmi les problèmes de migration les plus importants figure le cas où un liquide alimentaire F avec un volume V_F et une densité ρ_F entre en contact avec un emballage plastique P avec un volume P et une densité ρ_P car il constitue un problème de sécurité alimentaire.

L'objectif de notre présent travail est d'étudier la migration ainsi que les paramètres de transport et pour cela nous avons adopté les hypothèses suivantes pour décrire le modèle :

- Le migrant est homogène dans la matrice emballage alimentaire avec une concentration initiale C_{p0} , et il n'y a pas de résistance au transfert de matière à l'interface entre l'emballage plastique et le liquide alimentaire.
- Il n'y a pas d'interaction entre l'emballage plastique et le liquide alimentaire, c'est considéré négligeable (pas de gonflement et pas d'absorption).
- La quantité de migrant dans l'emballage plastique ainsi que dans le liquide alimentaire est constante durant le processus de migration.
- Le transfert de matière dans le liquide est très grand comparé à celui dans l'emballage plastique. On considère que la concentration dans le liquide ne dépend que du temps et non pas de la distance par rapport à l'interface polymère eau.
- A l'équilibre interfacial, la relation d'équilibre est exprimée par l'équation :

$$K_{P,F} = \frac{C_P \rho_P}{C_F \rho_F} \quad (I-9)$$

Cette relation est importante car elle intervient dans la résolution de l'équation de diffusion.

- Le transfert de matière a lieu dans la direction x perpendiculaire à la surface de contact.
- Le coefficient de diffusion D_p est supposé constant pour les faibles concentrations.

Conditions initiales :

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

Conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \text{à } x = 0 : & \quad \frac{\partial C_P}{\partial C} = 0 \\ \text{à } x = \pm l : & \quad \pm D_P \frac{\partial C_P}{\partial x} = \frac{V_F}{A.K_{P,F}} \frac{\partial C_F}{\partial t} \end{aligned}$$

Nous posons :

$$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \frac{V_F}{V_P} = \frac{1}{K_{P,F}} \frac{d_P}{d_F} \text{ et } T = \frac{D_P t}{d_P^2} \quad (\text{I-10})$$

La résolution de l'équation d'après Crank et comme suit :

$$\frac{m_{F,T}}{m_{F,\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-q_n^2 T) \quad (\text{I-11})$$

Pour les temps courts on utilise un deuxième type de solution basé sur la fonction erreur

$$\frac{m_{F,T}}{m_{F,\infty}} = (1 + \alpha) [1 - \exp(Z^2) \operatorname{erfc}(Z)] \quad (\text{I-12})$$

Avec :

$$Z = \frac{T^{1/2}}{\alpha} = \frac{K_{P,F}}{d_P} (D_P t)^{1/2} \quad (\text{I-13})$$

Le bilan massique de la migration d'un constituant d'emballage P (quantité totale $m_{P,0}$ à $t = 0$) vers un liquide alimentaire est comme suit :

$$V_F C_{F,\infty} + V_P C_{P,\infty} = V_P C_{P,0} = m_{P,0} \quad (\text{I-14})$$

A l'équilibre la quantité de substance transférée vers le liquide alimentaire est obtenue en combinant les équations (I-9) et (I-10) :

$$\frac{m_{F,\infty}}{m_{P,\infty}} = \frac{\alpha}{\alpha+1} \quad (\text{I-15})$$

En utilisant les équations (I-11) et (I-15), la quantité de masse m_F , ayant migré de l'emballage plastique vers l'eau à un instant t en contact avec une surface A peut être calculée comme suit :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot d_p \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp \left(-D_p t \frac{q_n^2}{d_p^2} \right) \right] \quad (I-16)$$

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

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot d_p \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp \left(-D_p t \frac{q_n^2}{d_p^2} \right) \right] \quad (I-17)$$

L'équation I-18 est l'alternative de l'équation de migration pour les temps courts et on utilise la fonction erreur :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot e \cdot \alpha \left[1 - \left(\frac{D_p t}{d_p^2 \cdot \alpha^2} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{D_p t}}{d_p \cdot \alpha} \right) \right] \quad (I-18)$$

Si $m_{F,t}/m_{F,\infty} \leq 0,5$ l'équation I-19 est l'équation simplifiée de l'équation de migration pour $K_{P,F} \leq 1$ et pour un temps relativement court et une épaisseur infinie de l'emballage plastique

son expression est comme suit :

$$\frac{m_{F,t}}{A} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_{p,0} \cdot \rho_p \cdot (D_p t)^{1/2} \quad (I-19)$$

I.11 Les migrants potentiels des bouteilles en PET

Le taux de migration des substances chimiques organiques à partir des matériaux plastiques dépend fortement de leur poids moléculaire. En général, les petites molécules telles que les monomères résiduels ou certains solvants migrent plus rapidement, notamment en raison de leur faible point d'ébullition et de leur mobilité accrue au sein de la matrice polymérique. À titre indicatif, les additifs plastiques présentent des poids moléculaires généralement compris entre 200 et 2000 g/mol. Une masse molaire plus élevée implique une taille moléculaire plus grande, ce qui ralentit significativement la migration vers le milieu environnant, notamment l'eau.

À l'inverse, les molécules de faible poids moléculaire sont davantage sujettes à une migration rapide.

Les composés chimiques détectés dans l'eau en contact avec des matériaux plastiques peuvent être classés en deux grandes catégories. Les substances intentionnellement ajoutées et les substances non intentionnellement ajoutées (NIAS).

I.11.1 Les substances intentionnellement ajoutées

Les il s'agit notamment des plastifiants, stabilisants, antioxydants, colorants ou agents de traitement, incorporés volontairement au cours de la fabrication pour conférer au polymère certaines propriétés spécifiques. Elle comprend :

a - Les monomères

Ce sont les matières de base utilisées dans la synthèse des polymères tels que l'acide téréphtalique, le téréphtalate de diméthyle et l'éthylène glycol. Des traces peuvent être détectées dans la matrice de PET vu que la réaction n'est pas totale. Leurs faibles masses moléculaires facilitent leur migration. Dans certains cas, des monomères seront néoformés par dégradation lors de la mise en œuvre du polymère. Les catalyseurs à base d'antimoine (Sb) sont les plus communément employés pour accélérer la réaction de polycondensation du PET. La présence de traces d'antimoine dans les bouteilles en PET est bien connue et a été largement étudiée [57-59]. En outre, s'il reste de l'humidité lors de la transformation du PET à 280°C, des traces d'acétaldéhyde sont générées et peuvent entraîner des conséquences sur les propriétés organoleptiques de l'eau minérale.

Monteiro et al [60] ont identifié des oligomères, Begley et Hollifield [61] de l'acide phtalique, un trimère cyclique, mais aussi du téréphtalate du bis hydroxyéthyle (BHET). Komolprasert et al [62] ont mis en évidence des composés néoformés volatils comme les acides formiques et acétiques, le 1,3 dioxolane, le 2-méthyl 1,3-dioxolane, l'acétaldéhyde, mais aussi plusieurs oligomères, en particulier des trimères.

b - Les additifs

La matière brute ne pourrait être exploitée sans l'adjonction de certains constituants qui sont les additifs dont le rôle consiste soit à conférer des caractéristiques particulières aux produits finis, soit à permettre la transformation de la matière plastique, soit encore à en abaisser le prix de revient. Depuis leur mise en œuvre et jusqu'à la fin de l'utilisation de l'emballage, les additifs constituent des migrants potentiels de l'emballage, car ils ne sont pas liés chimiquement à la chaîne polymérique et sont source probable de produits néoformés qui ont pour origine essentielle des substances dont le rôle technologique est de réagir au lieu et à la place du matériau polymère [63]. Ils sont principalement divisés en deux catégories : les adjuvants technologiques et les stabilisants.

(i) Adjuvants technologiques : Ils permettent de modifier les propriétés des polymères [64].

Il en existe une grande diversité que l'on peut classer par leur mode d'action [65-66]:

- Les modificateurs de propriétés mécaniques : (charges, renforts, plastifiants, ...).
- Les colorants (colorants et pigments).

- Les additifs de mise en œuvre (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, ...).
- Les modificateurs de propriétés de surface (antistatiques, lubrifiants, ...).

(ii) Les stabilisants sont spécialement destinés à empêcher la dégradation thermique du polymère au cours de la mise en œuvre et à lui conserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation.

Il existe une gamme très variée de produits stabilisants, tant minéraux qu'organiques ; on les associe souvent les uns aux autres pour obtenir des effets synergétiques, c'est-à-dire une plus grande efficacité du mélange par rapport à celle de chacun des constituants.

Leurs teneurs dans la résine sont assez faibles (entre 0,25 et 3 % du poids de la résine suivant les produits), ce qui n'exclut pas les risques au moment de leur incorporation.

On distingue deux catégories :

1- Les absorbeurs d'ultraviolets ont pour fonction de prévenir les réactions de photodégradation des polymères sous l'influence de la lumière, en particulier du rayonnement ultraviolet. Les plus utilisés sont des benzophénones et des benzotriazoles substitués. On emploie aussi des complexes du nickel, du noir de carbone, du dioxyde de titane et de l'oxyde de zinc. Le noir de carbone peut contenir de très faibles quantités d'hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérogènes.

2- Les anti-oxydants sont des stabilisants qui s'opposent généralement à la rupture des liaisons dans les macromolécules sous l'action de l'oxygène et des agents polluants de l'air au cours du vieillissement des matières plastiques. Ce sont généralement :

- Des *amines aromatiques* comme les phénylnaphtylamines : elles sont sensibilisantes et certaines sont cancérogènes ;
- Des *phénols* : phénol, crésols, xylénols corrosifs et toxiques par contact cutané ;
- Des *phosphites organiques* : les composés à longue chaîne alkylée sont moins nocifs que ceux à chaîne courte.

Ces produits n'interviennent, en général, qu'à de très faibles teneurs dans les résines.

I.11.2 Substances non intentionnellement ajoutées

Ce sont les substances involontairement ou non-intentionnellement ajoutées (*NIAS*). Cette catégorie de substances regroupe, selon le règlement (EU) N°10/2011, toutes les impuretés contenues les IAS utilisées, les intermédiaires de réaction formés au cours du processus de production ainsi que les produits de décomposition ou de réaction du polymère et de ces additifs.

Dans la majorité des situations, les NIAS sont difficilement identifiables et quantifiables [67,68]. Ils peuvent être classés sous les quatre catégories suivantes :

- (i) Les impuretés introduites durant le procédé de fabrication des emballages plastiques alimentaires. Dans ce cas, les NIAS sont principalement des résidus de substances (solvants, produits de dégradations, sous-produits de réaction, etc.) générés durant la production des IAS (monomères, additifs, etc.).
- (ii) Les contaminants : dans ce cas, les substances en question ne proviennent pas des IAS mais d'une source extérieure, principalement du procédé de fabrication (contamination croisée, substances issues des joints, tubes, machines utilisées dans le procédé, lubrifiants, produits de nettoyage des machines, etc.) ainsi que du stockage et du transport des matières premières et des produits finis.
- (iii) Les intermédiaires de réaction : la majorité des réactions chimiques utilisées dans la fabrication des substances de départ surtout celles des monomères sont des réactions qui se déroulent en plusieurs étapes. Des intermédiaires de réaction risquent de persister à chaque étape formant des NIAS dans le produit fini.
- (iv) Les produits de dégradation : cette catégorie constitue une grande partie des NIAS et regroupe tous les produits de dégradation du polymère, des IAS ainsi que d'autres NIAS se trouvant dans le matériau. Ils sont générés durant le procédé de transformation suite à une contamination par irradiation, durant le stockage, etc., comme les produits de thermo-oxydation et de photo-oxydation, les oligomères, etc.

I.12 Réglementation sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques

La composition de l'emballage en contact avec la denrée alimentaire est préoccupante dans le monde entier depuis de nombreuses années. Ce qui a entraîné un système de législation et d'applications très complexes. Le principe directeur de base dans la plupart de ces règlements dans les différents pays se compose de deux parties :

- (i) L'emballage ne doit pas mettre en danger le consommateur par la migration des substances issues de sa composition surtout pour les composés déjà identifiés qui ont un effet toxicologique connu.
- (ii) L'emballage ne devrait pas nuire aux propriétés organoleptiques (goût et odeur) des aliments.

Nous allons examiner les principales caractéristiques de la réglementation en Europe, aux Etats Unis et en Algérie.

I.12.1 La législation européenne

Depuis 1976, date à laquelle une directive-cadre a été adoptée fixant les principes généraux de la sécurité des matériaux en contact avec les denrées alimentaires (FCM), des efforts importants d'harmonisation sur les emballages en contact avec les denrées alimentaires ont été entrepris. L'objectif de l'UE est de créer un marché intérieur qui maintient un niveau élevé de protection de la santé. Pour atteindre cet objectif, des mesures ont été prises pour éliminer les obstacles entre les États membres [69].

Le règlement-cadre (CE) 1831/2003 (CE 2003) est la législation communautaire de base sur les emballages en contact avec les denrées alimentaires qui définit les matériaux de contact alimentaire comme tous les articles susceptibles d'être mis en contact avec les aliments, y compris l'emballage, la vaisselle, les couverts, les surfaces de table, les zones de préparation. Il prévoit deux exceptions pour les matériaux actifs et intelligents et pour les matériaux destinés à être consommés avec la nourriture (comme l'écorce de fromage).

En vertu de ces exceptions, le règlement 1831/2003 établit trois conditions pour garantir des aliments sûrs et de qualité :

- L'emballage ne doit pas transférer ses composants dans les aliments en quantités susceptibles de mettre en danger la santé humaine
- L'emballage ne doit pas modifier la composition de l'aliment d'une manière inacceptable
- L'emballage ne doit pas détériorer le goût, l'odeur ou la texture de la nourriture.

Ces exigences constituent le principe d'inertie pour un emballage en contact alimentaire. Comme on le remarque, la première exigence ne concerne que la migration et la salubrité des aliments.

Les deux autres sont liées non seulement à la migration, mais aussi à la sorption et à la qualité des aliments. Vu leur importance particulière, les emballages en plastiques ont été les premiers matériaux à être couverts par l'harmonisation communautaire.

Le règlement (EU) N°10/2011 a été publié le 15/01/2011 et est entré en vigueur le 01/05/2011.

Le tableau I.4 montre les textes des précédentes législations : maintenues, révisées ou abrogées et cela afin d'harmoniser de la réglementation européenne vis-à-vis des emballages plastiques.

Tableau 1.4 : Textes de la précédente législation et leur situation.

Référence	Champ d'application	Statut	Date
Directive n°82/711/CEE	Règle de contrôle de conformité	Maintenu	-
Directive n°85/572/CEE	Tableau des familles d'aliments	Révisé	01/05/2011
Directive n°80/766/CE	Méthode d'analyse CVM (Matériau)	Abrogé	01/05/2011
Directive n°81/342/CE	Méthode d'analyse CVM (Migration)	Abrogé	01/05/2011
Directive n°2002/72/CE	Matières plastiques (exigences)	Abrogé	01/05/2011

Ce règlement touche quatre catégories :

1- La liste positive

La liste positive comprend toutes les substances autorisées à être ajoutées volontairement dans la fabrication des emballages plastiques :

- a) Les monomères et autres substances de départ ;
- b) Les additifs, à l'exclusion des colorants ;
- c) Les auxiliaires de production de polymères, à l'exclusion des solvants ;
- d) Les macromolécules obtenues par fermentation microbienne.

2- La limite de migration globale LMG

Les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent céder leurs constituants aux simulants de denrées alimentaires en des quantités dépassant 10 milligrammes de constituants totaux par dm^2 de surface destinée à entrer en contact avec des denrées alimentaires (mg/dm^2).

3- La limite de migration spécifique (LMS)

Les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent céder leurs constituants aux denrées alimentaires en des quantités dépassant les limites de migration spécifiques (LMS) établies dans la liste positive. Ces limites de migration spécifiques sont exprimées en mg de substance par kg de denrée alimentaire (mg/kg). Une limite de migration spécifique générique de $60 \text{ mg}/\text{kg}$ s'applique aux substances pour lesquelles aucune limite de migration spécifique ou autre restriction n'est prévue.

4- Déclaration écrite de conformité

La déclaration écrite permet de démontrer la conformité des emballages plastiques destinés au contact alimentaire et d'identifier facilement les matériaux, objets, produits issus de stades intermédiaires de leur fabrication ou substances pour lesquelles elle est établie. De même, le respect du niveau de migration des substances soumises à des LMS ainsi que la LMG doit être contrôlé.

Pour cette dernière le règlement précise toutes les dispositions de base nécessaires à la réalisation des essais de migration spécifique et globale tels que : les préparations des échantillons, les exigences des méthodes d'analyses, les conditions d'essai (durées et températures de contact), les milieux simulants qui seront exposés dans le chapitre suivant.

La déclaration écrite de conformité est renouvelée lorsque des modifications substantielles de la composition ou de la production induisent des changements concernant la migration à partir des matériaux ou objets ou lorsque de nouvelles données scientifiques sont disponibles.

I.12.2 La législation Aux Etats-Unis

La structure de la réglementation des matériaux d'emballage alimentaire est beaucoup plus complexe. Les règlements englobent à la fois les résines polymères basiques utilisées dans les emballages alimentaires et les adjuvants, qui sont ajoutés au polymère lors de la fabrication du paquet alimentaire final [70].

Les règlements contiennent souvent des spécifications pour la résine telles que la teneur résiduelle en monomères. Parfois, les limites sont appliquées à une migration spécifique. Les conditions de temps / température / solvant pour le test d'extraction à court terme utilisé pour tester la conformité sont également énoncées dans la réglementation (US FDA, 1995).

Sur la base de ces règlements, l'approbation préliminaire de la FDA est actuellement requise pour les matériaux d'emballage alimentaire à utiliser aux États-Unis [71,72].

L'esprit des recommandations nord-américaines est très semblable à celui de la réglementation européenne. La réglementation nord-américaine privilégie toutefois des autorisations de mise sur le marché pour une application donnée, incluant une molécule et/ou un p-FCM et/ou une utilisation particulière, plutôt que pour tous les usages d'une molécule. Le concept de liste positive ou négative n'existe pas. Les demandes de mise sur le marché (*food contact substance notifications : FCN*) pour un additif ou un matériau d'emballage s'appuient sur une évaluation de la migration dans l'aliment. Cette évaluation peut être obtenue à partir d'essais ou de calculs. Le résultat est utilisé pour surestimer l'exposition probable du consommateur au regard de l'usage identifié de la substance et/ou du p-FCM. L'exposition est calculée en tenant compte de la représentativité du p-FCM au contact considéré [73].

I.12.3 Législation En Algérie

L'Institut Algérien de Normalisation (IANOR) figure parmi les autorités réglementaires chargées de traiter le sujet des emballages plastiques en contact alimentaire. Plusieurs normes en relation avec les emballages sont regroupées dans son catalogue et parmi elle on trouve :

- Décret exécutif n°91-104 du 19 janvier 1991 relatif aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux.
- Décret exécutif n°04-210 du 10 Joumada Ethania 1425 définissant les modalités de détermination des caractéristiques techniques des emballages destinés à contenir directement des produits alimentaires ou des objets destinés à être manipulés par les enfants.

I.13 Méthodes d'analyse des migrants potentiels

L'aptitude au contact alimentaire se démontre grâce à des données chiffrées, résultats d'analyses, ou d'estimations. En vue d'identifier et/ou quantifier les migrants potentiels et voir la conformité de l'emballage, 4 approches doivent être vérifiées présentées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Approche d'aptitude au contact alimentaire.

Données d'entrée	Actions	Données de sortie/Réactions
Nature du matériau	Vérification de la nature du matériau/composition (FTIR, , ICP/MS, CPG , HPLC)	Identification Teneur élémentaire (%) Quantification (% , ppm,...) A comparer aux exigences réglementaires.
Migration globale	Choix de simulant Choix des modalités de contact : Durée et température	Résultats en mg/kg ou mg/dm ² A comparer aux exigences réglementaires.
Migrations spécifiques	Choix de simulant Choix des modalités de contact Durée et température Limites de détection FTIR, ICP/OES, HPLC, ...	Identification et quantification des éléments et molécules soumises à restrictions : Résultats en mg/kg ou mg/dm ² A comparer aux exigences réglementaires
Inertie organoleptique	Choix des modalités de contact, durée, température.	Absence de modifications organoleptiques

I.13.1 Méthodes d'analyse de la nature de l'emballage

Cette approche permettrait de vérifier la nature du matériau ainsi que sa composition par les différentes méthodes d'analyses (FTIR, ICP/MS, CPG, HPLC, RX) . Le choix de l'analyse est choisi en fonction de la nature du matériau et du critère à mesurer. Les résultats de l'analyse nous permettent d'identifier et de quantifier les migrants afin de les comparer aux exigences réglementaires, d'une part, et d'autre part, ces résultats nous permettent d'effectuer une modélisation pour la prédiction de la migration évitant ainsi les étapes complexes des tests de migration.

I.13.2 Méthode d'analyse test de migration

Pour déterminer l'étendue du transfert de produits chimiques des emballages en contact alimentaire dans les aliments, le Règlement N° 10/2011 de l'union européen prévoit que les migrants ne doivent pas être mesurés dans les denrées alimentaires réelles, mais dans des simulants alimentaires.

Ce n'est que pour les matériaux et les articles qui sont déjà en contact avec les aliments que les essais de conformité doivent être effectués dans les aliments eux-mêmes.

Lorsque les emballages ne sont pas en contact avec les aliments, la vérification de la conformité doit être effectuée dans les simulants alimentaires. Ces derniers sont utilisés comme substituts pour les aliments en raison de la simplification de l'analyse chimique. Ils varient en fonction de leurs propriétés chimiques, ce qui conduit à plusieurs types d'aliments particuliers : hydrophiles (à base d'eau), lipophiles (aliments gras) ou amphiphiles (aliments à la fois aqueux et gras). Pour les aliments gras, l'huile végétale est le simulateur d'alimentation prescrit, alors que les simulants 10% d'éthanol ou 3% d'acide acétique dans l'eau doivent être appliqués pour les aliments à base d'eau et les boissons.

Les tests sont effectués en mettant le matériau en contact avec le simulant approprié. Les conditions de test comme le temps et la température sont sélectionnées en tenant compte de l'utilisation finale de l'objet, en respectant le principe du pire des cas et en sélectionnant la température la plus élevée possible et la durée la plus longue, compte tenu de la pire utilisation finale raisonnablement prévisible (tableau I.6).

Tableau 1.6 : Différents simulants utilisés lors des déterminations de migrants globales.

Simulants de denrées alimentaires	Abréviations
Éthanol à 10% (v/v)	Simulant A
Acide acétique à 3% (m/v)	Simulant B
Éthanol à 20% (v/v)	Simulant C
Éthanol à 50% (v/v)	Simulant D ₁
Oxyde de poly(2,6-diphénylène)	Simulant E

-
- Toute huile végétale présentant une répartition des acides gras comme définie dans le règlement (UE) n°10/2011

- Migration spécifique

Le tableau 1 de l'annexe I du règlement européen donne les produits chimiques autorisés qui peuvent être utilisés dans la production d'objets destinés à être en contact avec des denrées alimentaires.

Il énumère également la façon dont le produit chimique est autorisé à être utilisé, par exemple en tant qu'additif ou unité monomère. Cependant, pour beaucoup de ces produits chimiques, il existe des limites pour les quantités qui peuvent être rejetées dans les aliments (LMS). Les limites de migration spécifique, sont fixées sur la base d'une évaluation toxicologique et sont définies en fonction de l'apport journalier acceptable (pour les substances autorisées) ou de la consommation journalière tolérable (pour les contaminants) établie par le Comité scientifique de l'alimentation. La limite est fixée en supposant que chaque jour pendant la vie d'un individu, une personne pesant 60 kg mange 1 kg d'aliments emballés dans des matières plastiques contenant la substance dans la quantité maximale autorisée. Dans le cas substances pour lesquelles aucune LMS ou autres restrictions ne sont prévues à l'annexe I du Règlement, une limite SML générique de 60 mg/kg s'applique. Des tests de migration spécifiques sont effectués selon les conditions décrites précédemment pour évaluer la migration pour les substances individuelles autorisées (et non autorisées). Si le matériel ou l'article est destiné à se mettre en contact répété avec des aliments (tels que les bouteilles pour les liquides), le (s) test (s) de migration doit (vent) être effectué (s) trois fois sur un seul échantillon en utilisant une autre portion de simulant alimentaire à chaque occasion. Sa conformité doit être vérifiée en fonction du niveau de migration trouvé dans le troisième test. Cependant, lorsque la limite de migration spécifique est définie comme non détectable (en pratique, la détection $<10 \mu\text{g/kg}$) et pour les substances non répertoriées derrière une barrière fonctionnelle en plastique, ces limites doivent déjà être respectées lors du premier test de migration (Union européenne 2011b).

- Migration globale

La limite de migration globale (LMG) est la quantité maximale autorisée de substances non volatiles qui peuvent être rejetées dans les aliments. Ceci est déterminé en exposant un produit à un simulateur (aqueux) pendant une durée spécifiée, après quoi le résidu extrait est séché ($105-110^{\circ}\text{C}$) et pesé.

Lorsque l'huile végétale doit être utilisée comme simulant, la migration globale dans l'huile est déterminée comme la perte dans la masse des spécimens après le contact avec le simulant. Il existe deux exigences pour la limite de migration globale:

- Plus de 10 mg de constituants totaux peuvent être libérés par dm^2 de surface de contact alimentaire (mg / dm^2).

- Dans les cas où l'article est destiné à être mis en contact avec des aliments pour nourrissons et jeunes enfants, la migration globale ne peut dépasser plus de 60 mg du total des constituants libérés par kilogramme de simulant alimentaire (mg / kg).

I.13.3 Méthodes d'analyse d'inertie organoleptique

Parallèlement aux tests précédents, un test organoleptique est effectué sur le contenu tel qu'une analyse sensorielle avec le test triangulaire qui consiste à réaliser des tests de proximité du nez destiné à évaluer des différences entre solutions aromatisées ayant été en contact avec l'emballage et la solution témoin restée uniquement au contact avec du verre. L'utilisation est faite pour évaluer l'impact organoleptique du marinage.

I.14 Risques liés à l'antimoine

Il est généralement admis que les composés d'antimoine trivalent sont plus toxiques que les formes pentavalentes et un petit nombre de résultats suggèrent que les composés organo-antimoniques sont moins toxiques que les formes inorganiques [74]. Toutes ces informations soulignent l'importance d'identifier et de quantifier les formes chimiques de l'antimoine pour fournir des informations complètes sur sa toxicité et sa pertinence environnementale.

Il est aussi admis que l'antimoine est un élément toxique et ses propriétés dépendent fortement de sa forme chimique et de son état d'oxydation. Les deux formes courantes de Sb présentes dans les eaux naturelles sont l'antimoine trivalent (Sb^{3+}) ou l'antimoine pentavalent (Sb^{5+}). Le Sb élémentaire est plus toxique que ses sels et les composés trivalents génèrent généralement une toxicité aiguë 10 fois plus élevée que les espèces pentavalentes de Sb [75]. En outre, Sb^{3+} montre une affinité élevée pour les globules rouges et les groupes sulfhydryles des constituants cellulaires, tandis que les globules rouges sont presque imperméables au Sb (V) [76]. Le Centre international de recherche sur le cancer (IARC) a attribué le trioxyde d'antimoine au groupe de substances soupçonnées d'être cancérogènes pour l'homme [77].

Toutes ces informations soulignent l'importance d'identifier et de quantifier les formes chimiques de l'antimoine pour fournir des informations complètes sur sa toxicité et sa pertinence environnementale.

I.15 Détection de l'antimoine

Les techniques les plus courantes pour déterminer les concentrations totales d'antimoine comprennent la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-OES/MS), la spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GFAAS) et génération d'hydruure (HG) couplée à un détecteur spécifique à un élément, comme la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) ou la spectrométrie de fluorescence atomique (AFS) [78].

Cependant, la réalité est que de nombreux systèmes d'eau naturelle contiennent des concentrations d'antimoine proches de la limite de détection de ces techniques ($> 1 \mu\text{g} / \text{L}$ pour AAS et 0,8 pour AFS, $0,02 \mu\text{g} / \text{L}$ pour ICP- OES/MS). Shotyk et al [79] a montré que l'utilisation de la spectrométrie de masse à champ de plasma à couplage inductif (ICP-SMS) et de méthodes de laboratoire propres sont nécessaires pour déterminer l'antimoine non seulement dans la neige et la glace polaires, mais aussi dans les eaux souterraines vierges. De plus, à des concentrations extrêmement faibles ($< 0,1 \mu\text{g} / \text{L}$), non seulement la limite de détection de l'instrument analytique est un défi, mais la contamination pendant la collecte, le traitement et l'analyse des échantillons est également une préoccupation sérieuse. Il est également important de mentionner que la matrice d'échantillon peut interférer avec le signal ou provoquer un décalage de pic, en particulier lors de la détermination de Sb dans des matrices organiques complexes [80-83].

La spécification de l'antimoine est également un sujet difficile depuis de nombreuses années. Cependant, plusieurs méthodes fiables ont été établies en utilisant la LC-MS comme plateforme [84-88].

L'importance de la détermination de l'antimoine (Sb) réside dans le fait qu'il est classé comme polluant prioritaire par l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (USEPA). Cet élément est strictement réglementé en tant que contaminant de l'eau potable. À titre d'exemple, la USEPA, le ministère de l'Environnement de l'Ontario ainsi que Santé Canada imposent une limite maximale de concentration fixée à 6 microgrammes par litre ($6 \mu\text{g}/\text{L}$) dans l'eau potable municipale.

Le ministère fédéral allemand de l'environnement ($5 \mu\text{g} / \text{L}$), l'Union européenne ($5 \mu\text{g} / \text{L}$), le ministère japonais de la Santé, du Travail et du Bien-être ($2 \mu\text{g}/\text{L}$) et l'Organisation mondiale de la Santé ($20 \mu\text{g} / \text{L}$) ont également des normes d'eau potable pour l'antimoine. En Algérie l'Arrêté interministériel du 22 janvier 2006 fixe la quantité de l'antimoine autorisé dans l'eau potable à $5 \mu\text{g} / \text{L}$.

Le IARC n'a pas classé l'antimoine comme cancérogène pour l'homme dans l'eau en raison du manque d'études. Cependant, des recherches limitées montrent que le Sb a une toxicité similaire à l'As, un cancérogène éprouvé [89].

I.16 Migration de l'antimoine dans les eaux embouteillées

Le processus le plus courant pour la fabrication de PET dans le monde implique la polycondensation de diméthyl téréphtalate et éthylène glycol, avec trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) comme catalyseur [12].

L'utilisation de ce catalyseur peut entraîner une teneur en résidu d'antimoine dans le PET. Plusieurs études ont montré l'existence d'antimoine dans des emballages en plastique dont le contenu varie entre 100 et 390 mg kg⁻¹ [90,91].

De l'antimoine a été trouvé en excès dans du PET et dans l'eau embouteillée après exposition à différentes conditions de température et durées de stockage. Ces paramètres influent sur l'augmentation de la teneur en Sb dans certaines eaux minérales. De plus, cette quantité d'antimoine détectée est due à la migration de l'antimoine du récipient en PET dans l'eau pendant temps de stockage.

Les résultats de Shotyk et al. [92] ont montré que l'eau minérale contenant 3,8 ng / L d'antimoine avant l'embouteillage, contenait 359 et 626 ng / L après 3 mois de stockage à température ambiante dans des bouteilles en PET. Cependant, plus la teneur initiale en Sb est élevée dans les emballages plastiques, plus la migration est élevée.

Les études sur la migration de l'antimoine de l'emballage plastique vers les denrées alimentaires est l'un des plus importants axes de recherche dans le domaine de la sécurité alimentaire. Au cours des dernières années, un certain nombre d'études ont examiné les facteurs qui affectent la migration de l'antimoine des bouteilles en PET. En Espagne, Payán et al. [92] ont montré que la teneur moyenne en Sb a été de $0,332 \pm 0,015$ µg / L pour l'eau en bouteille stockée pour 6 mois et que la teneur en Sb dans l'eau augmentait avec le temps et la température.

Les niveaux de Sb ont commencé à dépasser les limites européennes lorsque les échantillons ont été conservés à 60°C pendant 2 semaines. Au Mexique, Chapa-Martínez et al. [93] ont étudié l'influence des paramètres (pH, température et temps de stockage) sur la migration de Sb. L'étude a montré que la température à l'effet significatif le plus élevé.

En Allemagne, Shoty et Krachler [94] ont enquêté sur l'effet du stockage à température ambiante et ils ont constaté que la quantité d'antimoine qui a migré est supérieure de 51% après 6 mois de stockage. Aux Emirats Arabes Unis, Mortula et Aqeel [95] ont conclu que l'augmentation de la température augmente la migration de l'antimoine. D'autres études ont lié la migration de l'antimoine à d'autres éléments chimiques.

Yunlong [96] s'est intéressé à la corrélation entre l'arsenic et l'antimoine dans les échantillons d'eau avec une large gamme de contenu d'arsenic et d'antimoine. Les résultats ont montré l'absence de corrélation. Fan et al. [97] ont enquêté sur l'effet de la température et du temps de stockage sur la libération de l'antimoine et du bisphénol A (BPA) de 16 marques de Bouteilles d'eau potable en PET en Chine.

À notre connaissance, il n'existe pas de documents scientifiques traitant spécifiquement du phénomène de migration des constituants plastiques vers les eaux embouteillées, notamment de l'antimoine, et de son influence sur la qualité, en tenant compte de paramètres tels que la température, la contenance et la durée de stockage. De plus, l'Algérie, en raison de son vaste territoire, présente une grande diversité climatique entre le nord et le sud (Sahara). Cela souligne l'importance d'acquérir des données expérimentales adaptées à ces conditions spécifiques et de partager nos résultats sur cette problématique avec les différents acteurs : autorités, consommateurs et communauté scientifique.

I.17 Vieillessement naturel des matières plastiques

Les matières plastiques possèdent une bonne résistance au vieillissement, mais généralement avec une limite dans le temps et dans l'environnement où elles sont exposées. L'inconvénient majeur des matières plastiques reste leur forte sensibilité aux conditions atmosphériques qui conduisent à la dégradation et la modification des chaînes macromoléculaires ou des interfaces dans les composites sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène. L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par l'absorption d'énergie radiative du soleil conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telle que, la rupture des chaînes, la peroxydation et la réticulation [98].

En fait, on distingue deux processus de vieillissement [99] :

- Le vieillissement chimique qui entraîne des modifications de la structure macromoléculaire et les propriétés mécaniques du polymère.
- Le vieillissement physique qui modifie la configuration spatiale du réseau macromoléculaire ou la composition du matériau polymère.

Ces changements conduisent à des effets indésirables dans les propriétés tels que : la coloration, la fissuration de la surface, la diminution de Tg, le changement dans la résistance et l'allongement à la rupture, etc...qui réduisent fortement la durée de vie de ces matériaux.

Le rayonnement solaire et, plus particulièrement les rayonnements ultra-violets (UV), est le principal facteur à l'origine de la dégradation des polymères en milieu naturel **[100,101]**.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentaux

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentaux

II.1 Introduction

Ce chapitre est dédié aux matériaux et techniques expérimentaux utilisés pour mettre en évidence le phénomène de transfert de matières entre l'emballage alimentaire et son contenant. Il débute par une présentation des différentes méthodes de caractérisation physique du PET ainsi que l'analyse physicochimique de l'eau embouteillée avant et après un test de vieillissement naturel. Par la suite, nous nous focaliserons sur les essais d'évaluation des emballages plastiques/simulant par migration globale afin de vérifier la conformité de l'emballage aux différentes directives législatives. Parallèlement, nous avons réalisé des essais de migration spécifique de l'antimoine à différentes températures, durées et contenances des bouteilles, afin d'établir la cinétique de migration de l'antimoine et de déterminer les paramètres de transport. Pour conclure cette étude, nous avons tenté d'identifier des migrants potentiels en utilisant la technique d'extraction liquide liquide suivie d'une analyse CG/SM

II.2 Matériaux

II.2.1 Emballages plastiques

Dans notre étude, les échantillons de polymères utilisés sont issus du polyéthylène téréphtalate (PET) sous ses différentes formes. Le tableau II.1 regroupe tous les types d'emballages utilisés dans le cadre de cette thèse. Les préformes proviennent de chez la société SGT Algérie, tandis que les bouteilles commerciales proviennent de différentes marques opérant sur le marché algérien.

Tableau II.1 : Différents types d’emballages PET utilisés.

Polymère	Nature de l'échantillon	Spécification	Origine
PET	Préforme	Pour injection bouteille	Algérie
	Bouteilles vierge 200 cL	Pour différents tests de caractérisation, migration globale	Unité de soufflage/Algérie
	Bouteilles vierges 150cL	Pour différents tests de caractérisation, migration globale et migration spécifique	Unité de soufflage/Algérie
	Bouteilles vierges 33 cL	Pour différents tests de caractérisation, migration globale et migration spécifique	Unité de soufflage/Algérie
	Bouteilles 200 cL après utilisation	Pour différents tests de vieillissement	Commerce
	Bouteilles 150 cL après utilisation	Pour différents tests de vieillissement	Commerce
	Bouteilles 33cL après utilisation	Pour différents test de vieillissement	Commerce
	Bouteilles 150 cL pleines	Pour test de migration spécifique	Producteurs et commerce

II.2.2 Eau minérale

L'eau minérale utilisée pour les tests de vieillissement avec l'emballage plastique provient d'une usine d'embouteillage située au sud de l'Algérie, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'eau minérale utilisée.

Détermination	Valeur paramètres sur l'étiquette	Valeur réel	Méthodes d'analyse
pH	7,30	7,66	Potentiométrie
Dureté total (TH)	-	35,6°F	Titrimétrie
Chlorure (Cl)		106,38 mg/l	Titrimétrie
Nitrate	Trace	4,97 mg/l	Spectrophotométrie
Fer	Trace	0,05 mg/l	Spectrophotométrie
Magnésium	30	22,35 mg/l	Titrimétrie
Calcium	35	34,40 mg/l	Titrimétrie
Résidus Secs à 180°C	-	150 mg/l	-
Sodium	36	22,72 mg/l	Spectrophotométrie
Potassium	0,5	1,27 mg/l	Spectrophotométrie
Sulfate	32	86 mg/l	Spectrophotométrie

Pour la détermination de la migration spécifique, les échantillons d'eau minérale embouteillée dans du PET ont été achetés dans des supermarchés ou récupérés auprès des fabricants dans différentes régions géographiques de l'Algérie (figure II.1). Dans chaque région trois marques sont représentées aléatoirement.

Les dates de fabrication des bouteilles collectées ne dépassent pas une dizaine de jours après embouteillage. Le volume du contenant choisi était de 33 cL et 150 cL.

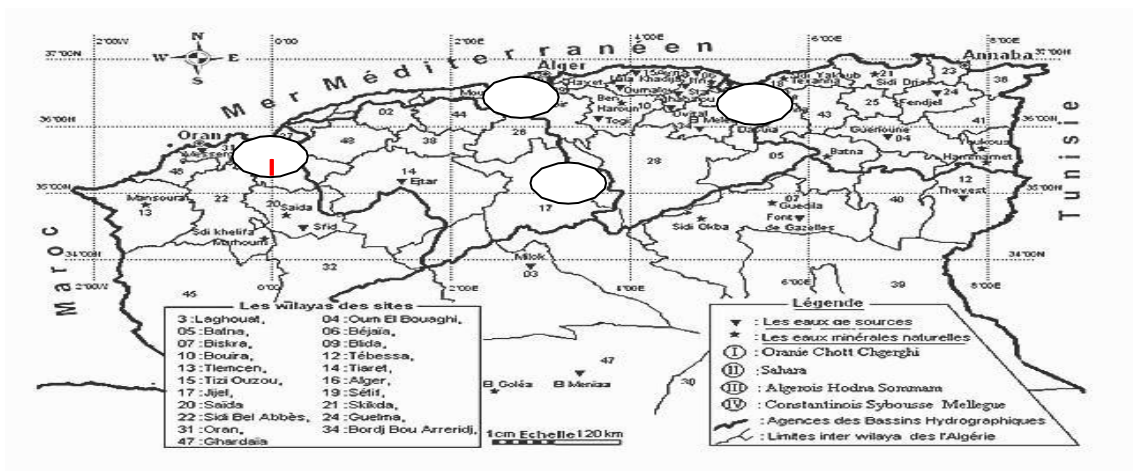


Figure II.1 : Répartition des sites des eaux minérales naturelles collectées [102].

II.2.3 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans le cadre des travaux de la thèse sont :

- Le dichlorométhane (DCM), Carlo Erba (France), pour Extraction liquide- liquide, pureté > 99,9%.
- L'éthanol, pour test de migration globale, pureté > 99,9%.
- Le sulfate de sodium pour séchage phase organique extraction liquide-liquide.

II.2.4 Appareillages

Les appareils utilisés pour la réalisation de notre étude sont :

- Spectrophotomètre infra rouge à transformée de fourrier
- Calorimètre différentielle à balayage
- Analyse thermogravimétrique
- Chromatographe en phase gazeuse
- Spectrophotomètre de masse
- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- Spectrophotomètre UV-Visible
- Spectrophotomètre à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB
- Diffraction des rayons X (DRX)
- Spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)
- Spectrométrie d'absorption atomique avec four en graphite à haute tension (HVGAAS)
- Balance analytique à affichage digital (précision : 0,0001 g)
- Etuve Memmert

II.3 Méthodes de caractérisation physique du PET

Dans ce chapitre, nous décrirons les techniques de caractérisation physiques qui ont été employées afin d'analyser l'état structural du PET et déterminer ses caractéristiques.

II.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) se distingue comme une méthode analytique en raison de sa capacité à détecter différents groupes chimiques et à fournir des informations sur la structure du polymère. Ainsi, Cava et al. [103, 104] ont réussi à utiliser la FTIR pour déterminer la diffusivité de la sorption des composés aromatiques.

L'obtention du spectre a été réalisée avec un appareil FTIR type Alpha Bruker dans les conditions suivantes :

- Résolution spectrale : 2 cm^{-1} .
- Nombre de mesure : 32 scans
- Domaine d'analyse : $4000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$

La préparation du matériau consiste en un polissage mécanique d'un fragment prélevé dans la partie étirée de la bouteille en PET jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de quelques micromètres.

II.3.2 Analyse thermique du PET

Les propriétés thermiques du PET sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG). Ces techniques nous ont permis de comparer les différents matériaux avec lesquels nous avons travaillé, en évaluant des paramètres tels que la cristallinité, la transition vitreuse et l'orientation.

A. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet de détecter les effets thermiques (endothermique ou exothermique) qui se produisent lors du chauffage ou du refroidissement de l'échantillon. Elle permet de déterminer la quantité d'énergie dont le polymère a besoin pour que sa température soit identique à celle d'une référence considérée comme inerte dans un intervalle de température déterminé.

Lors d'une analyse calorimétrique, le thermogramme enregistré correspond à la variation de dH/dT , c'est-à-dire à la variation de chaleur spécifique (C_p) avec la température. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle "intégrale" permet d'assurer une montée linéaire de la température de référence (T_r) et de l'échantillon (T_e) en fonction du temps. La boucle différentielle permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant, la température T_e soit égale à la température T_r en compensant les effets endothermiques et exothermiques mis en jeu lors des transitions de phases.

La compensation de puissance calorifique dQ/dT est mesurée en fonction de la température T [105].

Des fragments de bouteilles en PET sont mis dans des capsules en aluminium puis dans le four. Une capsule en aluminium est utilisée comme référence, la différence de température entre les deux échantillons (PET et aluminium) étant enregistrée.

Les mesures de DSC des échantillons de PET sont effectuées avec un appareil SDT Q600 TA instrument avec les conditions analytiques suivantes :

- Cycle thermique : 50 – 450 °C
- Vitesse de chauffe : 10°C/min
- Creuset utilisé : alumine
- Débit de gaz : N₂ à 100 mL/ min

La température de transition vitreuse (T_g) est enregistrée au point d'inflexion à l'endroit où la courbe marque un premier saut dans la puissance calorifique.

Le taux de cristallinité (χ_c) initial est calculé selon l'équation II-1, où ΔH_f et l'enthalpie de fusion du polymère étudié et ΔH_f^0 correspond à l'enthalpie de fusion idéale du PET, fixée à 100J/g [106].

$$\chi_c = \frac{(\Delta H_f)}{\Delta H_f^0} \quad (\text{II-1})$$

B. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure les variations de masse d'un matériau en fonction de la température (ou du temps), dans une atmosphère contrôlée. Elle est principalement utilisée pour évaluer la stabilité thermique, déterminer la fraction de charge dans les polymères, quantifier l'humidité et les solvants résiduels, ainsi qu'identifier la composition des constituants d'un composé.

Une analyse ATG est effectuée en augmentant progressivement la température d'un échantillon dans un four, son poids est mesuré sur une balance analytique qui reste à l'extérieur du four. Le poids de l'échantillon est tracé en fonction de la température ou du temps pour illustrer les transitions thermiques dans le matériau - telles que la perte de solvant ou les plastifiants dans les polymères.

Les mêmes types d'échantillons de PET que précédemment sont utilisés. Ils sont maintenus entre un mors fixe et un mors mobile couplé à un capteur de déplacement sur un SDT Q600 de TA Instruments.

L'échantillon est chauffé de 50 à 450°C à une vitesse de 10°C/min. Ce chauffage lent permet d'éviter les gradients de température dans l'épaisseur de l'échantillon et les différences entre les échantillons d'épaisseurs différentes. Une force minimale de 0,010 N est appliquée tout au long de l'analyse afin de maintenir l'échantillon sous tension. La longueur de l'échantillon est alors mesurée en fonction de la température.

II.3.3 Microscopie électronique à balayage et spectrométrie à dispersion d'énergie couplée au MEB

La microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy) est une méthode qui donne l'image de la surface d'un échantillon. Le principe est qu'un faisceau d'électrons balaie la surface d'un échantillon, l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Ceux-ci sont captés par un détecteur qui donne un signal. Ces signaux peuvent former des images de l'échantillon détecté.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique de la surface examinée. Elle consiste à analyser les rayons X générés par échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre où apparaissent les pics d'intensité variable caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

Les images MEB ont été obtenues ainsi que le pictogramme avec un appareil de type PHILIPS XL-20 équipé d'une platine Peltier motorisée (-5°C + 55 °C), une caméra infra rouge, un micro injecteur et un micromanipulateur. Avant analyse, une étape de métallisation au carbone est nécessaire pour augmenter la conductivité et permettre d'acquérir les images. Les caractéristiques techniques sont les suivantes : résolution de 1 nm à 15 kV ; faible énergie permettant d'avoir un faisceau quasi monochromatique ; échantillons jusqu'à 50 mm de diamètre.

II.3.4 Diffraction des rayons X

Le faisceau de rayons X, après avoir subi divers traitements, converge vers l'échantillon plat où il est diffracté par les plans cristallographiques formant un angle 2θ avec le faisceau incident où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

La DRX est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance inter réticulaire de la famille de plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II-2})$$

Où :

d_{hkl} (Å) : distance inter réticulaire d'un faisceau

θ (°) : l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (angle de Bragg),

λ (Å) : la longueur d'onde du faisceau incident,

n : ordre de diffraction de Bragg.

L'appareil utilisé est un diffractomètre XPERT PRO, équipé d'une anode en cuivre Cu ($\lambda_{K\alpha1} = 1,54056$ Å) et d'un monochromateur arrière en graphite et piloté par un micro-ordinateur. Les conditions générales d'acquisition correspondent à un intervalle angulaire 2θ allant de 05 à 118° avec un pas d'analyse de 0,016° pour une durée d'acquisition de 8s par pas.

II.4 Test de migration globale

Le test de migration globale est utilisé pour évaluer la masse totale des substances migrantes du matériau d'emballage vers des aliments ou un simulant alimentaire, dans des conditions définies, sans identification des composés migrants. En revanche, le test de migration spécifique a pour objectif de détecter des composés spécifiques et identifiables.

II.4.1 Type de test de migration globale

Les tests de migration peuvent être réalisés de trois manières : par la méthode d'immersion totale, l'utilisation d'une cellule de test de migration, ou la préparation d'une pochette, enfin par remplissage. Selon la forme et les dimensions du matériau ou de l'article à tester, l'une de ces méthodes est sélectionnée.

A. Test par immersion totale

La méthode d'immersion totale est une procédure normalisée utilisée pour évaluer la migration globale de substances à partir de matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

Elle consiste à immerger complètement l'échantillon de matériau dans un simulant alimentaire approprié (figure II.2), de manière à reproduire des conditions de contact intensif. Concrètement, les échantillons peuvent être :

- Soit entiers, lorsqu'ils ont une géométrie simple (par exemple, feuilles planes ou films flexibles),
- Soit découpés en spécimens normalisés de 1 dm², conformément aux normes de migration



Figure II.2 : Test de migration globale par immersion totale.

B. Test par une cellule de migration

Lorsque le test se fait avec une cellule, une seule surface du matériau est en contact avec le simulant. Ceci est particulièrement important pour les matériaux multicouches (figure II.3).



Figure II.3 : Test de migration globale par cellule de migration.

C. Test par remplissage

Pour les articles en forme de conteneur, il est généralement préférable de les tester en remplissant le simulant alimentaire.

Cependant, pour les très grands conteneurs, le remplissage peut ne pas être réalisable, et il est alors préférable de fabriquer des spécimens d'essai plus petits représentant l'article à tester (figure II.4).



Figure II.4 : Test de migration globale par remplissage.

Dans le cas des bouteilles en PET, le choix s'est porté sur la méthode d'immersion totale afin d'obtenir une quantité suffisante de migrants.

II.4.2 Préparation des échantillons en PET

Des échantillons de polymère ont été prélevés dans le corps des bouteilles de différentes contenances (200 cL, 150 cL et 33 cL) (figure II.5) de PET et ont été découpés suivant des morceaux de 1 dm² (100 mm x 10 mm). Chaque morceau est coupé en quatre échantillons d'essai de 25 mm x 10 mm. Le test de migration globale a été effectué en utilisant la méthode d'immersion totale en deux versions : l'ancienne norme européenne EN 1186 – 3 et la nouvelle N°10/2011.

Un perçage de trous dans les éprouvettes est nécessaire pour accrochage sur le support en acier inoxydable AISI 304 résistant à toutes les concentrations d'acide acétique jusqu'à 80°C et parfaitement inerte vis-à-vis de l'éthanol. Les bandes d'échantillons de PET ont été placées dans un récipient en verre résistant à des températures élevés, Pour éviter toute perte de simulant alimentaire par évaporation, les récipients ont été recouvertes d'un papier aluminium, le niveau de liquide de simulateur d'aliment a été marqué à l'extérieur des récipients pour vérification.

Les récipients contenant les échantillons de polymère et les simulateurs d'aliments ont été stockés dans un four thermostaté.

Les simulateurs d'aliments et les conditions des tests sont présentés dans tableau II.3.

Tableau II.3 : Conditions opératoires pour le test de migration globale.

Simulant	Désignation	Temps (h)	Température (°C)	Test standards
A	Ethanol Aqueux 10%	240	40	10/2011
A'	Eau	240	40	
B	Acide Acétique Aqueux 3%	240	40	EN 1186-3 1998
C	Ethanol Aqueux 15%	240	40	
D	Ethanol Aqueux 95%	240	40	

Après l'écoulement du temps du test, le simulant a été soigneusement évaporé sur une plaque chauffante afin de laisser que le résidu solide. Pendant l'évaporation, la température était maintenue à 80°C pour les simulants aqueux afin d'éviter les pertes par ébullition. Quand la plupart des simulants soit évaporés, les plats sont placés dans une étuve réglée maintenue à 105 ± 5 ° C pour une période de 30 ± 5 min afin de compléter l'évaporation et de sécher le résidu, puis refroidis dans un dessiccateur contenant du gel de silice.

Les plats ont été placés à nouveau dans le four pour un chauffage, refroidissement et pesage consécutif répété jusqu'à que les masses ne diffèrent pas de plus de 0,1 mg.

II.4.3 Détermination de la valeur de la migration globale

La valeur de migration globale est calculée selon l'équation suivante :

$$M = 100 \times (m_a - m_b) / S \quad (\text{II-3})$$

Où :

M est la valeur de migration globale dans le simulant alimentaire (mg dm⁻²)

m_a est la masse (g) de résidus de l'échantillon test après évaporation du simulant

m_b est la masse (g) du résidu de simulant blanc

S est la surface (dm²).

II.4.4 Etude de l'effet des différents paramètres sur la migration globale

A partir des résultats de test de migration globale avec les deux normes nous avons exposé l'étude de différents paramètres sur la migration globale.

A. Etude de l'effet du simulant, de la contenance et de la coloration de la bouteille sur la migration globale

Des bouteilles en PET de différentes contenance ont été utilisées pour évaluer l'influence du simulant ainsi que la contenance de la bouteille (l'épaisseur) sur la migration globale selon la norme EN 1186-3 1998. La contenance des bouteilles utilisées était de : 200 cL, 150 cL et 33 cL. Lors de l'évaluation d'autres bouteilles de PET bleu clair de 150 cL ont été testées.

B. Effet de la température sur la migration globale

Des échantillons de bouteilles d'une contenance de 150 cL en PET ont été testés selon la norme EN 1186-3 1998. Les échantillons ont subi une variation de la température allant de 5°C à 70°C, et ce, pour une durée de 240h.

C. Effet de l'exposition solaire

Des bouteilles vides de 150 cL ont été stockées à l'air libre pour une période allant de 15 à 365 jours. Des tests de migration globale ont été effectués après 10, 30, 60, 90, 120 et 365 jours de vieillissement afin de voir l'effet de l'exposition solaire sur les valeurs de la migration globale.

D. Etude de la cinétique de la migration globale

Pour étudier la cinétique de transfert de matière de l'emballage plastique en PET, nous avons réalisé le test de migration globale avec des éprouvettes rectangulaires directement issues des bouteilles de contenance 33, 150 et 200 cL avec l'éthanol aqueux 95% comme simulant. Le contact a été fait pour une période allant de 3 heures jusqu'à 1440 heures à deux températures différentes 40°C et 70°C.

II.4.5 Planification factorielle

Cette section porte sur la planification factorielle de la migration globale, basée sur la prédiction statistique des résultats expérimentaux réalisée à l'aide du logiciel Statgraphics Centurion XVI. Elle consiste à évaluer l'influence de trois paramètres à travers une analyse multivariée, en prenant la migration globale comme variable dépendante, et la température, l'épaisseur et le temps de contact comme variables indépendantes.

Cette méthode, associée à d'autres moyens d'analyse, pourrait permettre de réduire le temps et les coûts liés aux travaux expérimentaux.

A. Plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [107]. Ils donnent la possibilité d'interpréter les résultats expérimentaux avec moins de manipulation sur le plan expérimental ce qui permet un gain en temps et en coût financier.

Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [108].

B. Notion de l'espace expérimental

On s'intéresse à une grandeur, Y (réponse) qui dépend d'un grand nombre de variables, X_1, X_2, \dots, X_n , (facteurs). La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f telle que $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$.

Le traitement des résultats se fait à l'aide de la régression linéaire multiple et l'analyse de variance.

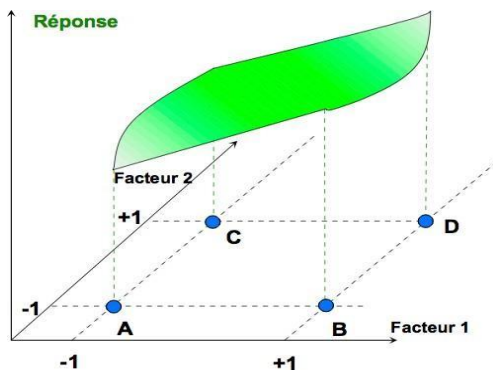


Figure II.5 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.

Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses (figure II.5) [109].

C. Notion de la modélisation mathématique

Le choix se fait pour une fonction mathématique qui prend la forme d'un polynôme de degré plus au moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z \quad (\text{II-4})$$

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- X_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté à priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.
- Les essais de migration globale sont menés selon un plan factoriel complet à 3 paramètres et 2 niveaux.

Le tableau II-4 regroupe les valeurs des niveaux du plan factoriel.

Tableau II.4: Valeurs des niveaux des paramètres du plan factoriel.

Plan		
Paramètres	Min (-1)	Max (+1)
Température (°C)	6 °C	70 °C
Temps de contact (h)	6 h	240 h
Epaisseur (mm)	0,18	0,26

L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Remplacer les variables naturelles par les variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs. Le niveau bas est ainsi codé (- 1) alors que le niveau haut est codé (+ 1). Le tableau II-5 représente le plan d'expérience en utilisant les variables réduites.

Tableau II.5 : Planification des expériences du plan factoriel.

N° Essai	Température (x ₁)	Temps de contact (x ₂)	Epaisseur (x ₃)
01	-1	+1	+1
02	-1	-1	+1
03	+1	+1	-1
04	-1	-1	-1
05	+1	+1	+1
06	+1	-1	+1
07	-1	+1	-1
08	+1	-1	-1

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

$$MG = a_0 + a_1 * x_1 + a_2 * x_2 + a_3 * x_3 + a_{12} * x_1 * x_2 + a_{23} * x_2 * x_3 + a_{123} * x_1 * x_2 * x_3 \quad (II-5)$$

Où les coefficients du polynôme sont à déterminer.

La résolution de ce problème a été effectué à l'aide du logiciel « STATGRAPHICS Centurion ». Les principales, étapes suivies pour la construction et l'analyse des plans d'expériences sont les suivantes :

Étape 1: Définir le plan

Le plan d'expériences est créé en renseignant une suite de boîtes de dialogue dans le logiciel. Dans ces boîtes de dialogue, l'utilisateur définit les facteurs expérimentaux et les réponses, le domaine expérimental, l'ordre de randomisation et l'existence ou non des blocs.

Étape 2 : Effectuer les expériences

Les essais expérimentaux définis à l'étape 1 sont mis en œuvre et les réponses sont saisies dans le tableur du plan d'expériences.

Étape 3 : Analyser les expériences

Les résultats sont présentés dans ce travail sous les formes suivantes [110,111]:

- Tableau analyse de la variance (ANOVA), qui est une méthodologie pour analyser l'effet de facteurs qualitatifs sur une réponse. Une ANOVA décompose la variabilité de la réponse en fonction des différents facteurs. En fonction du type d'analyse, il peut être important de déterminer: les facteurs significatifs qui ont un effet sur la réponse et/ou la part de la variabilité de la réponse qui peut être attribuée à chacun des facteurs.
- Diagrammes de Pareto qui sont utilisés pour visualiser les paramètres significatifs.
- Des représentations graphiques de la variation de la réponse en fonction des niveaux des facteurs. Ces représentations permettent, entre autres, de mettre en évidence l'importance des non-linéarités du modèle.
- Graphiques montrant les valeurs calculées par le modèle en fonction des valeurs observées. Ces graphiques permettent de se rendre compte de la qualité globale du modèle. Ils sont complétés par la valeur du coefficient de corrélation R^2 .

II.5 Test de migration spécifique de l'antimoine

II.5.1 Détermination de l'antimoine dans l'eau minérale

Les conditions de stockage conçues pour l'étude sont comme suit :

- Une conservation au réfrigérateur ($6 \pm 1,2^\circ\text{C}$) ;
- Une conservation à une température ambiante ($25 \pm 1,6^\circ\text{C}$) ;
- Une conservation à une température élevée ($40 \pm 1,1^\circ\text{C}$).

La première partie de l'étude a été effectuée pour un temps de 240 h pour l'ensemble des échantillons aux températures de stockage prédéfinies en déterminant la concentration de l'antimoine dans ces échantillons. En ce qui suit une marque commerciale a été choisie pour effectuer les différents tests afin d'optimiser la migration de l'antimoine et voir les paramètres influençant ce phénomène. La concentration de l'antimoine migré dans l'eau minérale a été mesurée quotidiennement pendant les 10 premiers jours ensuite une fois par mois jusqu'à atteindre la date limite de consommation qui correspond à 365 jours. Les résultats obtenus correspondent à une moyenne arithmétique de trois mesures indépendantes pour chaque échantillon.

La concentration d'antimoine dans l'eau a été déterminée par ICP-OES en suivant la méthode de l'Agence Américaine de la protection de l'environnement (US.EPA) version 200.8 à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer optima 2100 DV. Les conditions opératoires sont reportées dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Les conditions opératoires de l'analyse ICP-OES.

Paramètres	Valeurs
Puissance Incidente RF (kW)	1,5
Débit de Gaz de Plasma (L.mn ⁻¹)	15
Débit Nébuliseur (L.mn ⁻¹)	0.75
Débit de Gaz Auxiliaire (L.mn ⁻¹)	1,2
Nombre de répétabilité	3

II.5.2 Planification factorielle de la migration de l'antimoine dans l'eau minérale

Le choix des domaines d'études définis à l'issu des essais préliminaires sont présentés dans les tableaux II.7 et II.8.

Tableau II.7 : Valeurs des niveaux des paramètres du premier plan.

Paramètres	Min (-1)	Max (+1)
Température (°C)	6	40
Temps de contact (h)	6	240
Epaisseur de la bouteille (mm)	0.16	0.26

Tableau II.8 : Valeurs des niveaux des paramètres du deuxième niveau.

Paramètres	Min (-1)	Max (+1)
Température (°C)	6	40
Temps de contact(h)	6	8640
Epaisseur de la bouteille (mm)	0.16	0.26

Les plans d'expériences sont représentés dans les tableaux II.9 et II.10.

Tableau II.9: Plan d'expériences et résultats expérimentaux du premier plan.

Température (X ₁)	Temps (X ₂)	Epaisseur (X ₃)	Concentration Sb (µg/L)
-1	1	1	0.55
-1	-1	1	0.09
1	1	-1	0.72
-1	-1	-1	0.04
1	1	1	1.10
1	-1	1	0.10
-1	1	-1	0.41
1	-1	-1	0.09
0	0	-1	0.30
0	0	-1	0.32
0	0	-1	0.30

Tableau II.10: Plan d'expériences et résultats expérimentaux du deuxième plan.

Température (X ₁)	Temps (X ₂)	Epaisseur (X ₃)	Concentration Sb (µg g/L)
-1	1	1	2.72
-1	-1	1	0.09
1	1	-1	2.59
-1	-1	-1	0.04
1	1	1	2.97
1	-1	1	0.10
-1	1	-1	2.46
1	-1	-1	0.09
0	0	-1	1.90
0	0	-1	1.92
0	0	-1	1.90

Les trois derniers essais pris sous les conditions suivantes : 25 °C, 123 h, 0,16 mm (épaisseur minimale) pour le premier plan et 25°C, 4323 h, 0,16 mm (épaisseur minimale) pour le deuxième plan, sont des essais répétitifs de validation du modèle.

Toutes les données ont été traitées dans l'ordre de réplication et les valeurs moyennes ont été prises. Les données ont été soumises à une analyse de la variance (ANOVA) à l'aide de Microsoft Excel et de logiciel statgraphics centurion.

II.5.3 Détermination de la concentration en antimoine dans le PET

Un total de 0,50 mg de plastique provenant de bouteilles de 1,5 L a été minéralisé avec 10 ml d'acide nitrique et 4 ml de peroxyde d'hydrogène pendant 24 h à température ambiante, puis chauffé à 130 ° C pendant 1 heure. La solution de plastique minéralisée a ensuite été analysée et la concentration en antimoine a été déterminée par spectrophotomètre d'absorption atomique (HVGAAAS, Shimadzu 7000, Japon).

II.5.4 Évaluation des risques pour la santé humaine liés à l'antimoine

Il est nécessaire d'estimer le risque causé par une exposition prolongée à de faibles niveaux de Sb même si le taux de migration de l'antimoine ne dépasse pas la limite autorisée.

Nous allons établir une équation mathématique pour étudier le risque que peut présenter l'exposition à l'antimoine à tout moment durant la validité de consommation de l'eau en bouteille, en tenant compte de la concentration en Sb, de la valeur du poids corporel et de l'apport moyen recommandé en eau. La détermination de l'absorption journalière chronique (valeur AJC) a été réalisée à l'aide de l'équation de Kavcar et al.[112].

$$AJC = \frac{CME}{PC} \quad (II-6)$$

Où C représente la concentration de Sb dans l'eau (ng / L). CME représente la consommation moyenne d'eau recommandée par jour (L) et PC est le poids corporel (kg).

La concentration en Sb est calculée par le deuxième modèle présenté par l'équation (III-6), avec des valeurs minimales et maximales correspondant aux heures de 6h et 8640 h (la période limite de consommation (365 jours)). La consommation moyenne recommandée est estimée à 2 L d'eau par jour pour les adultes et à 1 L par jour pour les enfants [97]. Le poids corporel est de 72 kg pour un adulte et de 10 kg pour un enfant. Une dose de référence (DR) signifie que l'exposition orale quotidienne à de la population humaine est susceptible de n'entraîner aucun risque appréciable d'effets délétères au cours de la vie.

L'EPA a recommandé que la dose de référence de Sb soit de 400 ng / kg / jour [113]. Les valeurs des niveaux de paramètres sont indiquées dans le tableau II.11.

Tableau II.11 : Valeurs des niveaux des paramètres pour AJC.

Paramètres	Unité	Min (-1)	Max (+1)
Concentration Sb	ng/L	212	2317
CME	L	1	2
PC	kg	10	70

Pendant le traitement mathématique, les niveaux maximum et minimum pour chaque paramètre seront symbolisés par +1 et -1 respectivement (valeurs réduites). Le plan expérimental est donc présenté dans le tableau II.12.

Tableau II.12: Conception expérimentale du plan factoriel et valeurs mesurées pour l'AJC.

Sb Concentration (X ₁)	CME (X ₂)	PC (X ₃)	AJC (ng/kg/jour)	AJC/38% *
-1	-1	1	3.04	7,99
1	1	-1	463.50	1219.74
1	-1	-1	213.75	609.87
-1	1	-1	42.50	111.84
-1	1	1	6.07	15.98
1	-1	1	33.11	87.12
-1	-1	-1	21.25	55.02
1	1	1	66.21	174.25

* La valeur de AJC a été calculée en divisant le AJC de l'équation (II-6) par 38%.

II.5.5 Modélisation de la cinétique de l'antimoine

La modélisation mathématique du transfert de masse entre les emballages alimentaire en plastique et les produits emballés sont d'une grande utilité. Elle permet l'évaluation de la conformité aux réglementations spécifiques des limites de migration, ou pour décrire le changement de concentration le temps, soit dans le polymère, soit dans les aliments.

Dans cette section, nous proposons de modéliser la cinétique de la migration de l'antimoine, présent dans les bouteilles en PET, vers l'eau minérale.

Cette modélisation permettra de mieux comprendre ce phénomène et d'extrapoler des résultats difficiles à obtenir expérimentalement. Nous adopterons les approches suivantes :

- Le migrant est homogène dans la matrice emballage alimentaire avec une concentration initiale C_{p0} , et il n'y a pas de résistance au transfert de matière entre l'emballage plastique et le liquide alimentaire.
- Il n'y a pas d'interaction entre l'emballage plastique et le liquide alimentaire, c'est considéré négligeable (pas de gonflement et pas d'absorption)
- La quantité de migrant dans l'emballage plastique ainsi que dans le liquide alimentaire est constante durant le processus de migration
- Le transfert de matière dans le liquide est très grand comparé à celui dans l'emballage plastique.
- On considère que la concentration dans le liquide ne dépend que du temps et non pas de la distance par rapport à l'interface polymère/eau
- A l'équilibre interfacial, la relation d'équilibre est exprimée par l'équation :

$$K_{P,F} = \frac{C_P}{C_F} \frac{\rho_P}{\rho_F} \quad (\text{II-7})$$

Cette relation est importante car elle intervient dans la résolution de l'équation de diffusion.

- Le transfert de matière a lieu dans la direction x perpendiculaire à la surface de contact.
- Le coefficient de diffusion D_p est supposé constant pour les faibles concentrations.

Conditions initiales :

$$\text{A } t = 0 : \quad -l < x < l \quad C_P = C_{P,0}$$

$$C_{F,0} = 0$$

$$\forall t \geq 0 : \quad x = \pm l \quad C_{P,t} = C_F$$

Conditions aux limites :

$$\text{à } x = 0 \quad \frac{\partial C_P}{\partial x} = 0$$

$$x = \pm l \quad \pm D_p \frac{\partial C_P}{\partial x} = \frac{V_F}{A.K_{P,F}} \frac{\partial C_F}{\partial t}$$

Nous posons :

$$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \frac{V_F}{V_P} = \frac{1}{K_{P,F}} \frac{d_P}{d_F} \quad \text{et} \quad T = \frac{D_P t}{d_P^2}$$

La résolution de l'équation est donnée dans le paragraphe I.10.2

II.6 Etude du vieillissement naturel

Les matières plastiques présentent une grande sensibilité aux conditions atmosphériques, notamment à cause de la dégradation de leurs chaînes macromoléculaires sous l'effet du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène. Cette dégradation est principalement initiée par l'absorption des rayons solaires, en particulier les UV, entraînant des réactions photochimiques comme la rupture de chaînes, la peroxydation ou la réticulation.

Ces altérations provoquent des effets néfastes sur les propriétés des plastiques — tels que la coloration, les fissures, la baisse de la température de transition vitreuse (Tg) et de la résistance mécanique réduisant ainsi leur durabilité [99].

Cette partie est consacrée au suivi de l'évolution des propriétés de la bouteille en PET à différentes contenances après 15 jours de la date de fabrication et 365 jours de vieillissement naturel.

II.6.1 Effet du vieillissement naturel sur la morphologie du PET

Une caractérisation physique du PET à l'état initial a été faite, nous allons suivre son évolution au cours du vieillissement naturel. Il s'agit d'identifier s'il y a eu un changement dans la composition par différentes méthodes.

II.6.2 Effet du vieillissement sur les propriétés de l'eau

Des analyses microbiologiques et physicochimiques ont été effectuées sur l'eau minérale au début ainsi qu'au cours de son stockage afin d'évaluer d'éventuels changements.

- a- Analyse microbiologique :** l'analyse microbiologique permet de vérifier l'absence de la flore pathogène et la flore des indices technologiques ainsi que la présence en nombre limité de microorganismes.

a - 1 Recherche et dénombrement de la flore aérobie mésophile totale (F.A.M.T).

C'est l'ensemble de micro-organisme (bactérie, levures et moisissures) capables de se multiplier à des températures optimales de croissance comprises entre 20 et 45°C sur milieu non sélectif [110]. Cette flore est un bon indicateur de la qualité générale et de la stabilité des produits ainsi que de la qualité de propreté des installations [115].

Des échantillons sont préparés avec deux dilutions différentes 10^{-1} et 10^{-2} et incubés selon les normes AFNOR T90-401 et T90-402.

a - 2 Recherche et dénombrement des levures et moisissures.

Les levures et moisissures sont des champignons, eucaryotes ou multicellulaires. Les levures sont des micro-organismes hétérotrophes aérobies, acidophiles et mésophiles se multipliant à des pH comprises entre 3 et 7,2 et à des températures optimales variant entre 25 et 28°C.

Les moisissures sont des micro-organismes non photosynthétiques et immobiles, aérobies, en général acidophiles (pH de développement compris entre 3 et 7) et mésophiles (température optimale entre 20-30°C) [116]. Un échantillon à analyser estensemencé à la surface sélective du milieu OGA puis incubé à 20-25°C pendant 72h afin de faire une lecture pour identification.

b - Analyse physicochimique.

Le contrôle physicochimique à pour objectif de s'assurer de la qualité organoleptique et nutritionnelle du produit fini, ainsi que sa conformité aux normes. Les paramètres contrôlés sont d'ordre *organoleptiques* (couleur, odeur et saveur) *physiques* (pH, conductivité et turbidité) et *chimiques* (La minéralisation globale)

II.7 Identification des migrants de bouteille en PET vers l'eau

Parmi les migrants potentiels on trouve : - Monomère et comonomère de polymérisation ainsi que les produits de dégradation du PET. Une approche expérimentale a été adopté pour identifier ces migrants potentiels par analyse vieillissement naturel des bouteilles en PET.

Classiquement les protocoles analytiques intègrent plusieurs étapes :

- Une première étape de préparation (dite de pré-concentration) permettant d'isoler et de transférer les molécules cibles, dans un solvant adéquat pour l'analyse. Cela implique que les échantillons soient traités par des procédés physiques et chimiques permettant de séparer les solutés de la matrice liquide.

- Une deuxième étape de concentration qui consiste à évaporer le solvant d'extraction, soit jusqu'à un volume fixé, soit jusqu'à évaporation complète. Cette dernière technique impose une reprise du résidu par un autre solvant approprié à la méthode de séparation/détection.

A l'issue de la séparation, la détection des composés organiques est réalisée.

II.7.1 Protocole de l'extraction liquide liquide

Le protocole de l'extraction liquide liquide est comme suit :

- Introduction de la solution à extraire (1000 ml d'eau minérale) avec 80 ml de dichlorométhane (solvant d'extraction) dans l'ampoule à l'aide d'un entonnoir à liquide.
- Après avoir bouché l'ampoule, une agitation à la main est appliquée afin d'extraire le soluté de façon optimale. L'agitation de l'ampoule permet d'augmenter l'interface et d'atteindre l'équilibre plus rapidement
- Un dégazage est fait entre chaque agitation afin d'éviter une surpression dans l'ampoule.
- L'ampoule est débouchée lorsqu'on la repose sur le support, et ensuite on laisse décanter les phases.
- Récupération des deux phases séparément : la phase aqueuse ainsi que la phase organique.

L'extrait 1 est récupéré et la phase aqueuse subit une seconde extraction avec 80 ml de solvant où on récupère juste après extraction et séparation un extrait 2.

Les deux extraits 1 et 2 sont recueillis et c'est le mélange des deux extraits obtenus après séchage par Na_2SO_4 et concentration par évaporation du solvant réalisé par une station de rotavapor que nous analysons par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'extraction est faite avec une eau minérale après 15 jours de production est une autre eau minérale après 365 jours de vieillissement.

II.7.2 Analyse qualitative par CG/SM

Un chromatographe en phase gazeuse de marque Hewlett Packard Agilent 6890 couplé à un spectromètre de masse de marque Hewlett Packard Agilent 5973 quadripôles a été utilisé avec les conditions d'analyse ci après :

- **Injecteur** : Température : 250°C ; Mode d'injection : Splitless ; Volume injecté : $0,2\ \mu\text{L}$
- **Colonne** : Type : HP-5MS ; Dimension : longueur 30m x $D_{\text{int}} 0,25\ \text{mm}$ x épaisseur film $0,25\ \mu\text{m}$, Phase stationnaire : 5% phenyl ; 95% dimethylpolysiloxane)

- **Température du four :** 40°C pendant 1 mn, 5°C/min jusqu'au 280°C, isotherme pendant 10 min ; Durée d'analyse : 60 min ; Gaz vecteur : hélium pure ; Débit GV : 1 ml/min
- **Détecteur de masse :** Mode d'analyse : Scan TIC (de 35 à 500) ; Délai du solvant : 4 min, Température de l'interface : 300°C ; Type d'ionisation : Impact électronique ; Intensité du filament : 70 ev ; Température de la source : 230°C.

Chapitre III : Etude du vieillissement naturel du couple contenu contenant

Chapitre III : Etude du vieillissement naturel du couple contenu contenant

III. 1 Introduction

Parmi les préoccupations liées à l'utilisation du PET figure la modification de sa structure au fil du temps, causée par son instabilité propre ainsi que par les contraintes de fabrication et d'usage liées à l'environnement (conditions de stockage, exposition au soleil, etc.). Dans le présent chapitre, l'évaluation du couple contenu-contenant sera présentée à travers l'étude des propriétés physiques du PET avant et après vieillissement, d'une part, et l'analyse physico-chimique et microbiologique de l'eau embouteillée, d'autre part. La période du test de vieillissement couvre l'intégralité de la durée de validité de la denrée alimentaire.

III. 2 Caractérisation physique du PET avant vieillissement

La caractérisation physique du PET constitue un élément indispensable pour comprendre la nature du polymère et voir l'influence de ce dernier sur le phénomène du transfert de matière entre le contenu et le contenant.

Les méthodes de caractérisation physique du PET utilisées dans ce travail sont les suivantes:

- **La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)** : pour déterminer la nature chimique et l'état structural du polymère.
- **L'analyse thermique (DSC – ATG)** : pour détecter les interactions atomiques et inter/intramoléculaire liées à un changement extérieur imposé de température. Elle est essentielle pour rechercher les propriétés physiques des matériaux pendant tout leur cycle de vie.
- **La microscopie électronique à balayage et la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB** : pour obtenir des images de la surface du polymère.
- **Diffraction des rayons X (DRX)** : afin de caractériser en détail la structure et l'arrangement des chaînes macromoléculaires du polymère dans l'emballage PET.

III.2.1 Caractérisation par spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier

A partir des données collectées sur la figure III.1 nous constatons que le spectre de PET est conforme à ce présent dans la littérature [117,118] :

- Présence de d'une bande principale à $\nu = 1713,37 \text{ cm}^{-1}$ due à la vibration d'élongation de la fonction ester caractéristique de PET.
- Présence de deux bandes aux nombres d'ondes 1242,33 et 1017,25 cm^{-1} caractérisant respectivement l'élongation asymétrique et symétrique de la liaison $\text{O}-\text{C}=\text{O}$.
- Une bande d'absorption vers 1408,17 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation du groupement $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ de la chaîne éthylène glycol.
- Présence d'une variation d'intensité de la bande d'absorption vers 1339,05 cm^{-1} . Cette bande correspond à la conformation trans dûe au changement de configuration de la partie carbonylée favorisé par cristallisation lors de l'étirage de la phase amorphe.

L'ensemble de ces résultats confirme non seulement la structure chimique du PET, mais permet également de détecter des transformations structurales liées aux traitements mécaniques.

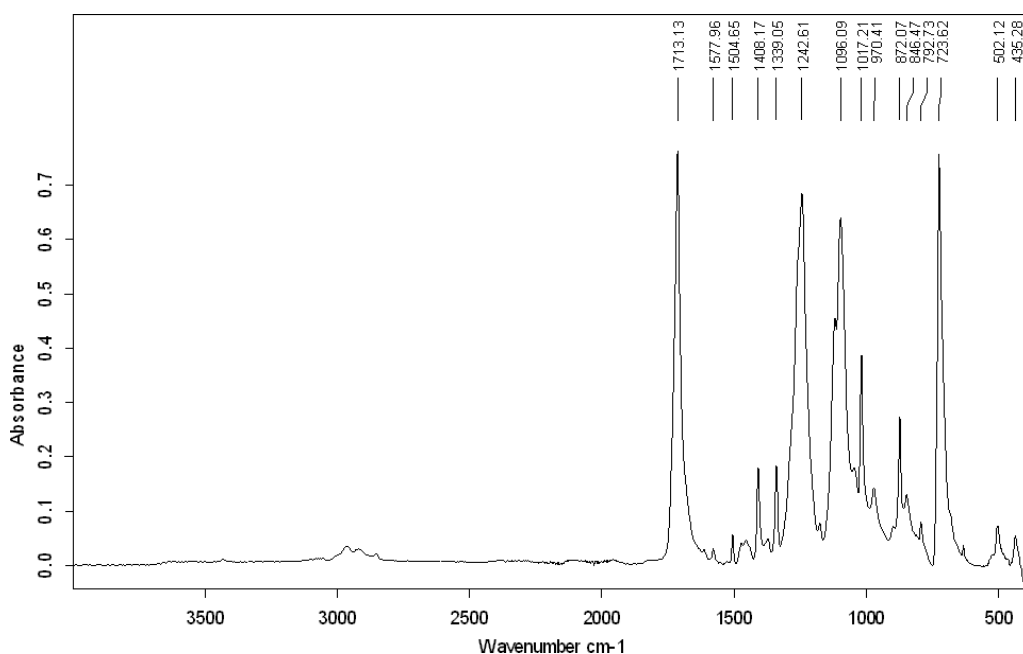


Figure III.1: Spectres FTIR du PET.

III.2.2 Résultats de l'analyse thermique

A. Calorimétrie différentielle à balayage

D'après Le thermo-gramme de la figure III.2, on observe plusieurs transitions : tout d'abord, la transition vitreuse caractéristique du passage du polymère de l'état vitreux à l'état caoutchoutique qui s'effectue à $T_g=68,75^{\circ}\text{C}$ et qui présente un écart de $1,25^{\circ}\text{C}$ par apport à celle observé à la référence (70°C). Par ailleurs, en raison de la nature semi-cristalline du PET, une cristallisation peut se produire au cours du balayage, suivie d'un pic endothermique de fusion observé à $T_f = 249,9^{\circ}\text{C}$, en concordance avec la température de fusion de référence (250°C), ce qui confirme la bonne cristallinité du matériau analysé.

Le taux de cristallinité est déterminé tel que décrit à la section II.3.2.1 et présente une valeur de 30%.

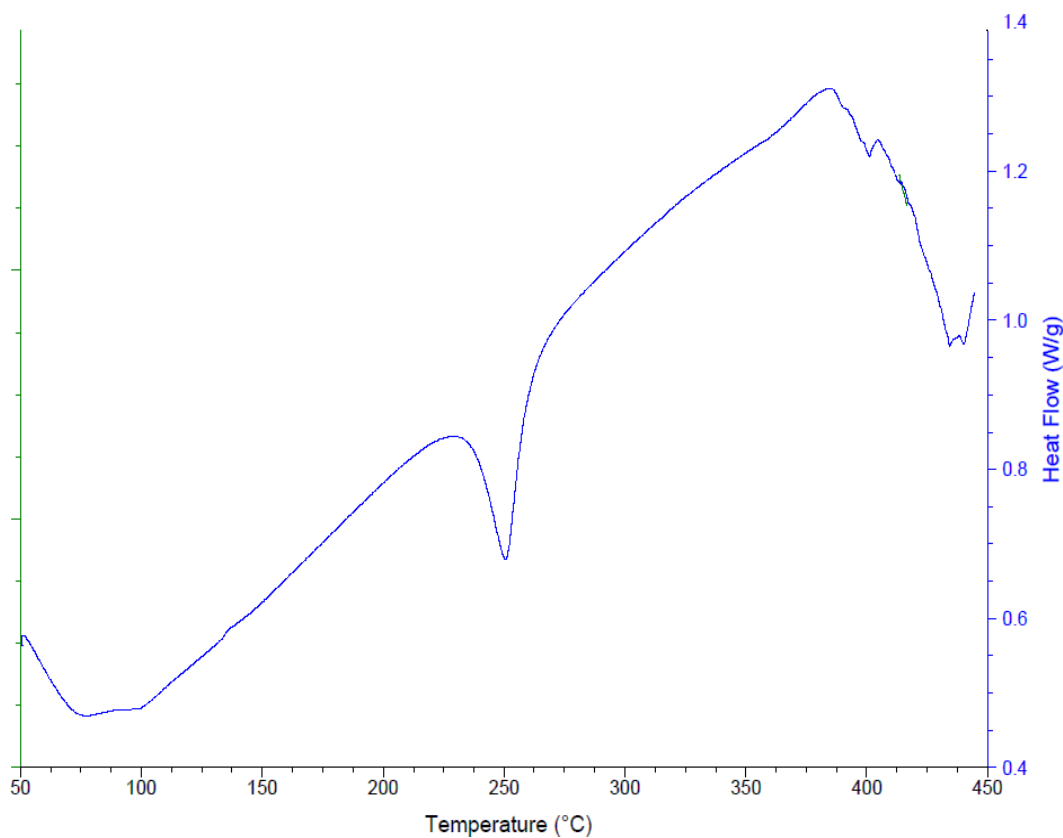


Figure III.2 : Thermogramme DSC du PET.

B. Analyse thermogravimétrique

La figure III.3 illustre l'évolution de la masse de l'échantillon de PET en fonction de la température, dans l'intervalle de 50 à 450 °C. Une perte de masse est observée à partir de 370 °C, traduisant le début de la dégradation thermique du matériau. Cette dégradation s'accroît progressivement jusqu'à 450 °C, atteignant une perte de masse totale de 59,15 %, ce qui reflète la décomposition majeure de la structure polymérique. La température d'onset de la dégradation, définie comme la température à partir de laquelle la perte de masse devient significative, est estimée à environ 410 °C. Ces résultats témoignent d'une bonne stabilité thermique du PET jusqu'à des températures élevées, ce qui confirme sa résistance aux conditions classiques de stockage ou de transformation. Toutefois, au-delà de ce seuil, une décomposition irréversible se produit, marquée par la rupture des liaisons chimiques principales de la chaîne polymère

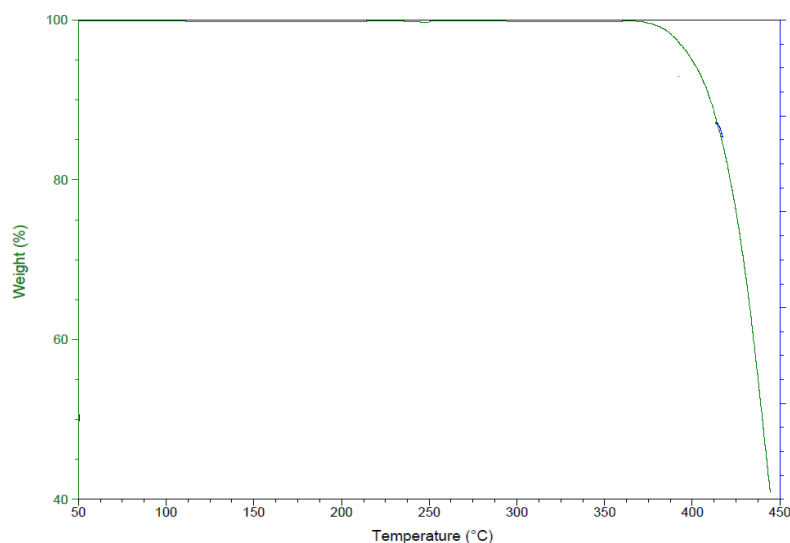


Figure III.3 : Thermogramme ATG du PET.

III.2.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage et spectroscopie à dispersion d'énergie couplée au MEB.

Le MEB a été utilisé afin de suivre les changements surfaciques avant et après vieillissement. Les figures III.4 et III.5 montrent les images de morphologies des échantillons de PET non- vieillis. L'analyse révèle une surface homogène et parfaitement lisse. Aucune anomalie morphologique telle que fissures, dépôts ou irrégularités superficielles n'est visible sur les micrographies obtenues. Cette observation confirme la stabilité morphologique du matériau à l'échelle microscopique.

La régularité et l'absence de défauts observées indiquent que le PET n'a subi ni dégradation significative ni exsudation de composés internes vers la surface. Par ailleurs, l'absence de dépôts ou de reliefs à l'interface exclut la migration de constituants internes tels que des additifs ou des produits de dégradation.

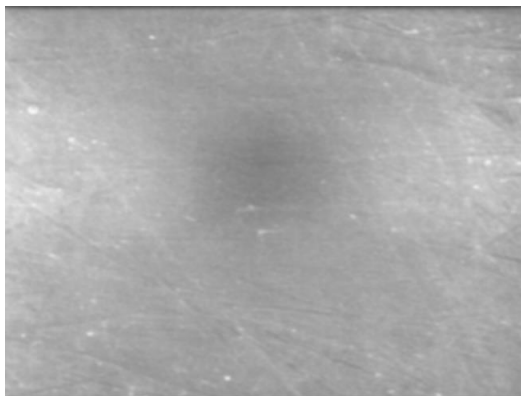


Figure III.4 : Morphologie de PET avant Contact (x 5000).

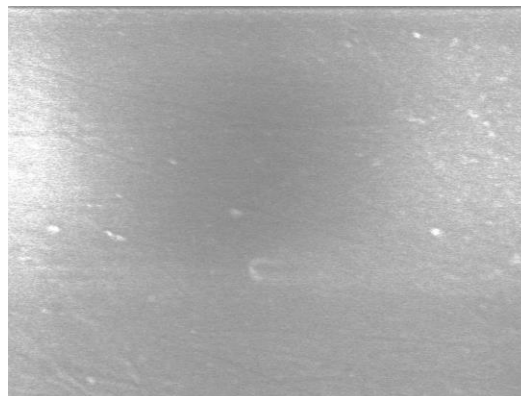


Figure III.5 : Morphologie de PET avant contact (x 10000).

La figure III.6 illustre le spectre EDX du PET, et le tableau III.1 présente sa composition. Ce dernier confirme que l'élément le plus abondant dans le PET est le carbone, avec un pourcentage massique de 62,42%, suivi du scandium avec un pourcentage massique de 26,55%, et enfin de l'oxygène avec un pourcentage massique de 11,03%. Nous remarquons la présence de scandium, un élément qui ne fait pas partie de la composition de synthèse du PET ; sa présence est probablement due à des impuretés sur l'équipement d'analyse.

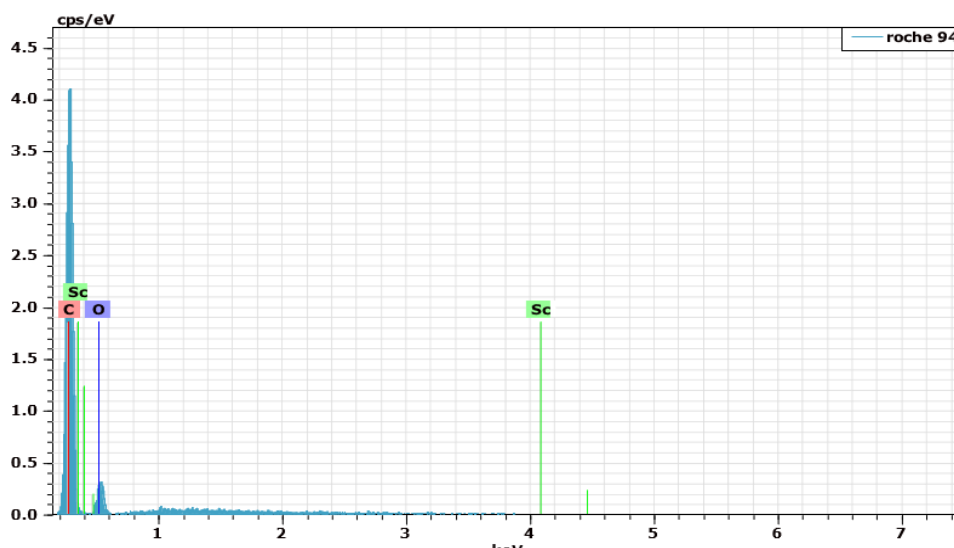


Figure III.6 : Spectre EDX du PET avant vieillissement.

Tableau III.1 : Pourcentage massique des éléments présents dans le PET.

Eléments	% massique
C	62,42
Sc	26,55
O	11,03
Total	100

III.2.4 Analyse par diffraction des rayons X

La caractérisation par la diffraction des rayons X des échantillons en PET a donné le diffractogramme représenté par la figure III.7. Le spectre DRX met en évidence trois raies principales aux valeurs de 2θ égales à $18,54^\circ$, $26,18^\circ$ et $46,13^\circ$ caractéristiques de la structure du PET dont la structure cristalline s'organise selon une maille triclinique. La littérature rapporte l'existence d'un seul système cristallin triclinique pour le PET [119].

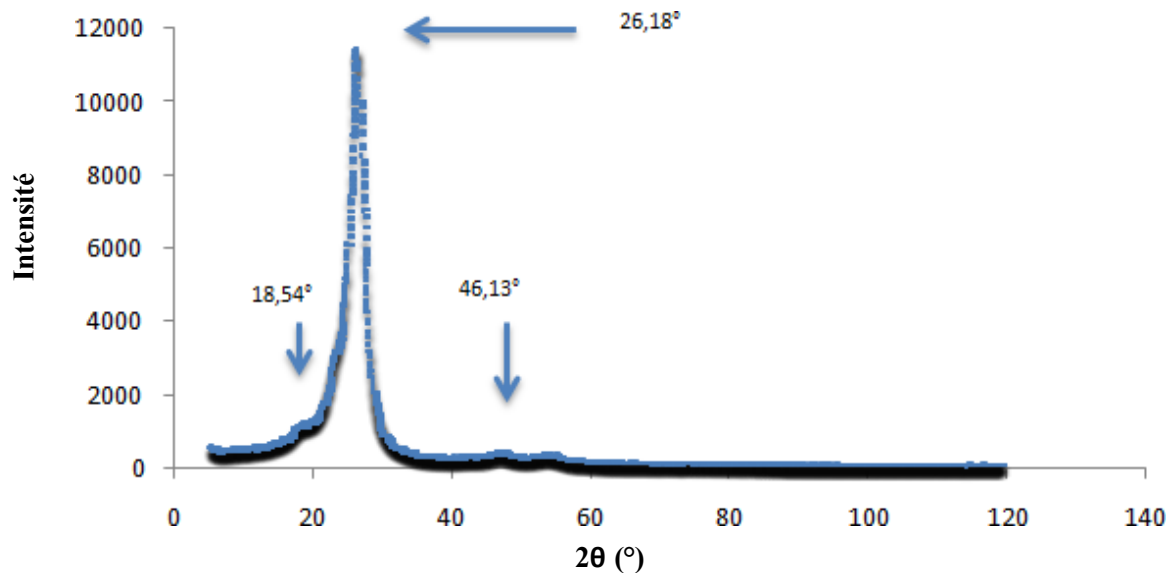


Figure III.7 : Diffractogrammes de PET avant vieillissement.

III.3 Effet du vieillissement naturel sur la morphologie du PET

Le polyéthylène téréphtalate a été caractérisé à l'état initial, nous allons maintenant suivre son évolution au cours du vieillissement naturel.

III.3.1 Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

La figure III.8 illustre la superposition des deux spectres FTIR du PET avant et après vieillissement.

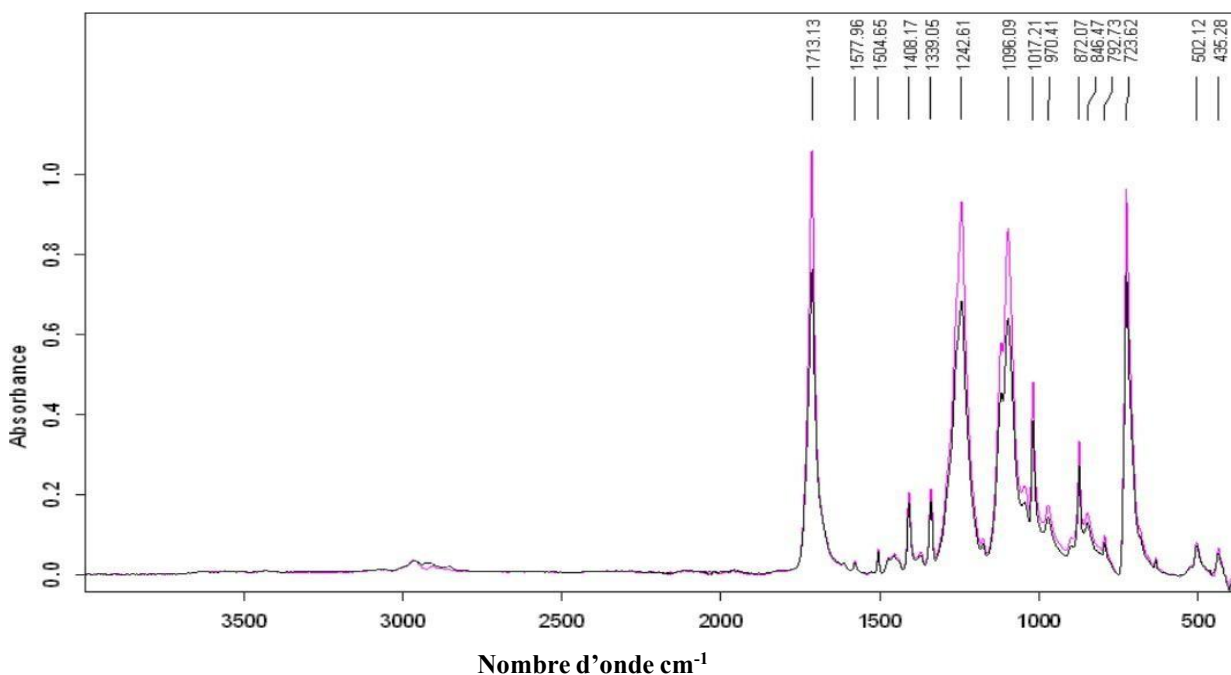


Figure III.8 : Spectre FTIR du PET avant et après vieillissement.

L'analyse FTIR menée sur le PET après un vieillissement naturel de 365 jours révèle une stabilité globale de la structure chimique, dans la mesure où aucune nouvelle bande d'absorption n'est apparue et aucune bande caractéristique n'a disparu. Cela indique qu'il n'y a pas eu de transformation chimique majeure du polymère. Cependant, une diminution de l'intensité des bandes situées à 2850 cm⁻¹ et 2900 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation des groupements méthylène (–CH₂–), a été observée. Cette diminution suggère une scission des chaînes polymériques, entraînant une baisse de la concentration des groupes CH₂ [12]. Il s'agit là d'un signe de dégradation moléculaire progressive du polymère par rupture de liaisons covalentes. Ce résultat est particulièrement important dans le cadre de l'étude de la migration, car :

- La dégradation de la chaîne polymérique peut favoriser la libération de monomères, d'oligomères ou de produits de dégradation.
- Cette évolution chimique augmente la mobilité des petites molécules, rendant la migration dans un aliment ou un liquide plus probable.
- Elle met en évidence que le vieillissement du matériau (même à température ambiante) est un facteur à prendre en compte dans l'évaluation du risque de migration, même en l'absence de stress thermique ou chimique.

III.3.2 Analyse thermique

Les analyses thermiques réalisées après 365 jours de vieillissement naturel du PET en contact avec de l'eau minérale révèlent des altérations significatives des propriétés du matériau. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) met en évidence comme le montre la figure III.9 une élévation de la température de transition vitreuse (T_g), atteignant 81,5 °C, soit un écart de 12,75 °C par rapport à l'état initial. Cette augmentation traduit une diminution de la mobilité des chaînes amorphes, possiblement induite par des interactions entre la matrice polymère et certains constituants de l'eau, ou par la perte de plastifiants ou d'additifs initialement présents dans le matériau. Parallèlement, le taux de cristallinité atteint 48,7 %, indiquant une recristallisation progressive des chaînes de PET, phénomène fréquent lors d'un vieillissement à long terme en présence d'humidité.

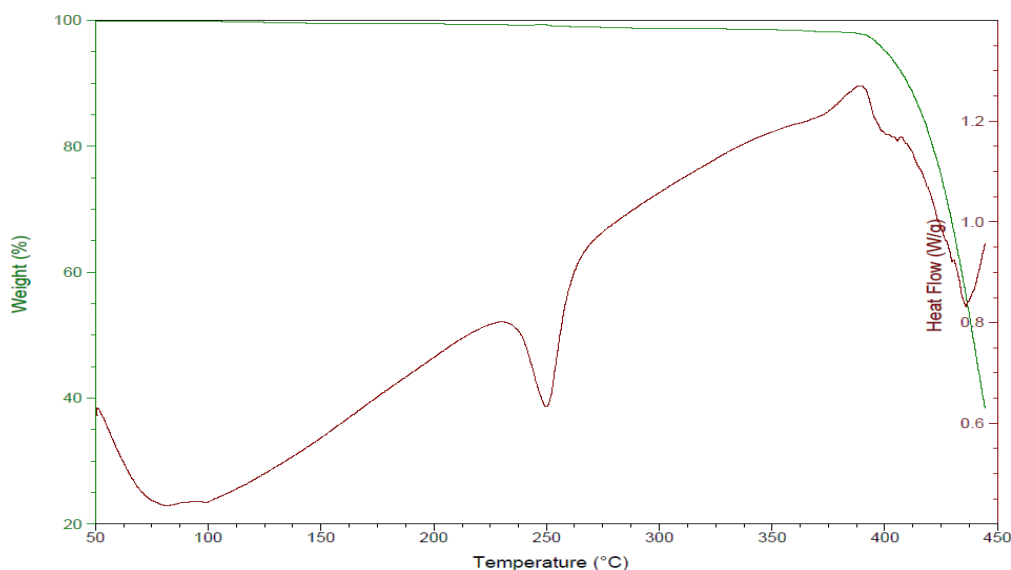


Figure III.9 : Thermogramme DSC /ATG après vieillissement naturel.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) complète ces observations en révélant une perte de masse dès 100 °C, ce qui suggère la présence de produits volatils ou de faibles masses molaires générés par hydrolyse du polymère au cours du vieillissement. Ces résultats convergent vers l'hypothèse d'une migration progressive de constituants du PET vers l'eau minérale. Cette migration pourrait être favorisée par la dégradation des liaisons ester sous l'effet de l'humidité, rendant certaines fractions du polymère plus mobiles et diffusibles. Ainsi, les modifications structurales et thermiques observées traduisent non seulement un vieillissement du matériau, mais aussi une potentielle perte d'intégrité chimique susceptible de compromettre l'innocuité du contact alimentaire à long terme.

III.3.3 Analyse par microscopie à balayage

L'analyse des échantillons en PET par microscopie électronique à balayage (MEB), après 365 jours de vieillissement naturel en contact avec de l'eau minérale, met en évidence des altérations morphologiques de la surface du polymère. Comparée à l'état initial, caractérisé par une surface lisse et homogène, la surface des échantillons vieillis apparaît significativement plus rugueuse, accompagnée de l'apparition de tâches irrégulières, visibles sur la figure III.10. Ces défauts peuvent être interprétés comme les manifestations d'un processus de dégradation chimique progressive induite par l'environnement aqueux.



Figure III. 10 : Morphologie PET après vieillissement (x8000).

La rugosité accrue est vraisemblablement le résultat de réactions d'hydrolyse des liaisons ester du PET sous l'effet de l'humidité, générant des fragments de faible masse molaire et favorisant la formation de microfissures ou de débris à la surface. Par ailleurs, la présence de tâches circulaires et granuleuses, marquées sur l'image MEB, peut être attribuée à la précipitation de produits de dégradation ou au piégeage d'impuretés environnementales (telles que poussières ou résidus organiques) durant le vieillissement. Ces phénomènes peuvent également être accentués par l'oxydation superficielle en présence d'oxygène et de lumière, conduisant à une altération chimique plus avancée de la surface.

Ces observations confirment que le vieillissement prolongé du PET en condition réelle induit une modification de la composition de la surface, pouvant avoir un impact direct sur la perméabilité du matériau, ses propriétés mécaniques, ainsi que sur le risque de migration de constituants vers le contenu liquide. Cette analyse renforce ainsi les conclusions tirées des résultats thermiques et structurels, et souligne la nécessité d'une surveillance rigoureuse des propriétés de surface dans les applications d'emballage alimentaire à long terme.

III.4 Effet du vieillissement sur la qualité microbiologique de l'eau minérale

La qualité microbiologique de l'eau embouteillée a été suivie et analysée afin de voir si la durée du stockage et l'exposition au soleil affectent les propriétés microbiologiques de l'eau.

Le tableau III.2 regroupe les résultats d'analyse où l'étude a permis d'évaluer l'impact du vieillissement des bouteilles en PET sur la qualité microbiologique de l'eau après une période de stockage de 365 jours. Les analyses microbiologiques effectuées, dont les résultats sont présentés dans le tableau III.2, révèlent une absence totale de la flore aérobie mésophile, des coliformes totaux et fécaux, des *Clostridium* sulfito-réducteurs ainsi que des Entérocoques fécaux. De même, aucune trace de levures ni de moisissures n'a été détectée. Ces résultats démontrent que l'eau embouteillée conserve une bonne qualité microbiologique, même après un an de stockage, et ce, conformément aux exigences réglementaires fixées par le JORADP N°35 de 1998. Par ailleurs, l'exposition au soleil, prise en compte dans les conditions expérimentales, n'a pas induit de dégradation microbienne notable. Ces constats suggèrent que le matériau PET, dans les conditions de stockage appliquées, offre une barrière efficace contre les contaminations microbiologiques potentielles à long terme.

Tableau III.2 : Les résultats du contrôle microbiologique réalisé sur l'eau minérale avant et après vieillissement.

		t = 15J			t = 365 J			Normes JORADP N°35,1998
Germes recherchés		Essais			Essais			
		01	02	03	01	02	03	
F.A.M.T	22°C	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	<100 germes/mL
	37°C	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	20 germes/mL
Coliformes totaux		Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	<10 germes/mL
Coliformes fécaux		Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs
Entérocoques fécaux		Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs
Clostridium sulfito-réducteurs		Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	< 5 germes/mL
Levures et moisissures		Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs	Abs

III.5 Effet du vieillissement sur la qualité physicochimique de l'eau minérale

Les résultats de quelques paramètres physico chimiques sont représentés dans le tableau III.3. Les bouteilles d'eau commercialisées doivent être identifiées et les étiquettes doivent exposer le type d'eau embouteillée, la source d'eau, la composition ionique, le volume, les dates de fabrication et d'expiration ; le nom de l'entreprise, l'adresse et le pays de production. En outre, toutes les informations doivent être mentionnées sur l'étiquette d'identification [120]. Dans le présent travail, les résultats des propriétés physico-chimiques ont été comparés à la valeur indicative des normes de l'Organisation mondiale de la santé (OMS, 2006) et de l'Association internationale de l'eau embouteillée (IBWA, 2008) (tableau III.3). En outre, les résultats des propriétés physico-chimiques mesurés dans ce travail avant et après vieillissement sont comparés aux valeurs d'étiquette déclarées.

Tableau III.3 : Standard international pour la qualité de l'eau embouteillé.

Paramètres	OMS (2006)	IBWA	Avant	Après
pH (à 25°C)	6,5-9,5	6,5-8,5	7,30	7,86
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (à 25°C)	200-1000	200-1000	310	365
TDS (mg/l)	1000	500	30	150
Chlorures (mg/l)	250	250	106,38	140,38
Nitrates (mg/l)	50	44	4,56	4,97

Valeur de pH : Les valeurs de pH pour tous les échantillons varie entre 7,30 et 7,86. Les valeurs de pH ont montré des différences entre le pH déterminé et celui rapporté sur les étiquettes mais ça reste toujours dans les limites exigées par les normes. La valeur du pH de l'eau embouteillée est passée de 7,66 à 7,86 lorsqu'elle est stockée. Ceci peut être attribué à l'oxydation des composés organiques conséquence de la photo dégradation par la lumière du soleil, ce qui produit des composés tels que l'ester phtalate [121], les acides halogéno acétiques [122] et l'acétaldéhyde [123].

Valeur de la conductivité : les résultats de la conductivité électrique des échantillons d'eau embouteillée présentaient de faibles variations, allant de 310 à 365 $\mu\text{S} / \text{cm}$, tous les échantillons se situent dans la limite IBWA pour l'eau embouteillée. De même pour la valeur de résidu sec, il y a une forte augmentation de 30 à 150 mg/l . Cette augmentation est peut-être due à la libération des ions et des métaux du plastique à l'eau. La libération des métaux des bouteilles en plastique à l'eau a été évaluée par de nombreux chercheurs [124,125].

Valeur de chlorures : La norme du chlorure dans l'eau embouteillée est de 250 mg L^{-1} . Les valeurs de chlorure, déterminées dans les échantillons d'eau embouteillée varient entre 106,84 et 140,38 mg L^{-1} qui sont dans la limite. La diminution des ions chlorures dans l'échantillon d'eau embouteillée peut être suggérée en provoquant la réaction de chloration pendant le stockage. Cette suggestion est en accord avec la détection de sous-produits toxiques tel que le bromo dichlorométhane dans l'eau embouteillée [123].

Valeur de nitrates : Les nitrates ont été trouvés dans tous les échantillons, aux concentrations comprises entre 4,56 et 4,97 mg L⁻¹. La concentration en nitrates détectée dans tous les échantillons en bouteille est inférieure aux limites minimales autorisées (44 mg L⁻¹). De même pour les sulfates, les valeurs trouvées dans l'eau embouteillée sans dans la limite. L'augmentation de la concentration des ions NO₃⁻ et SO₄⁻² a été expliquée par la présence de composés organiques dans l'eau qui se sont convertis en composés inorganiques sous l'effet de l'exposition au soleil [126].

III.6 Conclusion

L'étude menée sur le vieillissement naturel des bouteilles en PET sur une période de 365 jours a permis de mettre en évidence les effets combinés du temps et des conditions de stockage sur la stabilité du matériau et sur la qualité de l'eau embouteillée. Les analyses structurales par spectroscopie infrarouge ont révélé des modifications dans l'intensité des bandes caractéristiques du PET, témoignant d'un changement dans la structure du polymère au fil du vieillissement. De plus, l'analyse thermique a mis en évidence une augmentation du taux de cristallinité du PET, indicateur d'une plus grande mobilité des chaînes moléculaires, susceptible de favoriser la migration de certains composés vers l'eau. Ce phénomène se reflète partiellement dans les variations observées au niveau de certains paramètres physico-chimiques de l'eau, telles que l'augmentation de la conductivité ou du résidu sec, ou encore les fluctuations des teneurs en chlorures, nitrates et sulfates.

Cependant, malgré ces transformations, les résultats montrent que l'ensemble des valeurs mesurées demeurent inférieures aux seuils fixés par les directives internationales pour l'eau potable, notamment celles de l'OMS et du JORADP. Ainsi, bien que le vieillissement du contenant en PET puisse induire des modifications structurales et favoriser une légère migration de substances, la qualité globale de l'eau embouteillée reste conforme aux normes en vigueur, aussi bien sur le plan microbiologique que physico-chimique. Ces résultats confirment la fiabilité relative du PET comme matériau d'emballage pour un stockage à long terme, tout en soulignant l'importance de surveiller les conditions de conservation afin de limiter tout risque de dégradation ou de migration accrue.

Chapitre IV

Etude d'interaction contenue contenant

Chapitre IV : Etude d'interaction contenue contenant

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus pour les différentes méthodes utilisées afin d'évaluer les interactions entre le polyéthylène téréphtalate (PET) et l'eau minérale. Il commence par la présentation des résultats du test de migration globale, en tenant compte de l'effet de certains paramètres (température, durée de contact, contenance et exposition solaire) sur la migration globale. La cinétique de migration est étudiée pour les deux formats de bouteilles considérés. Ensuite, les résultats du test de migration spécifique de l'antimoine sont présentés. L'optimisation des quantités de migration de l'antimoine vers l'eau minérale sera abordée en étudiant l'influence de la température, du temps de contact et de la contenance des bouteilles sur la migration, tout en déterminant les paramètres de transport et de cinétique après avoir mesuré expérimentalement la quantité initiale d'antimoine dans le PET. Enfin, les résultats de l'extraction liquide-liquide et de l'identification par CG/SM seront exposés.

IV.2 Test de migration globale

Les essais réalisés dans le cadre de cette étude ont permis de comparer les résultats obtenus selon l'ancienne et la nouvelle méthode. Les valeurs de migration globale se situent entre 2,00 et 2,63 mg/dm² selon la norme EN 1186-3:1998, et entre 2,52 et 3,65 mg/dm² selon la réglementation 10/2011, tout en restant inférieures à la limite réglementaire de 10 mg/dm². Les niveaux les plus élevés de migration ont été observés avec l'éthanol aqueux à 95 %, un simulant connu pour sa capacité à pénétrer la matrice polymérique et à extraire les petites molécules, ce qui se traduit par des valeurs comprises entre 2,90 et 4,01 mg/dm². Malgré l'agressivité de ce simulant, aucun dépassement des seuils réglementaires n'a été enregistré. En effet, la valeur maximale de migration globale, rapportée à 1 kg de denrée alimentaire, atteint 24,06 mg/kg, ce qui représente seulement 40,1 % du seuil limite de 60 mg/kg fixé par la réglementation européenne.

Ces résultats confirment la conformité des matériaux analysés et illustrent l'intérêt d'une méthode plus rigoureuse et représentative comme celle introduite par la réglementation 10/2011 pour garantir la sécurité sanitaire des emballages alimentaires.

IV.3 Effets des différents paramètres sur la migration globale

IV.3.1 Effet du simulant, de la contenance et de la coloration de la bouteille

Les résultats de la migration globale, obtenus à température constante, varient en fonction de plusieurs facteurs, notamment la nature du simulant et la structure du polymère utilisé. Comme illustré dans la figure IV.1, une tendance croissante de la migration globale a été observée, suivant l'ordre : eau < éthanol aqueux 10% < éthanol aqueux 15% < acide acétique aqueux 3% < éthanol aqueux 95%. Cette variation peut être expliquée par les propriétés solubilisantes des différents simulants, l'éthanol aqueux 95% ayant une forte capacité à pénétrer dans le polymère et à en extraire des substances. La contenance des bouteilles (épaisseur) a été mentionnée comme l'un des facteurs influençant la migration des produits chimiques de la bouteille vers l'eau minérale. Karesztes et al.[58] a rapporté que les petites bouteilles libéraient plus que les grandes. Les valeurs montrent que la migration globale augmente avec la diminution de l'épaisseur. En revanche, aucune différence significative n'a été notée entre les bouteilles incolores et les bouteilles bleues, ce qui suggère que la coloration du polymère n'influence pas la migration globale dans les conditions expérimentales appliquées.

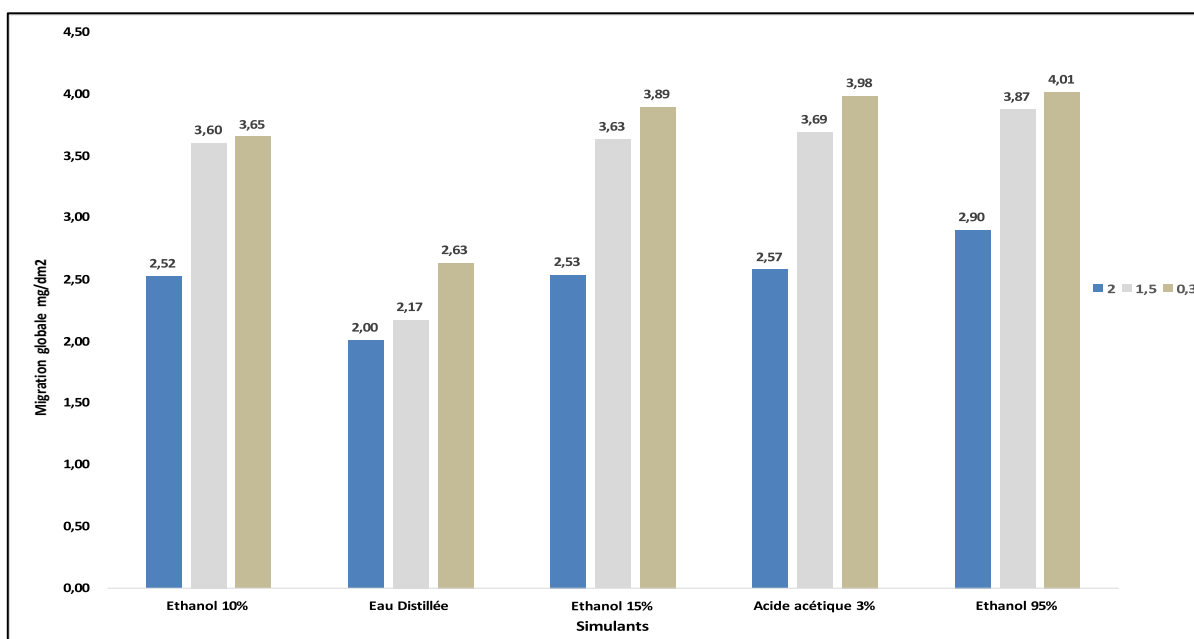


Figure IV.1 : La migration globale du PET dans différents simulants alimentaires obtenue par la méthode d'immersion totale.

IV.3.2 Effet de la température

Des essais de migration globale ont été réalisés en utilisant l'éthanol aqueux à 95 % comme simulant, en raison de sa capacité maximale d'extraction, dans le but d'étudier l'impact de la température sur la migration des constituants du PET. Les résultats, présentés dans la figure IV.2, montrent une dépendance évidente entre la migration globale et la température. L'augmentation de la migration globale est principalement attribuée à la mobilité accrue des petites molécules avec la hausse de la température. Ainsi, l'équilibre dynamique entre le polymère et le simulant est atteint plus rapidement à température élevée.

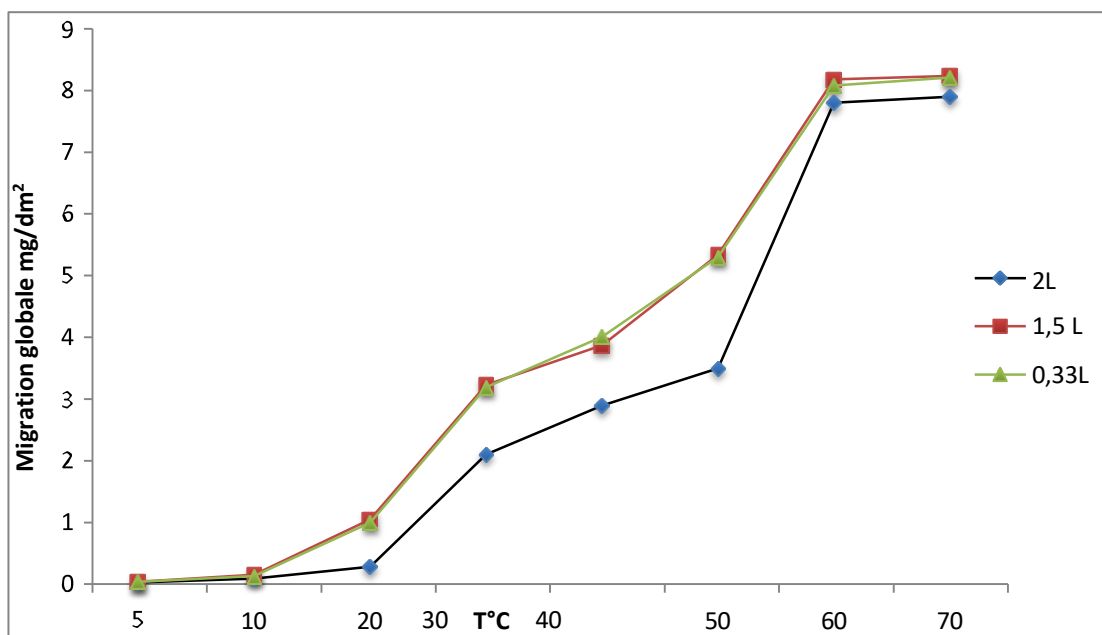


Figure IV.2 : Effet de la température sur la migration globale dans l'éthanol aqueux à 95% en fonction des contenances des bouteilles.

Des études précédentes soutiennent cette observation. Nawrocki [127], ainsi que Ahmad et Bajahlan [128], ont signalé des niveaux de migration plus élevés de composés carbonylés des bouteilles en PET dans l'eau, du monomère styrène des gobelets en polystyrène, et du bisphénol A des bouteilles en polycarbonate dans l'eau potable, avec l'augmentation de la température. La température, étant une mesure de l'énergie cinétique des molécules, accélère les mouvements moléculaires et les réactions chimiques dans les matériaux plastiques, favorisant ainsi la migration des substances chimiques vers l'environnement.

L'augmentation de l'énergie cinétique des molécules à des températures élevées ne se limite pas à augmenter la migration, mais elle peut aussi induire la dégradation du PET, facilitant ainsi la lixiviation des produits chimiques présents dans le matériau. Par conséquent, l'exposition des aliments, de l'eau et des boissons dans des récipients en plastique à des températures plus élevées pourrait entraîner une migration accrue de produits chimiques, augmentant le risque de contamination des aliments, de l'eau, des boissons et de l'environnement. Cette évolution souligne la nécessité d'un contrôle rigoureux de la température lors de l'utilisation des matériaux plastiques pour garantir la sécurité des consommateurs.

IV.3.3 Effet de l'exposition solaire

L'effet de l'exposition solaire sur la migration des constituants chimiques des plastiques vers les contenus alimentaires a été largement étudié. Nawrocki et al. [127] ont observé que l'exposition au soleil, combinée à des températures élevées, entraîne une augmentation significative du taux de migration, notamment pour des composés tels que l'acétaldéhyde. Cette observation suggère que l'exposition à la chaleur et à la lumière solaire pourrait induire des réactions chimiques qui favorisent la libération de substances chimiques des plastiques dans les aliments ou boissons contenus dans les récipients.

Dans cette étude, l'effet du vieillissement des bouteilles avant leur utilisation a également été examiné afin d'évaluer l'influence de l'exposition aux conditions extérieures (notamment l'exposition solaire) sur la structure morphologique du polymère. Pour ce faire, des bouteilles en PET ont été exposées pendant des périodes croissantes de 10, 30, 60, 90, 120 et 365 jours, simulant ainsi différentes conditions d'utilisation et d'exposition au soleil.

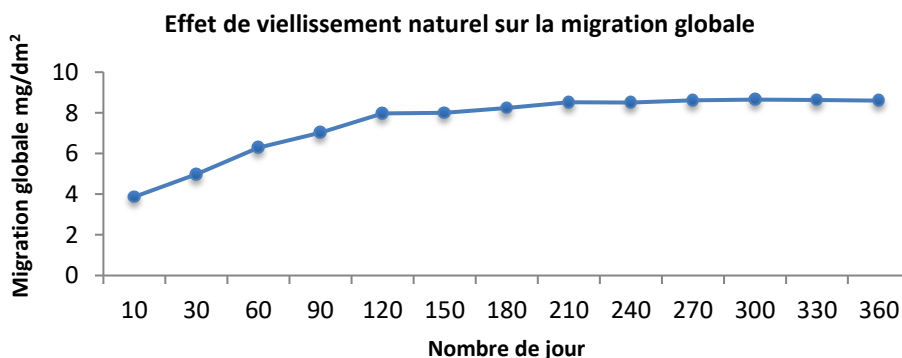


Figure IV.3 : Effet de vieillissement naturel sur le taux de la migration globale.

Les tests de migration globale ont été réalisés avec l'éthanol aqueux à 95 % comme simulant, et les résultats sont présentés dans la figure IV.3, où l'on observe la variation de la migration globale en fonction de la durée d'exposition et de l'impact de cette exposition sur les propriétés du polymère.

Comme le montre la figure IV.3, l'exposition au soleil influe directement sur la valeur de la migration globale. Cette augmentation de la migration est due à l'effet combiné des rayons UV et de la température élevée, qui entraînent la dégradation du PET. Cette dégradation accroît la mobilité des additifs et des produits de dégradation du polymère, ce qui facilite leur migration vers le simulant. Cela survient malgré l'utilisation de stabilisants dans le polymère, qui visent à minimiser les dégradations. Ce phénomène souligne l'importance de l'exposition aux conditions climatiques et de lumière dans la gestion des matériaux plastiques en contact avec les aliments.

IV.4 Cinétique de la migration globale

Sur les figures IV.4 et IV.5, nous avons tracé l'évolution de la migration globale en fonction du temps de contact, pour les bouteilles de 33, 150 et 200 cL pour un temps allant jusqu'au 1440 heures et aux températures de stockage de 40°C et 70°C respectivement.

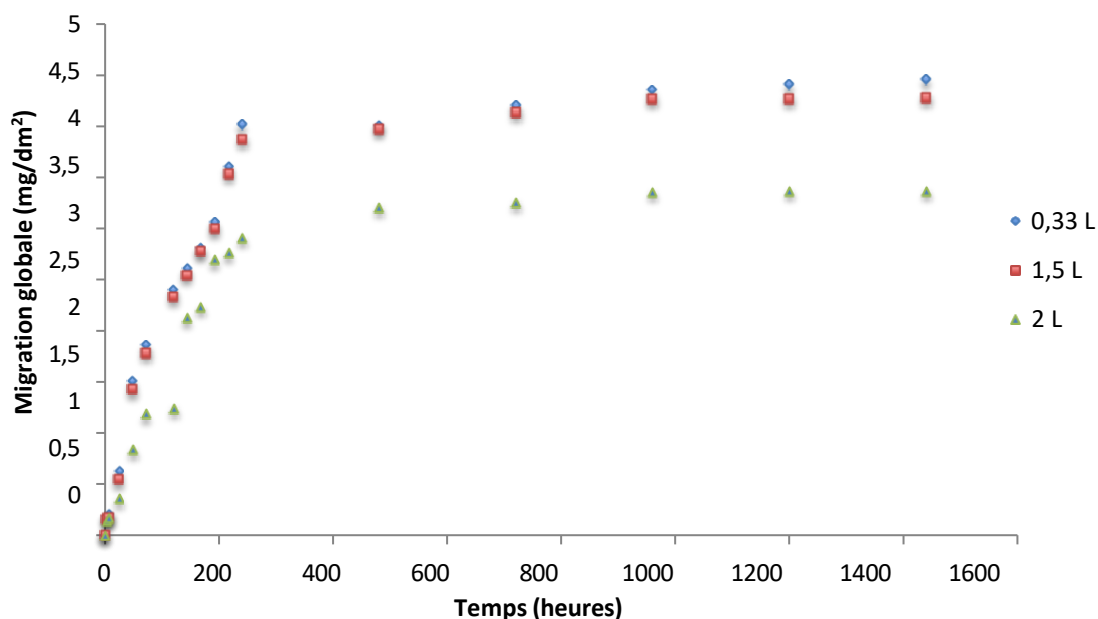


Figure IV.4 : Cinétique de migration globale pour différentes contenances à T = 40°C.

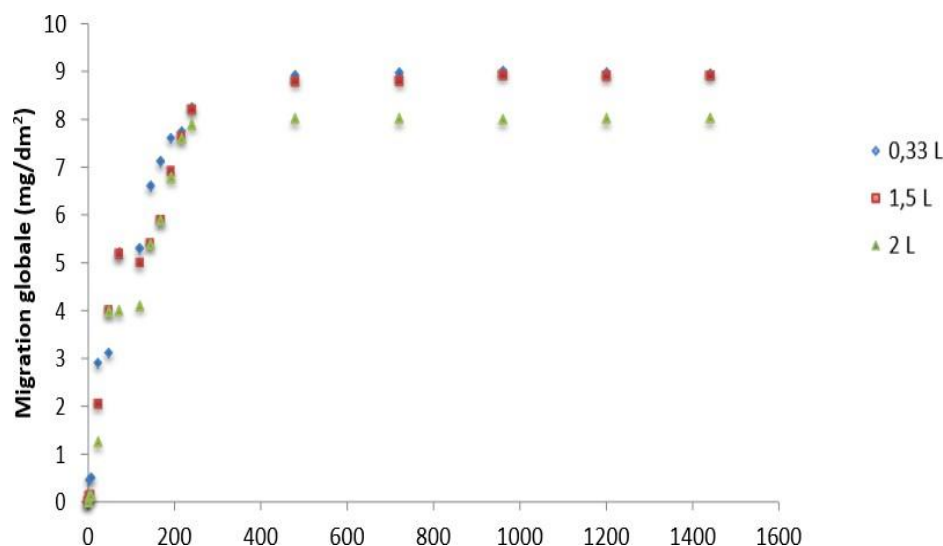


Figure IV.5 : Cinétique de migration globale pour différentes contenances à $T = 70^{\circ}\text{C}$.

À partir des figures IV.4 et IV.5, il est clairement observé que la migration globale augmente avec le temps de contact, quelle que soit la contenance de la bouteille. Cette tendance est valable tant pour les bouteilles de 33 cL, 150 cL que 200 cL, ce qui montre que la taille de la bouteille n'affecte pas significativement la direction générale de la migration au fil du temps.

Pour les essais effectués à une température de 40°C , la migration atteint son équilibre à partir de 40 jours de contact, tandis qu'à 70°C , l'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement, dès 20 jours. L'augmentation de la température favorise la migration des constituants du polymère, accélérant non seulement l'atteinte de l'équilibre mais aussi la vitesse de migration. Ce phénomène se produit indépendamment de la taille des bouteilles et donc de leur épaisseur, ce qui met en évidence l'impact direct de la température sur les propriétés de migration, tout en suggérant que la température de stockage joue un rôle crucial dans la cinétique de migration des substances.

Les figures IV.4 et IV.5 montrent également que la cinétique de migration suit une courbe sigmoïdale pour les deux températures de vieillissement testées. Ce comportement est caractéristique d'un processus où la migration augmente progressivement au début, atteint un pic, puis se stabilise, indiquant l'atteinte d'un équilibre dynamique entre la migration des substances et les propriétés du matériau.

IV.5 Planification factorielle du test de migration globale

a. Planification des expériences

- **Plan factoriel :**

Les essais de migration globale sont menés selon un plan factoriel complet à 3 paramètres et 2 niveaux. Le choix des deux niveaux des trois facteurs s'explique comme suit :

- **Facteur N° 1 Epaisseur :** l'épaisseur de la bouteille varie entre deux valeurs, une épaisseur supérieure correspondant au format de 33 cL et une épaisseur inférieure correspondant au format 150 cL.
- **Facteur N° 2 Température :** La température varie de 6°C qui correspond à la température du stockage dans le réfrigérateur et 40°C correspondante à la température exigée par la réglementation.
- **Facteur N° 3 Temps :** Le temps des expériences varie entre un temps minimal de 6h qui correspond au temps le plus court pour avoir un échange entre contenu et contenant et un temps maximum de 10 jours qui correspond au temps exigé par la réglementation.

8 essais sont réalisés avec 2 niveaux par facteur plus 1 essai au centre. Trois essais supplémentaires ont été effectués afin de valider le modèle et calculer l'erreur expérimentale.

- **Valeurs centrées réduites ou codées :**

L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quel que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus. Remplacer les variables naturelles par les variables codées (tableau IV.1) va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux les effets des facteurs. Le niveau bas est ainsi codé (- 1) alors que le niveau haut est codé (+ 1).

Tableau IV.1 : Valeur codés du plan d'expérience.

Facteurs	Niveau (-1)	Niveau (+1)
Epaisseur (mm)	0,18	0,26
Temps (heures)	6	240
Température (°C)	6	70

On définit alors les matrices d'expériences du plan avec la colonne de la réponse. On envisage le modèle suivant : $y = a_0 + a_1 * x_1 + a_2 * x_2 + a_3 * x_3 + a_{12} * x_1 * x_2 + a_{23} * x_2 * x_3 + a_{123} * x_1 * x_2 * x_3$

Où x_1 , x_2 et x_3 représentent respectivement les variables représentatives des facteurs température, temps de contact, épaisseur.

Le tableau IV.2 regroupe les différents essais du plan d'expérience et les valeurs de la migration globale.

Tableau IV.2 : Plan d'expériences et valeurs de la migration globale.

N° Essai	Epaisseur (mm)	Temps (h)	Température (°C)	MG(mg/dm ²)
1	+1	-1	+1	0,50
2	-1	+1	-1	0,75
3	+1	-1	-1	0,12
4	-1	-1	-1	0,11
5	-1	+1	+1	3,75
6	+1	+1	-1	0,95
7	+1	+1	+1	3,60
8	-1	-1	+1	0,15

Nous avons analysé les résultats obtenus à l'aide du logiciel STATGRAPHIC Centillion XVI avec l'analyse de régression linéaire multiple. Cette étude montre les résultats d'un modèle de régression linéaire multiple qui décrit la relation entre Y et 3 variables explicatives.

Les coefficients du polynôme représentatif du modèle sont donnés dans le tableau IV.3 :

Tableau IV.3 : Coefficients du polynôme.

Coefficient	Estimation
a₀ Constante	1,21875
a₁ Epaisseur	0,07375
a₂ Temps de contact	0,99875
a₃ Température	0,73625
a₁₂ Epaisseur temps de contact	-0,01625
a₁₃ Epaisseur Température	0,02125
a₂₃ Temps de contact température	0,63125
a₁₂₃ Epaisseur Temps de contact Température	-0,06375

➤ L'équation s'écrit comme suit :

$$Y = 1,21875 + 0,07375 * x_1 + 0,99875 * x_2 + 0,73625 * x_3 - 0,01625 * x_1x_2 + 0,02125 * x_1x_3 + 0,63125 x_2x_3 - 0,06375 * x_1x_2x_3 \quad (\text{III-1})$$

Soit

$$\begin{aligned} \text{Migrtion Globale} = & 1,21875 + 0,07375 * \text{Epaisseur} + 0,99875 * \text{Temps de contact} + \\ & 0,73625 * \text{Température} - 0,01625 * \text{Epaisseur} * \text{Temps de contact} + \\ & 0,02125 * \text{Epaisseur} * \text{Température} + 0,63125 * \text{Temps de contact} * \\ & \text{Température} - 0,06375 * \text{Epaisseur} * \text{Temps de contact} * \\ & \text{Température} \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

Comme le montre la figure IV.6, l'effet de la température et de l'épaisseur sur la migration globale est clairement établi. En effet, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la migration globale, ce qui indique que la température exerce un effet positif sur ce phénomène. Cela s'explique par le fait que des températures plus élevées favorisent la mobilité des molécules et accélèrent les processus de migration des constituants du polymère vers le simulant.

À l'inverse, l'épaisseur de la bouteille joue un rôle différent. Il a été observé que lorsque l'épaisseur des bouteilles diminue, la migration globale augmente, atteignant des valeurs maximales pour les épaisseurs les plus faibles. Cela suggère que des parois plus fines permettent aux substances de migrer plus facilement.

Ainsi, contrairement à la température, l'épaisseur agit de manière à favoriser la migration globale en réduisant la résistance du polymère à l'extraction des constituants.

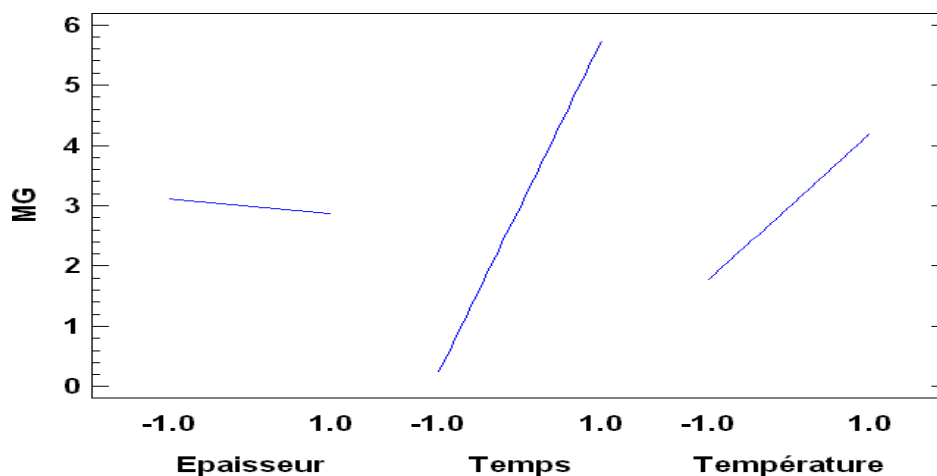


Figure IV.6 : Etude des effets sur la migration globale.

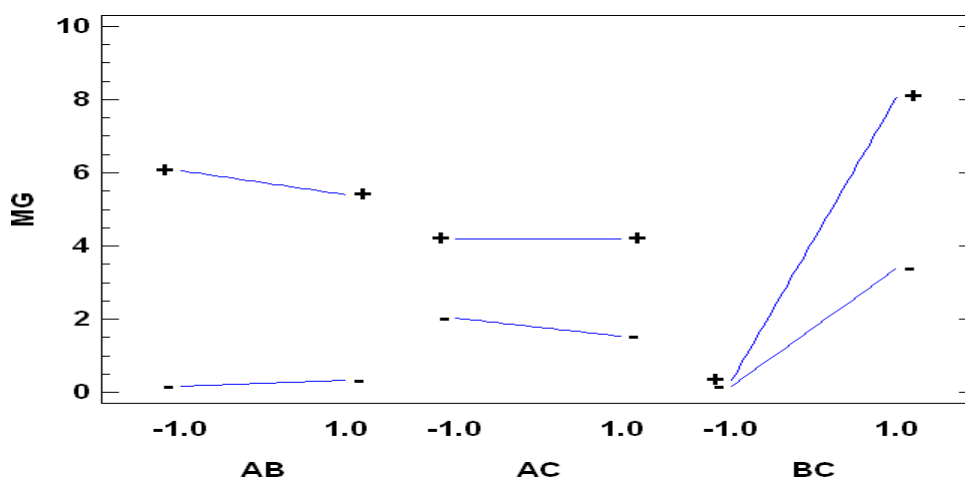


Figure IV.7 : Etude des effets conjugués sur la migration globale.

Comme observé dans la figure IV.7, la migration globale augmente de manière significative avec l'augmentation de la température, quel que soit le niveau d'épaisseur des bouteilles, qu'il s'agisse de l'épaisseur maximale ou minimale. Cela suggère que l'effet de la température a un impact dominant sur la migration globale, masquant l'effet de la variation de l'épaisseur du matériau. En d'autres termes, malgré les différences d'épaisseur, l'augmentation de la température semble être le facteur principal influençant la migration des constituants chimiques du polymère.

Cette observation met en lumière l'importance de la température dans la dynamique de la migration, surpassant l'influence de l'épaisseur des parois dans les conditions expérimentales analysées.

b. Validation du modèle

La validation du modèle consiste à s'assurer que la réponse calculée est corrélée. Cette corrélation est illustrée en traçant les réponses mesurées, en fonction des réponses calculées. D'après la figure IV.8 les points sont répartis autour de la droite de régression. Le modèle peut donc être jugé de qualité suffisante, puisqu'il y a 99,98% de chance qu'il explique effectivement les variations mesurées de la réponse. Le modèle rend bien compte du phénomène étudié.

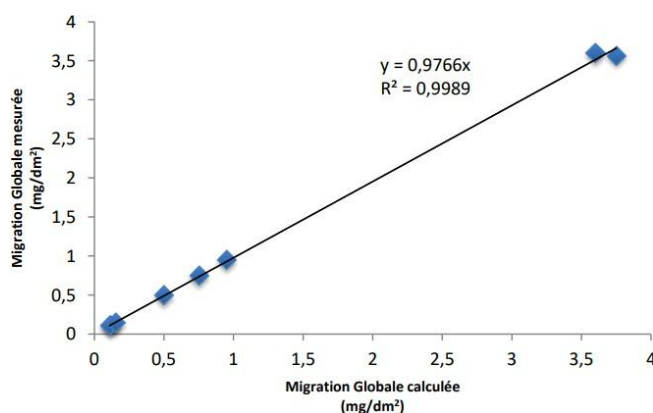


Figure IV.8 : Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées.

IV.6 Test de migration spécifique de l'antimoine

IV.6.1 Concentration d'antimoine dans l'eau minérale en bouteille

La mesure de la concentration en antimoine en fonction de la température du milieu de stockage de deux volumes différents a été réalisée pour 12 marques différentes d'eau minérale embouteillées dans le PET collectées dans quatre régions différentes de l'Algérie. Les tests ont été faits pour trois différentes températures 6°C, 25°C et 40°C et un temps de stockage de 240 h. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Concentration d'antimoine dans des échantillons d'eau embouteillée collectées dans différentes régions d'Algérie et stockés à trois températures différentes et à deux volumes de bouteille.

Echantillon	Région	Concentration Sb ($\mu\text{g/L}$)					
		6°C		25°C		40°C	
		0.33L	1.5L	0.33L	1.5L	0.33L	1.5L
PET 1	Centre 1	0.52	0.39	1.01	0.60	1.00	0.75
PET 2	Centre 2	0.50	0.39	0.99	0.62	1.12	0.74
PET 3	Centre 3	0.57	0.42	1.02	0.59	1.05	0.70
PET 4	Ouest 1	0.56	0.41	1.02	0.69	1.00	0.75
PET 5	Ouest 2	0.52	0.40	1.05	0.66	1.12	0.74
PET 6	Ouest 3	0.53	0.37	1.00	0.65	1.10	0.72
PET 7	Sud 1	0.55	0.39	0.97	0.60	1.10	0.70
PET 8	Sud 2	0.55	0.40	1.05	0.65	1.11	0.77
PET 9	Sud 3	0.56	0.41	1.01	0.62	1.12	0.70
PET 10	Est 1	0.50	0.40	1.03	0.59	1.06	0.72
PET 11	Est 2	0.50	0.42	1.03	0.63	1.09	0.75
PET 12	Est 3	0.53	0.41	1.02	0.66	1.10	0.77

Les résultats du tableau IV.4 montrent clairement que la migration de l'antimoine a eu lieu dans toutes les conditions testées, soit pour la température, soit pour la taille de la bouteille. Elle se situe entre 0,50 et 1,12 $\mu\text{g/L}$ pour les bouteilles de 0,33 L et 0,39 à 0,77 $\mu\text{g/L}$ pour les bouteilles de 1,5 L. Les échantillons testés ont présenté une teneur en Sb bien inférieure au niveau recommandé par la législation nationale (arrêté interministériel du 22 janvier 2006) et internationale (OMS 2011) (5 $\mu\text{g/L}$). Les résultats obtenus s'expliquent par le fait que les produits collectés dans les différentes régions ont une teneur en Sb faible, vu la probabilité que les embouteilleurs sont approvisionnés par le même fournisseur.

Des concentrations similaires ont été observées par d'autres auteurs. 47 marques stockées à température ambiante étudiées en Corée du Sud par Mihyun Jo et al. [129] avaient une valeur moyenne de 0,57 $\mu\text{g/L}$. 12 marques étudiées au Mexique par Chapa-Martinez et al. [93] ont présenté des concentrations variant entre 0,28 et 2,30 $\mu\text{g/L}$. Tukur et al. [59] ont étudié 32 marques du marché nigérian où les concentrations varient de 0,17 à 0,31 $\mu\text{g/L}$ et 47 marques du marché britannique où la concentration varie de 0,03 à 6,61 $\mu\text{g/L}$.

Il convient de noter que ces différences de concentration dans les différentes études sont liées aux matières premières ainsi qu'à la technologie utilisée [130].

La figure IV.9 présente la concentration moyenne en antimoine à différentes températures (6, 25 et 40 °C) et pour deux volumes (0,33 L et 1,5 L) après 240 h. Les concentrations moyennes enregistrées à 6, 25 et 40 °C pour une bouteille de 0,33 L (épaisseur = 0,26 mm) sont respectivement de $0,53 \pm 0,007$ µg/L, $1,02 \pm 0,006$ µg/L et $1,08 \pm 0,012$ µg/L, ce qui révèle une différence significative des concentrations de Sb en fonction de la température. La même observation s'applique aux bouteilles de 1,5 L (épaisseur = 0,16 mm), où l'on constate également qu'une température de stockage plus élevée entraîne une concentration plus élevée de Sb dans l'eau embouteillée en PET.

Il convient de noter que l'eau minérale embouteillée dans des bouteilles de 1,5 L présente des concentrations en Sb inférieures à celles de 0,33 L, quelle que soit la température de stockage. Cela s'explique par le fait qu'il y a une plus grande surface de contact entre l'eau et l'emballage en plastique des bouteilles de 0,33 L que dans celles de 1,5 L (la surface de contact liée au volume d'eau (cm²/mL) est de 0,78 pour 0,33 L et de 0,54 pour 1,5 L). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Tukur et al. [59].

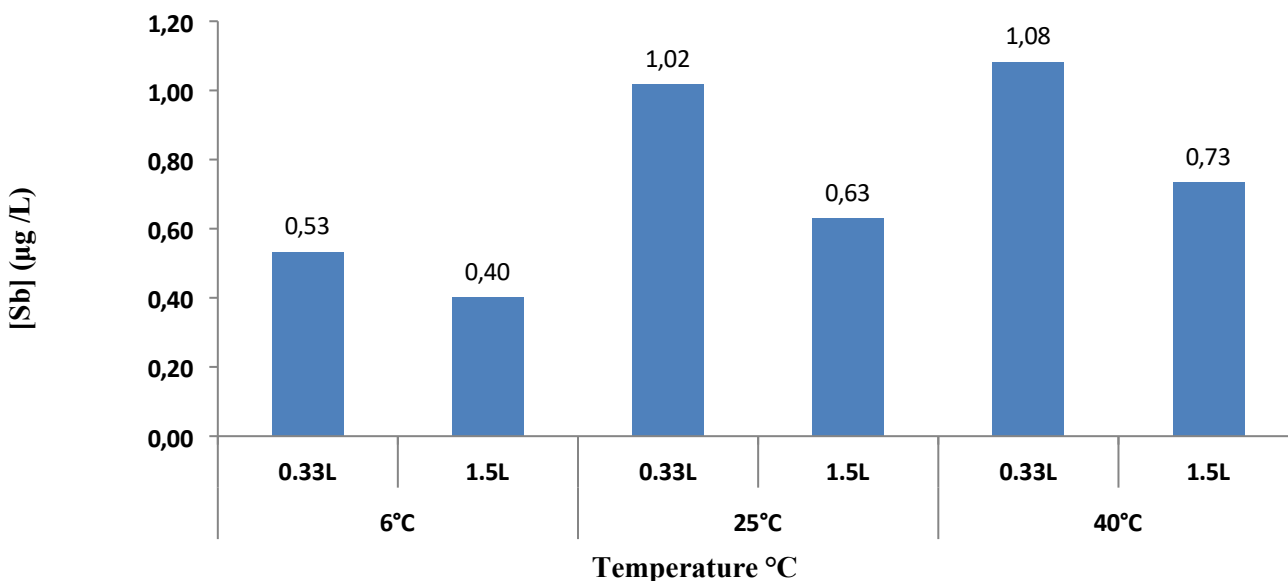


Figure IV.9 : Concentration moyenne d'antimoine à différentes températures (6, 25 et 40°C) et pour deux volumes, bouteilles de (33 et 150 cL) à 240h.

Les augmentations en pourcentage enregistrées entre les deux limites de température (6°C et 40° C) sont de 49,84%, 50,00%, 50,15%, 52,92% pour les bouteilles de 0,33 L et 45,21%, 44,29%, 43,84%, 46,61% pour les bouteilles de 1,5 L respectivement pour la région du centre, la région de l'ouest, la région du sud et la région de l'est.

L'analyse ANOVA indique également une différence statistiquement significative entre ces groupes à 6°C ($p = 0,0003$), 25°C ($p = 0,0001$) et 40°C ($p = 0,0005$) pour la bouteille de 0,33 L. Plusieurs auteurs ont étudié les différents paramètres qui influencent la migration de l'antimoine, à titre d'exemple l'influence du temps et la température de stockage. Al-Otoun et al. [131] ont rapporté dans une étude récente l'effet de la température et du temps sur la migration de l'antimoine, de même que Fan et al. [97] ont signalé qu'après une semaine de stockage, la libération de Sb augmentait de 10% d'une température de 4 à 25°C et de 80% à 70°C.

Dans le paragraphe suivant, une optimisation par conception expérimentale sera réalisée en adoptant un plan factoriel à deux niveaux 2^3 avec comme paramètres indépendants la température, le temps et l'épaisseur de la bouteille et la migration spécifique de l'antimoine comme variable dépendante. Ce modèle présente l'avantage d'être simple, rapide et de réduire les coûts en temps et en efforts d'expérimentation.

IV.6.2 Modélisation mathématique de la migration de l'antimoine dans l'eau minérale

Des bouteilles ayant un volume de 0,33 L et 1,5 L sont stockées à trois températures différentes 6, 25 et 40°C, et ce, à partir de la sortie de la chaîne de production jusqu'à la date de péremption ($t = 365J$).

Tableau IV.5: Concentration de Sb dans des échantillons d'eau embouteillée stockés à trois températures différentes et deux volumes de bouteilles pendant 365 jours.

Temps (h)	Concentration de Sb dans les échantillons d'eau embouteillée (µg/L)					
	6°C		25°C		40°C	
	0.33L	1.5L	0.33L	1.5L	0.33L	1.5L
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	0.09	0.04	0.10	0.07	0.10	0.09
24	0.14	0.11	0.25	0.15	0.28	0.18
48	0.22	0.15	0.35	0.21	0.34	0.22
72	0.28	0.20	0.42	0.26	0.43	0.31
96	0.31	0.22	0.49	0.29	0.51	0.35
120	0.35	0.25	0.57	0.32	0.60	0.39
144	0.40	0.30	0.61	0.38	0.65	0.42
168	0.44	0.32	0.78	0.42	0.81	0.44
192	0.48	0.35	0.90	0.51	0.93	0.59
216	0.50	0.39	0.92	0.60	0.95	0.70
240	0.55	0.41	1.05	0.65	1.10	0.72
720	0.95	0.68	1.52	1.00	1.60	1.15
1440	1.38	0.95	1.84	1.26	1.89	1.32
2160	1.95	1.15	2.10	1.35	2.16	1.41
2880	2.10	1.25	2.53	1.28	2.60	1.45
3600	2.22	1.35	2.67	1.38	2.73	1.49
4320	2.31	1.72	2.72	1.92	2.80	2.01
5040	2.45	2.01	2.78	2.12	2.89	2.15
5760	2.56	2.20	2.85	2.42	2.96	2.48
6480	2.71	2.35	2.88	2.40	2.97	2.46
7200	2.72	2.46	2.88	2.45	2.97	2.51
7920	2.72	2.46	2.88	2.53	2.97	2.59
8640	2.72	2.46	2.88	2.53	2.97	2.59

Le tableau IV.5 montre que pendant toute la période de validité de consommation du produit (365 jours), la concentration en antimoine ne dépasse pas la limite autorisée par la législation, quelle que soit la température. La valeur maximale est de 2,97 µg/ L après 365 jours de stockage à une température de 40°C. Les effets du temps et de la température sont illustrés dans la figure IV.10.

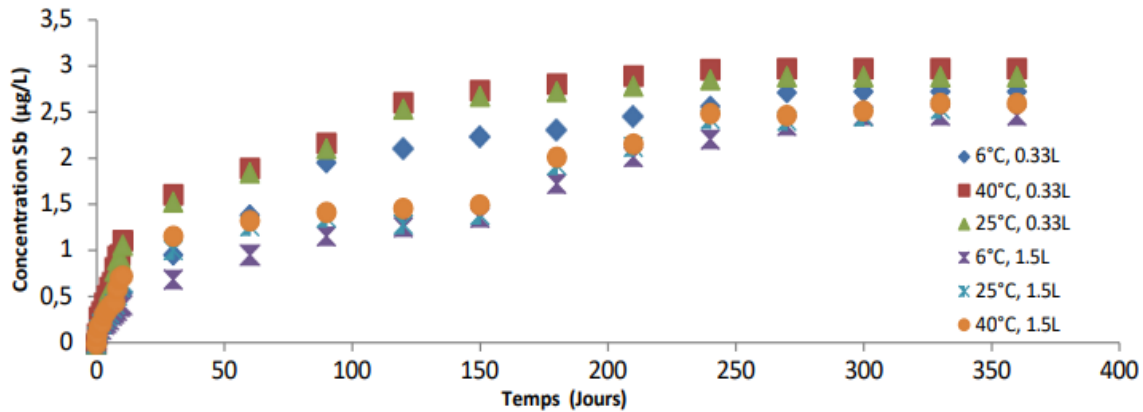


Figure IV.10 : Effets du temps et de la température sur la concentration en antimoine

a. Résultats de la planification factorielle

Les variables température, temps de contact ainsi que l'épaisseur de l'emballage plastique ont été étudiées. Des expériences statistiquement prédéfinies ont été faites par la combinaison de ces facteurs. Les résultats de la migration de l'antimoine ont été mesurés selon la matrice de conception et sont donnés dans les tableaux III.5 et III.6.

Les résultats obtenus ont été analysés en utilisant le logiciel STATGRAPHIC Centrillon XVI avec l'analyse de régression linéaire multiple qui décrit la relation entre la réponse Y (migration de l'antimoine) et 3 variables explicatives (Température, temps et épaisseur). Les effets estimés de chaque coefficient sont regroupés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Effets estimés des coefficients pour le premier plan.

Coefficient	Estimation
Constant	0.387857
A: Temperature	0.115
B: Temps	0.3075
C: Epaisseur	0.0721429
AB	0.1
AC	0.025
BC	0.0575
ABC	0.035

L'analyse de ces coefficients révèle que l'effet du temps est le plus influent ainsi que la température et leur effet conjugué. Le modèle mathématique relatif au domaine expérimental en prenant compte les facteurs étudiés s'écrit comme suit :

$$Y = 0.387857 + 0.115 X_1 + 0.3075 X_2 + 0.0721429 X_3 + 0.1X_1X_2 + 0.025X_1X_3 + 0.0575X_2X_3 + 0.035X_1X_2X_3 \quad (\text{III-3})$$

$$\text{Migration de l'antimoine} = 0.387857 + 0.115 \times \text{Température} + 0.3075 \times \text{Temps} + 0.0721429 \times \text{Epaisseur} + 0.1 \times \text{Température} \times \text{Temps} + 0.025 \times \text{Température} \times \text{Epaisseur} + 0.0575 \times \text{Temps} \times \text{Epaisseur} + 0.035 \times \text{Température} \times \text{Temps} \times \text{Epaisseur} \quad (\text{III-4})$$

b. Analyse de la variance

L'analyse des effets des facteurs qualitatifs sur la réponse a été évaluée par l'analyse de la variance (ANOVA), (tableau IV.7). Cette analyse permet de tester la pertinence des variables impliquées dans le modèle étudié et de représenter graphiquement l'importance de chaque facteur sur la réponse étudiée. Dans ce cas, 7 effets ont des valeurs de p inférieures à 0,05, ce qui indique qu'ils influencent significativement ($p < 0,05$) le taux de migration de l'antimoine.

Le modèle développé présente un coefficient de régression égal à 99,99%, ce qui traduit une bonne adéquation avec le phénomène expérimental.

Tableau IV.7: Analyse de la variance de la migration de l'antimoine.

Source	Sommes de carrés	DL	Carré moyen	Test-F	Valeur P
A:Temperature	0,1058	1	0,1058	4443,60	0,0000
B:Temps	0,75645	1	0,75645	31770,90	0,0000
C:Epaisseur	0,0529922	1	0,0529922	2225,67	0,0000
AB	0,08	1	0,08	3360,00	0,0000
AC	0,005	1	0,005	210,00	0,0007
BC	0,02645	1	0,02645	1110,90	0,0001
ABC	0,0098	1	0,0098	411,60	0,0003
Erreur Totale	0,0000714286	3	0,0000238095	R² = 99,9931 %	R² ajustée = 99,977 %
Totale	1,03656	10			

c. Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto (Figure IV.11) illustre les différents effets par ordre d'importance pour chaque variable. La longueur des barres sur ce graphique est proportionnelle à la valeur absolue de l'amplitude des effets estimés des coefficients.

La barre transversale représente l'amplitude minimale à partir de laquelle les effets seront considérés comme étant statistiquement significatifs sur la variable réponse étudiée, considérant un niveau de confiance de 95%. L'analyse de ce diagramme montre que le temps et la température sont les variables présentant l'influence la plus importante. L'interaction entre ces deux variables présente également une influence importante.

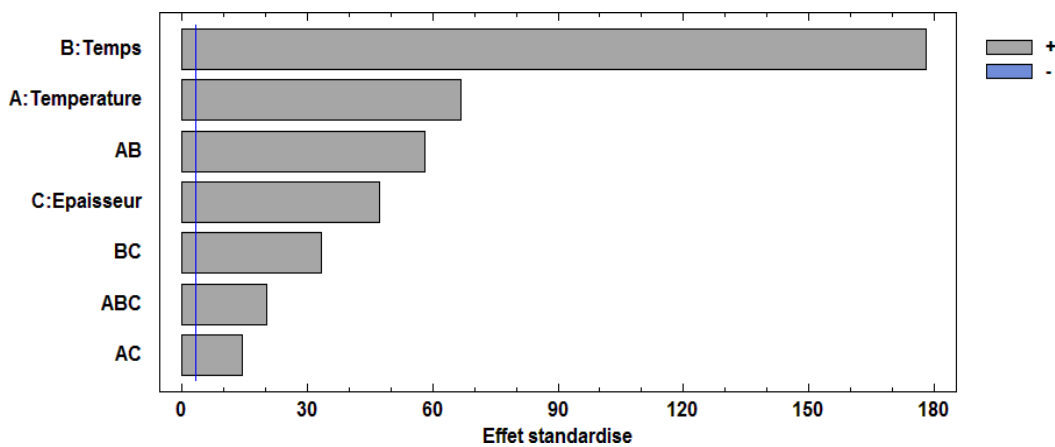


Figure IV.11 : Diagramme de Pareto pour le domaine de temps réduit (240h).

D'autres effets suivent avec une importance moins significative mais cependant remarquable. En effet, il convient de signaler l'influence de l'épaisseur ainsi que l'effet d'interaction entre différents facteurs, chose qui empêche l'estimation de l'influence individuelle des facteurs. En effet, si un seul facteur varie et les deux autres sont fixes la migration spécifique est modifiée selon le passage du facteur de sa valeur minimale à sa valeur maximale. Concernant le temps, il représente une augmentation de 88%, tandis que la température et l'épaisseur représentent une augmentation de 50% et 31% respectivement.

Dans les figures IV.12 et IV.13, sont présentées les variations de la migration de l'antimoine induites par la modification d'un seul paramètre ainsi que l'interaction de leur effet conjugué.

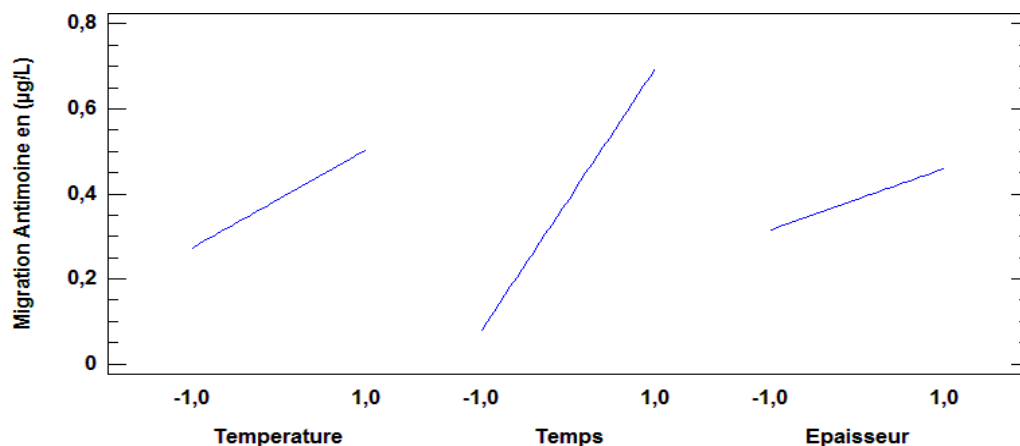


Figure IV.12 : Effet de l'augmentation de la température, temps et épaisseur sur l'accroissement de la migration de l'antimoine.

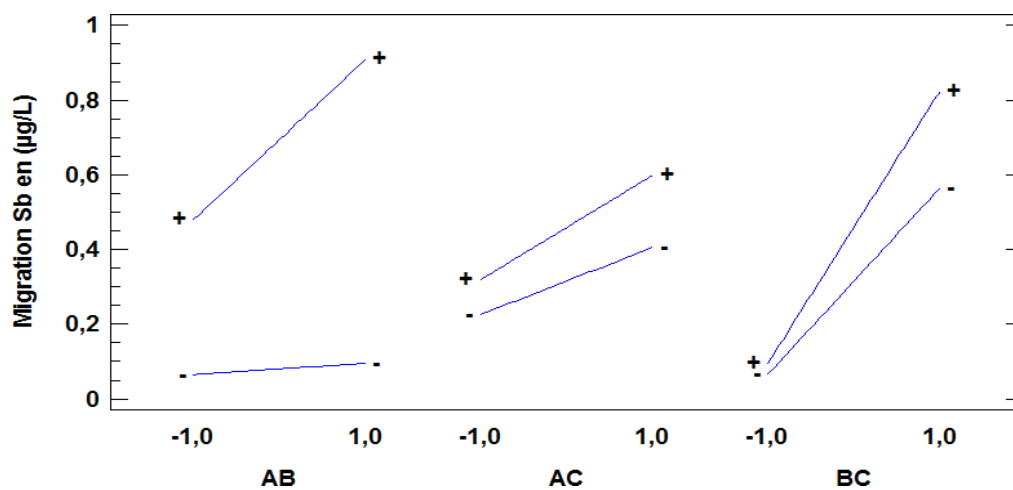


Figure IV.13 : Effets des interactions sur la concentration de l'antimoine.

d. Surface de réponse

La figure IV.14 illustre la surface de réponse des facteurs temps et température pour la réponse étudiée. Cette figure révèle que le maximum de l'antimoine (Sb) largué correspond aux maximums de temps et de température. En effet comme souligné précédemment, l'effet linéaire du temps présente une influence plus importante ce qui nous ramène à étudier ce facteur dans un domaine plus large.

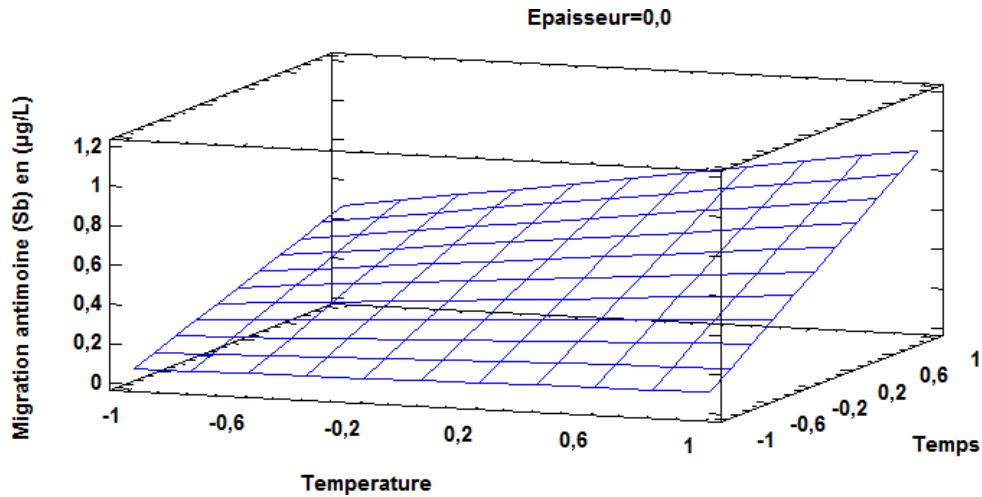


Figure IV.14 : Surface de réponse de la migration de l'antimoine en fonction du temps et de la température pour le domaine de temps réduit.

Dans ce qui suit, nous allons établir un plan factoriel 2^3 dans un domaine de temps élevé où le phénomène de migration est représentatif et il devient ainsi plus intéressant d'évaluer avec plus de précision le taux de migration de Sb.

Nous reprenons alors les étapes suivies dans la partie précédente, les coefficients du polynôme du premier ordre représentant la migration dans le domaine [6h, 8640h] sont donnés par le logiciel Statgraphics Centurion, et portés sur le tableau IV.8.

Tableau IV. 8 : Coefficients du polynôme dans le domaine du temps large.

Coefficient	Estimation
a_0 : Constante	1.265
a_1 : température	-0.195
a_2 : temps	1,0525
a_3 : épaisseur	-0.295
a_{12}	-0.21
a_{13}	-0.24
a_{23}	-0.1775
a_{123}	-0.23

Le calcul du coefficient et de la matrice de corrélation montre que ce polynôme traduit 94,62% de la variabilité de la migration de Sb. Ce modèle est bien représentatif du phénomène dans le domaine étudié. Une écriture tenant compte de tous les effets, même les moins significatifs est la suivante :

$$\begin{aligned} \text{Migration d'antimoine} = & 1,265 - 0,195 \times \text{Température} + 1,0525 \times \text{Temps} - 0,295 \times \text{Epaisseur} - \\ & 0,21 \times \text{Température} \times \text{Temps} - 0,24 \times \text{Température} \times \text{Epaisseur} - \\ & 0,1775 \times \text{Temps} \times \text{Epaisseur} - 0,23 \times \text{Température} \times \text{Temps} \times \text{Epaisseur} \end{aligned} \quad (\text{III-5})$$

En comparant les effets calculés dans le domaine large de temps (deuxième plan) avec ceux dans le domaine des temps réduits (premier plan), nous constatons que les effets de la température et de l'épaisseur ont baissé ; seul l'effet du temps est représentatif, ceci est prévisible, du fait que le domaine du temps est devenu large donc sa variabilité n'est pas limitée, son influence l'est par conséquent et prend le dessus comme illustré sur la figure IV.15.

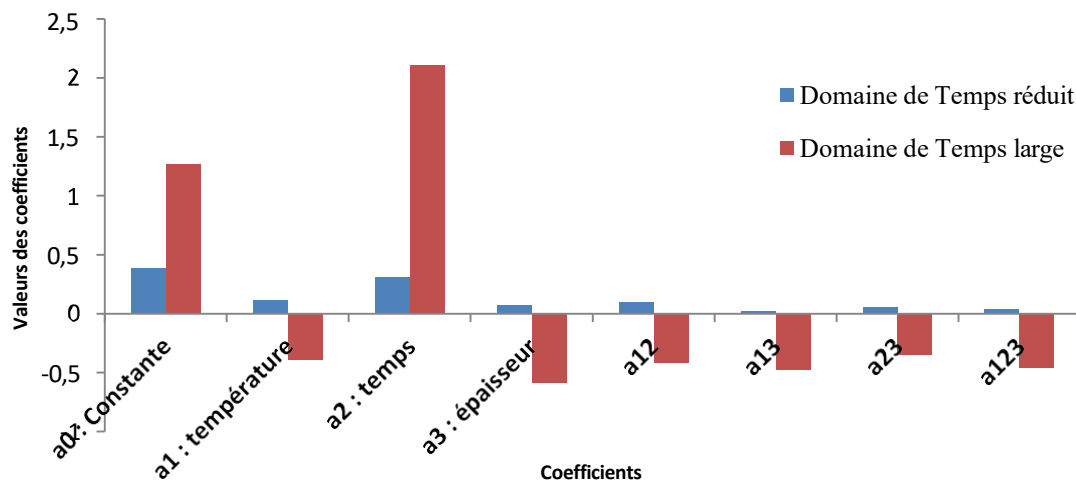


Figure IV.15: Evolution des effets en fonction des deux domaines d'études.

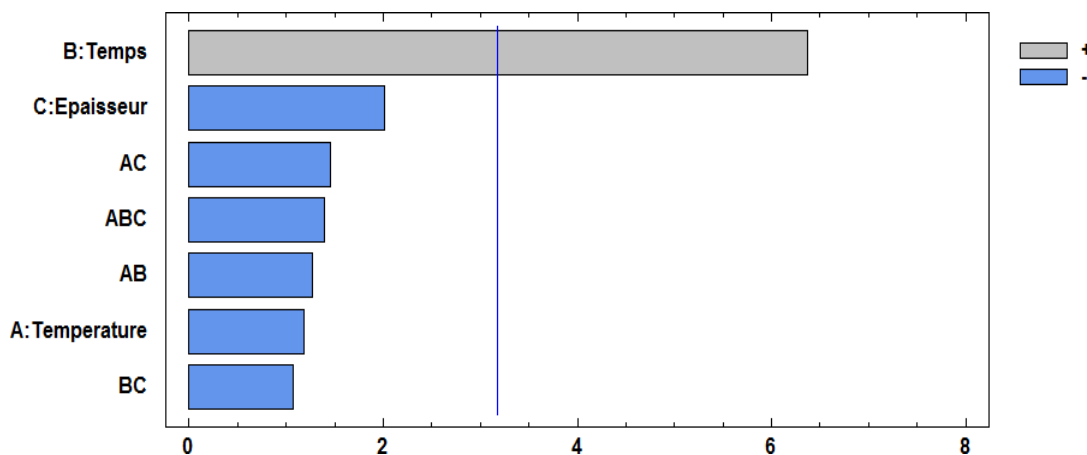


Figure IV. 16 : Diagramme de Pareto des effets standardisés de deuxième plan.

L'examen du diagramme de Pareto (figure IV.16) indique qu'un seul coefficient a un effet significatif, les sept restants peuvent être négligés ; le polynôme d'approximation s'écrit alors :

$$y = 1,265 + 1,0525 \times Temps \quad (III-6)$$

De même, la surface de réponse illustrée par la figure IV.17 montre que le maximum d'antimoine correspond au maximum de temps quelles que soient les valeurs des autres facteurs.

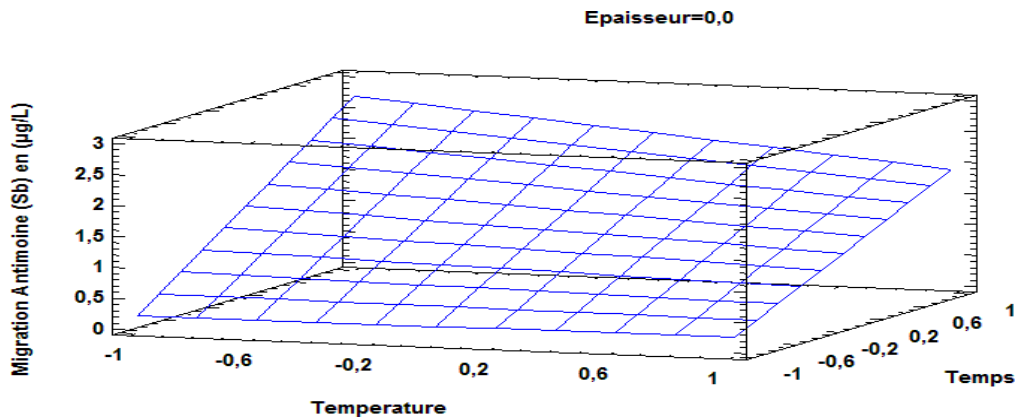


Figure IV.17 : Surface de réponse de la migration de l'antimoine en fonction de temps et de température pour le domaine de temps large.

Après avoir déterminé le polynôme d'approximation, une illustration graphique représente la comparaison entre les valeurs calculées selon le modèle et les valeurs expérimentales (Figure IV.18).

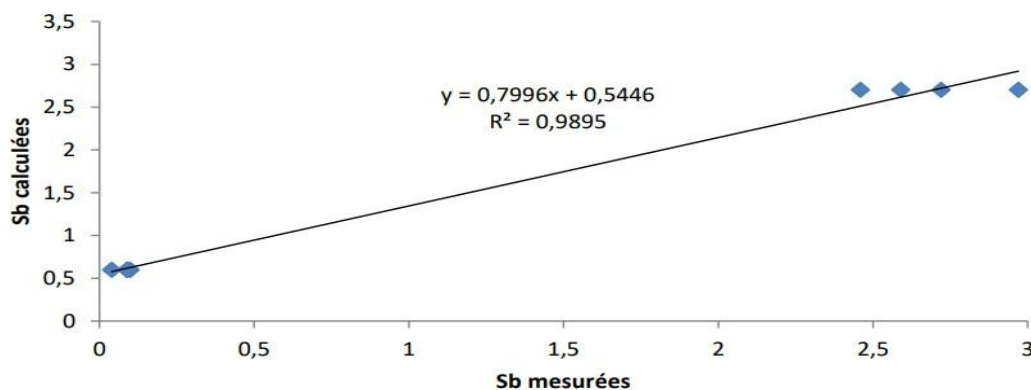


Figure IV.18 : Comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées de la migration de l'antimoine pour le domaine du temps large.

En analysant la figure IV.18, nous pouvons conclure que le modèle mathématique correspond parfaitement et décrit bien le phénomène de migration de Sb dans le domaine large de temps avec un indicateur de précision $R^2 = 0,98$.

IV.6.3 Détermination des paramètres de transport de l'antimoine

A. Concentration de l'antimoine dans le PET

Les résultats des concentrations totales d'antimoine dans les bouteilles en PET sont énumérés dans le tableau IV. 9. La concentration en Sb varie de 210,96 à 280,50 mg/ kg. La concentration médiane de Sb dans les plastiques est de 250,22 mg/ kg, valeur qui est similaire ou supérieure aux autres résultats observés dans d'autres études [59,84,57,97,131]. Par exemple, la concentration de Sb dans les bouteilles de PET de Chine, d'Allemagne, des États-Unis (Arizona), de Hongrie, du Nigéria et de Grande-Bretagne sont respectivement : 104 à 166 mg / kg [95], 260 mg / kg [131], 213 mg / kg [57], 210 à 290 mg / kg [84], 178 à 287 mg / kg et 195 à 242 mg / kg [59], indiquant que la concentration en Sb dans les bouteilles en PET dépend de la qualité et de la source d'approvisionnement en plastique, ce qui explique les résultats obtenus pour les bouteilles algériennes et, comme déjà signalé, la majorité des embouteilleurs algériens ont la même source de préforme.

Tableau IV. 9 : Concentration d'antimoine dans l'eau des bouteilles en PET.

Echantillons	Région	Sb (mg/kg)
PET 1	Centre 1	220.10
PET 2	Centre 2	250.23
PET 3	Centre 3	275.50
PET 4	Ouest 1	235.25
PET 5	Ouest 2	250.30
PET 6	Ouest 3	244.22
PET 7	Sud 1	276.25
PET 8	Sud 2	280.50
PET 9	Sud 3	235.65
PET 10	Est1	210.96
PET 11	Est 2	250.20
PET 12	Est 3	267.14

B. Calcul de coefficient de diffusion de la migration spécifique

A partir des résultats expérimentaux d'une marque représentative (PET 8) pour une bouteille de contenance 150 cL et 33 cL nous allons calculer le coefficient de diffusion D de la migration spécifique de l'antimoine selon l'équation I-19.

Le graphique des quantités migrées de Sb par rapport à la racine carrée du temps montre une relation linéaire dans toutes les conditions de température et de durée de stockage.

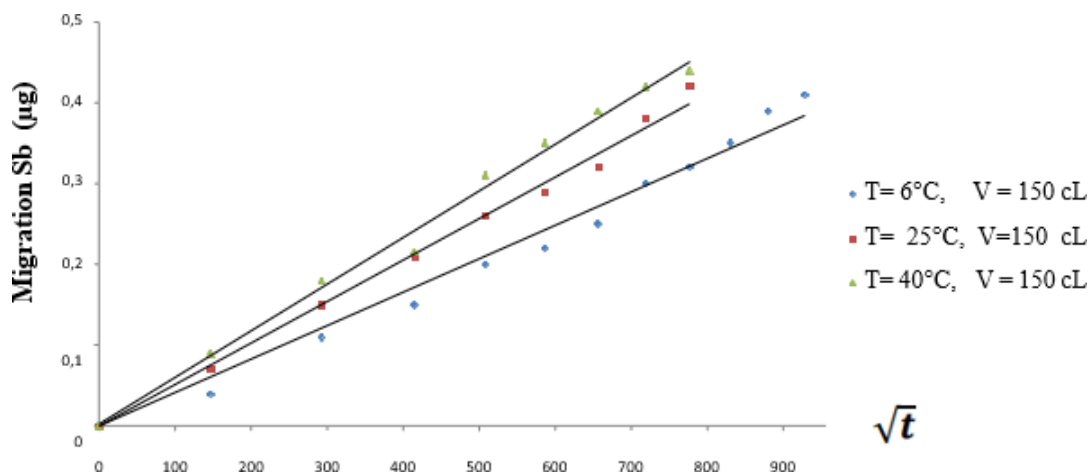


Figure IV.19 : Cinétique de migration de l'antimoine des bouteilles 150 cL en PET dans de l'eau minérale pour différentes températures.

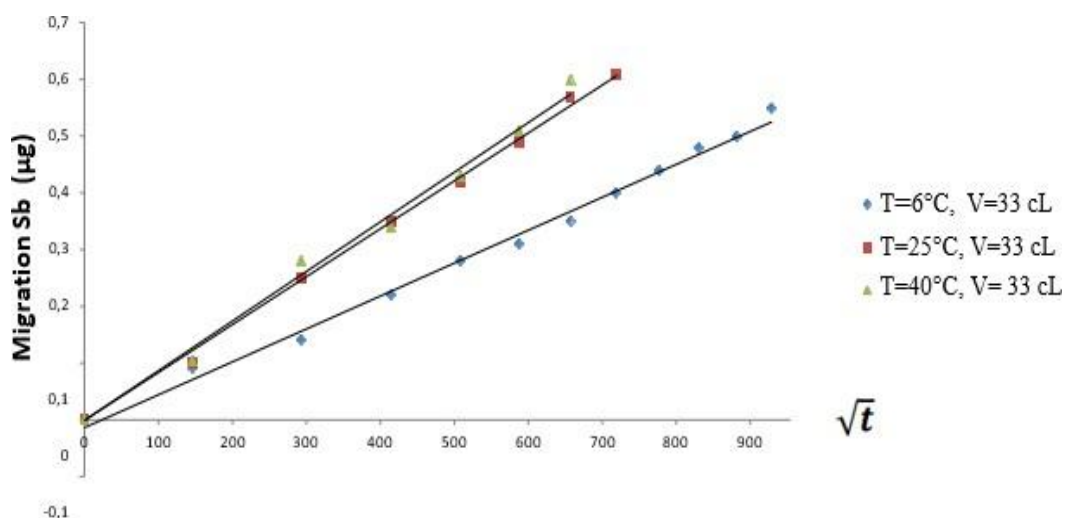


Figure IV.20 : Cinétique de migration de l'antimoine des bouteilles 33 cL en PET dans de l'eau minérale pour différentes températures.

Les courbes sur les figures IV.19 et IV. 20 montrent bien un comportement typique de migration de type Fickien.

Les pentes de toutes les corrélations linéaires ont été appliquées à l'équation (I-19) pour déterminer le coefficient de diffusion de Sb. Le coefficient de diffusion de Sb varie de $2,16 \times 10^{-18}$ à $3,72 \times 10^{-18}$ cm²/s pour les bouteilles 150 cL et de $3,59 \times 10^{-17}$ à $8,55 \times 10^{-17}$ cm²/s. Les coefficients de diffusion de l'antimoine déterminés dans cette étude sont représentés et comparés avec d'autres valeurs mentionnées dans des études similaires (tableau IV.10). Le coefficient de diffusion D varie en fonction de la température et de la qualité des emballages en plastique et des simulants alimentaires.

Tableau IV.10 : Coefficient de diffusion de l'antimoine dans le PET.

Auteurs	D (cm²/s)			Simulant
	Température °C			
	6	25	40	
Well et al.[132]	-	5.80x10 ⁻²¹	2.23x10 ⁻¹⁹	Acide acétique 3%
Haldiman et al. [133]	-	4.10x10 ⁻¹⁹	1.57x10 ⁻¹⁷	Acide acétique 3%
Rungchang et al. [134]	-	2.20x10 ⁻²¹	4.80x10 ⁻²⁰	eau MQ
Notre étude [8] 150 cL	2.16 x 10 ⁻¹⁸	3.06x10 ⁻¹⁸	3.72x10 ⁻¹⁸	Eau minérale
33 cL	3.59x10 ⁻¹⁷	7.94x10 ⁻¹⁷	8.55x10 ⁻¹⁷	Eau minérale

La dépendance du coefficient de diffusion de Sb avec la température a été étudiée à l'aide de l'équation d'Arrhenius.

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{III-7})$$

Où D_0 est le facteur pré-exponentiel (cm²/s), E_A est l'énergie d'activation (kJ / mol), T est la température (K) et R est la constante des gaz parfaits (kJ / mol. K).

Les valeurs du coefficient de diffusion calculées pour les différentes températures ont été déterminées, indiquant la dépendance à la loi d'Arrhenius. De la pente de ces lignes droites décrites par l'équation d'Arrhenius, l'énergie d'activation est déduite. D_0 et E_A ont été calculés à partir de l'intersection du tracé linéaire de l'inverse de la température (K) et le logarithme du coefficient de diffusion (figure IV.21).

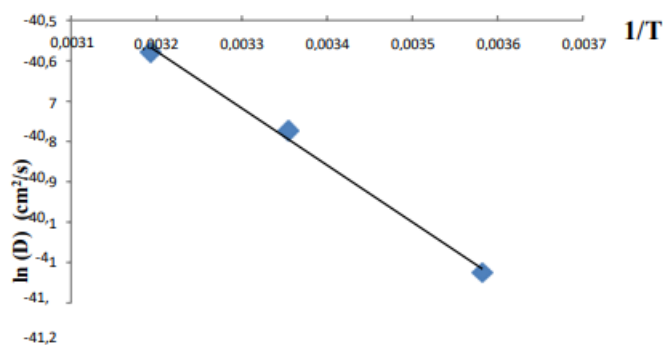


Figure IV.21 : Diagramme d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'antimoine dans le PET pour la bouteille 150 cL.

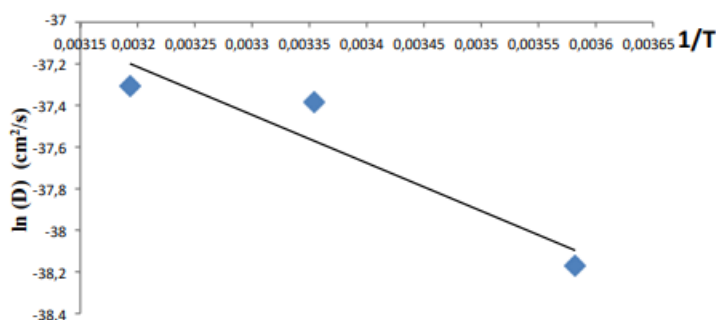


Figure IV.22 : Diagramme d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'antimoine dans le PET pour la bouteille 33 cL.

Les valeurs de D_0 et E_A déterminés dans cette étude ($4,43 \times 10^{15} \text{ cm}^2/\text{s}$; $11,73 \text{ kJ / mol}$) pour la bouteille 150 cL, ($6,54 \times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{s}$; $19,21 \text{ kJ / mol}$) et cela pour une température de stockage comprise entre 6 et 40°C sont différentes de celles trouvées par d'autres auteurs [132,134]. D_0 est influencé par la température, la surface, la teneur en Sb dans les bouteilles en PET (C_{p0}) et le liquide simulant.

IV.6.4 Évaluation des risques pour la santé humaine liés à l'antimoine

Selon les résultats obtenus, la migration spécifique de l'antimoine dans l'eau minérale pour toutes les bouteilles étudiées ne dépasse pas la valeur requise par la législation européenne et mondiale pour différents paramètres d'étude, mais il est nécessaire d'estimer le risque causé par une exposition prolongée à de faibles niveaux de Sb. Les résultats de l'analyse du plan expérimental représenté dans le tableau IV.8 donne :

$$\begin{aligned} \text{Apport Journalier Chronique} = & 285,226 + 237,519 \times \text{Concentration Sb} + 95,2263 \times \\ & \text{Consommation moyenne} - 213,891 \times \text{Poids corporel} + 79,0237 \times \text{Concentration Sb} \times \\ & \text{Consommation moyenne} - 178,169 \times \text{Concentration Sb} \times \text{Poids corporel} - 71,4463 \times \\ & \text{Consommation moyenne} \times \text{Poids corporel} - 59,2387 \times \text{Concentration Sb} \times \text{Consommation} \\ & \text{moyenne} \times \text{Poids corporel} \end{aligned} \quad (\text{III-8})$$

$$\begin{aligned} \text{AJC} = & 285,226 + 237,519 \times X_1 + 95,2263 \times X_2 - 213,891 \times X_3 + 79,0237 \times X_1.X_2 - 178,169 \times \\ & X_1.X_3 - 71,4463 \times X_2.X_3 - 59,2387 \times X_1.X_2.X_3 \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

Cette fonction permet de calculer la valeur de l'AJC pour tous les cas, tout au long de la période limite de consommation de la bouteille. Comme le montre le tableau IV.11, les valeurs de l'AJC augmentent avec la diminution du poids corporel, ainsi qu'avec l'augmentation de la température et du temps. Le passage du maximum au minimum entraîne une augmentation de l'AJC de 77 %. Comme le montre la figure IV.23, la réponse en surface indique que le maximum de l'AJC correspond au minimum du poids corporel. Ces résultats mettent en évidence l'impact significatif de ces facteurs, soulignant la nécessité de surveiller de près les conditions de conservation des produits. Des recherches supplémentaires pourraient explorer d'autres variables influençant l'AJC, afin de garantir la sécurité et l'efficacité des produits sur le long terme.

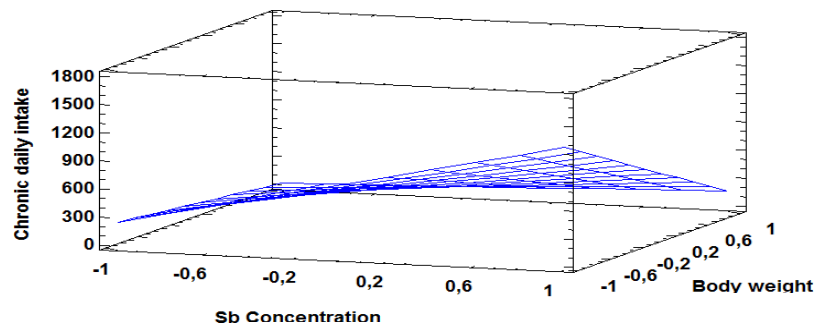


Figure IV.23 : Surface de réponse pour l'AJC en fonction des variables poids corporel et teneur en Sb.

Tableau IV.11: Apport Journalier Chronique de Sb basé sur l'antimoine libéré par les bouteilles en PET.

Temps (mois)	Température (°C)	AJC (ng/kg/d)					
		Enfant (kg)			Adulte (kg)		
		10	20	30	60	70	72
1	6	68.00	34.00	22.67	22.67	19.43	18.89
	24	100.00	50.00	33.33	33.33	28.57	27.78
	40	115.00	57.50	38.33	38.33	32.86	31.94
3	6	115.00	57.50	38.33	38.33	32.86	31.94
	24	135.00	67.50	45.00	45.00	38.57	37.50
	40	141.00	70.50	47.00	47.00	40.29	39.17
6	6	172.00	86.00	57.33	57.33	49.14	47.78
	24	192.00	96.00	64.00	64.00	54.86	54.86
	40	201.00	100.50	67.00	67.00	57.43	57.43
9	6	235.00	117.50	78.33	78.33	67.14	65.28
	24	240.00	120.00	80.00	80.00	68.57	66.67
	40	246.00	123.00	82.00	82.00	70.29	68.33
12	6	246.00	123.00	82.00	82.00	70.29	68.33
	24	253.00	126.50	84.33	84.33	72.29	70.28
	40	259.00	129.50	86.33	86.33	74.00	71.94

IV.7 Bilan des composés identifiés dans les bouteilles en PET

Les figures IV.24 et IV.25 montrent les deux chromatogrammes obtenus avec les deux protocoles d'extraction. Ils sont denses et nécessitent des interprétations minutieuses.

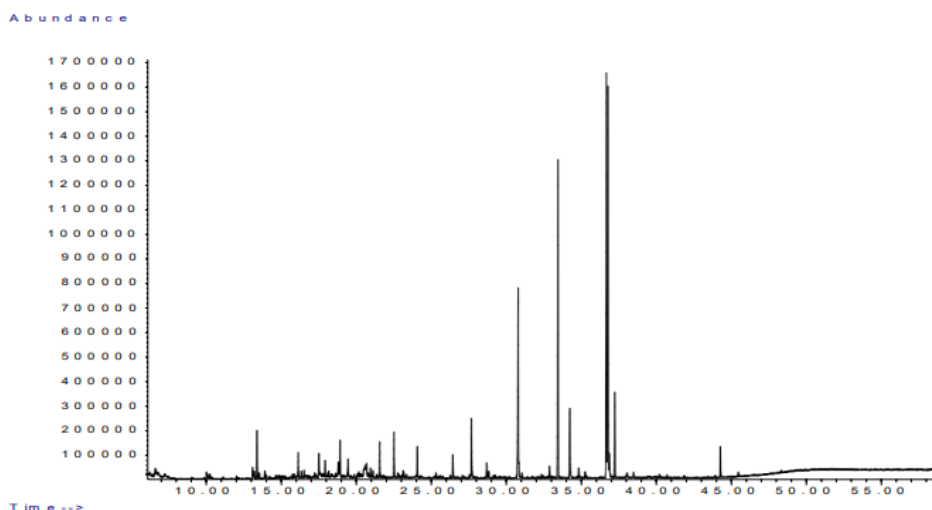


Figure IV.24 : Chromatogramme correspondant à l'eau embouteillée après 15 jours de vieillissement par ELL et analysée par CG/SM.

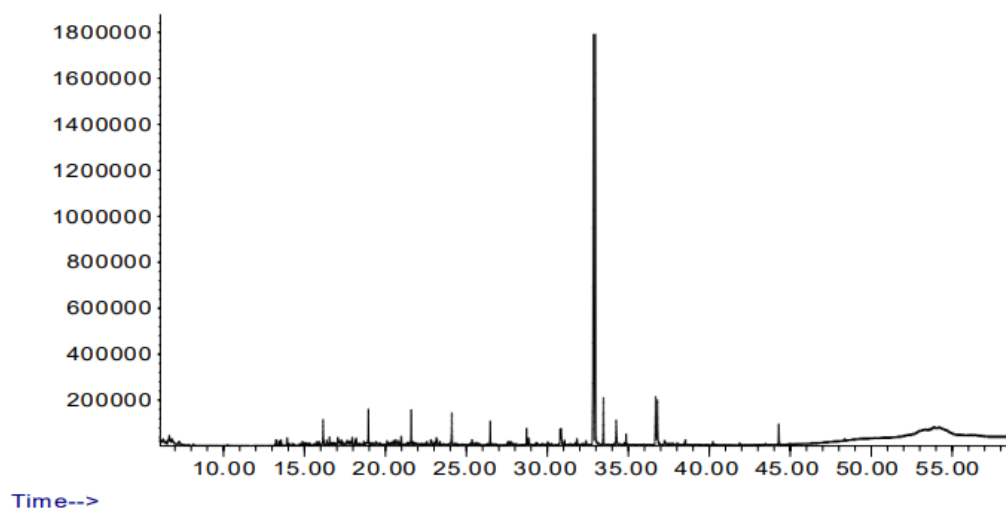


Figure IV.25 : Chromatogramme correspondant à l'eau embouteillée après 356 jours de vieillissement par ELL et analysée par CG-SM.

L'identification des molécules a d'abord reposé sur une simple reconnaissance spectrale à partir de la bibliothèque fournie avec l'instrument.

Les résultats obtenus ont révélé l'existence de composés qui ont migrés du PET à l'eau minérale. Les noms des composés détectés ainsi que leurs classifications sont représentés dans les figures IV.26 et IV.27. Les composés chimiques identifiés dans l'eau minérale dans les deux échantillons appartiennent à plusieurs classes chimiques : Les alcanes, les aldéhydes, les cétones et les phtalates.

Figure IV.26 : Bilan des composés identifiés dans les bouteilles en PET à t = 15 j.

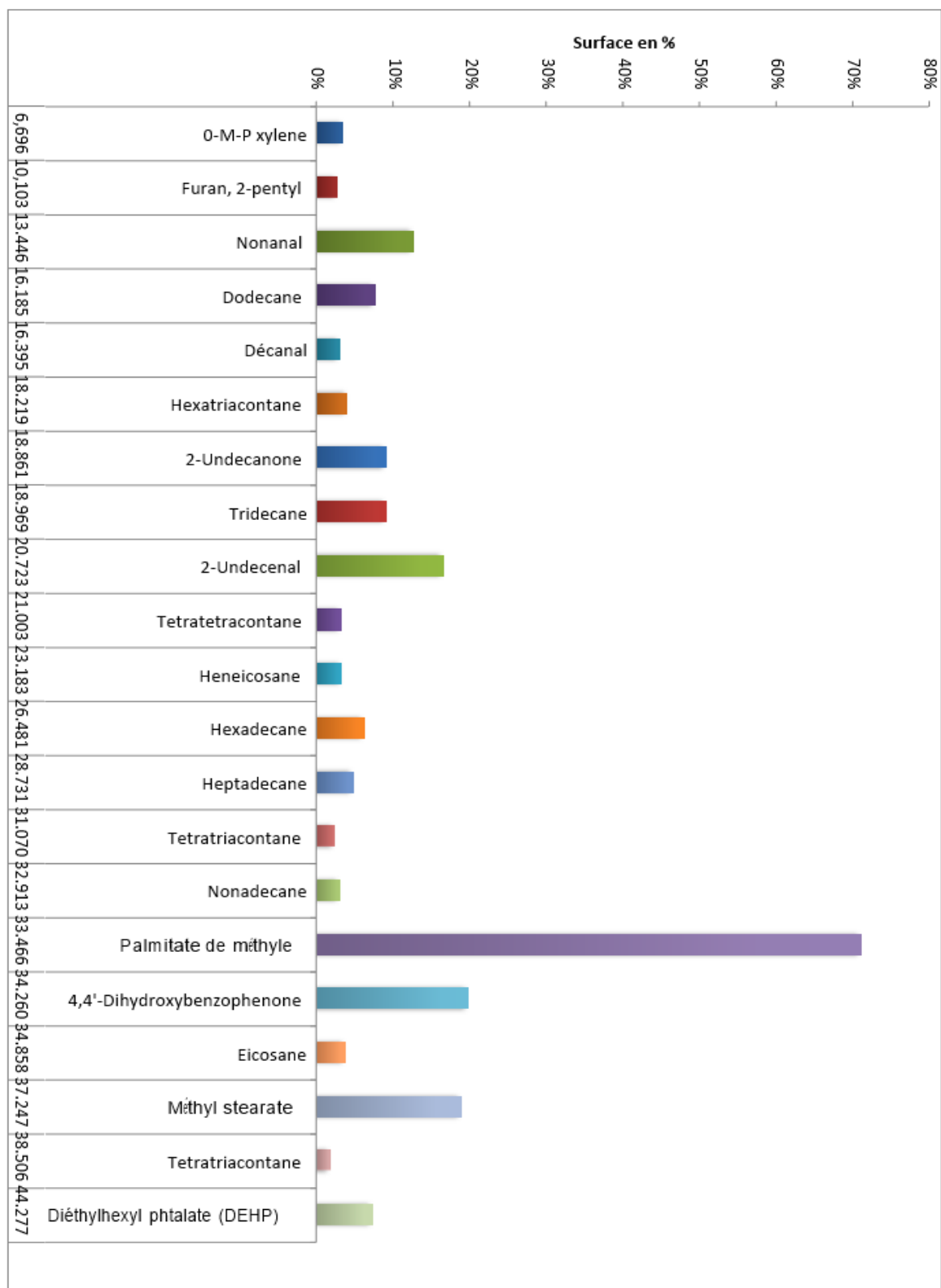
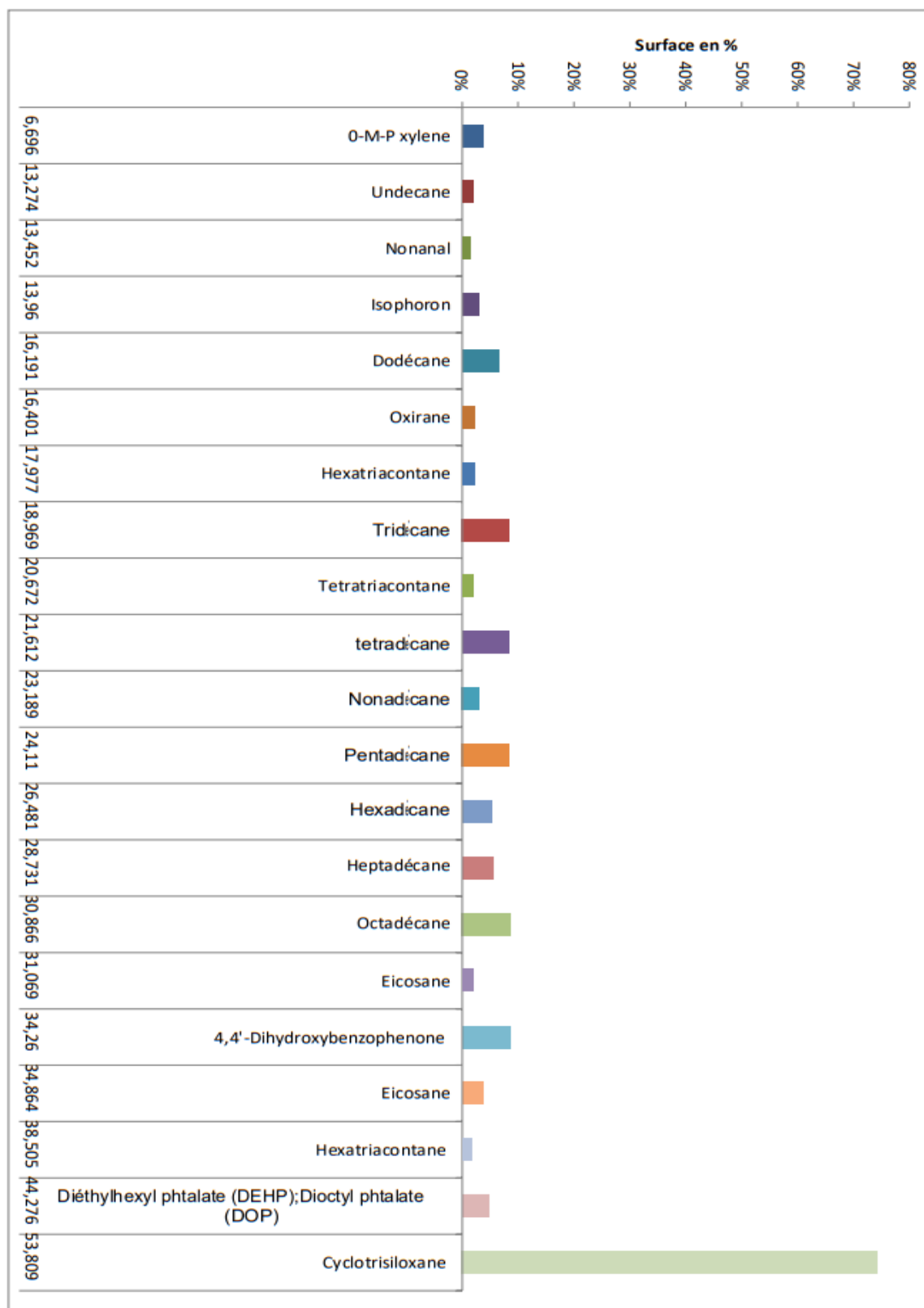


Figure IV.27 : Bilan des composés identifiés dans les bouteilles en PET à t=365 j.



Le xylène a été détecté sous ses deux formes isomériques. Ces substances ont été retrouvées à $t = 15$ jours et à $t = 365$ jours. Il s'agit de composés organiques volatils (COV). L'o-xylène a été identifié par Dutra et al. [135] et Fabris et al. [136], tandis que le p-xylène a été identifié par Dutra et al. [135], Fabris et al. [136] ainsi que Nerin et al. [137]

D'autre part, l'undécane a été identifié par Bayer [138]. Il n'est présent que dans la bouteille à $t = 15$ jours. En revanche, les composés suivants ont été identifiés à $t = 15$ jours et à $t = 365$ jours, et ont été mentionnés par plusieurs auteurs : dodécane, hexatriacontane, tridecane, tétratétracontane, hénicosane, tétratriacontane, nonadécane, néxadécane, heptadécane, eicosane, hénicosane.

D'autres alcanes ont été identifiés à $t = 365$ jours, tels que : l'undécane, le 1,2-15,16-diepoxylhexadécane, le pentadécane, le tétradécane, l'octadécane, le cyclotrisiloxane, l'hexatriacontane et le tétracosane. Ces alcanes sont des COV qui ont également été identifiés par d'autres auteurs.

Le diéthylhexyl phtalate (DEHP) et le dioctyl phtalate (DOP) ont été identifiés à $t = 365$ jours par contre à $t = 15$ jours, seul le diéthylhexyl phtalate a été détecté. Ces composés ont été identifiés par D'autres auteurs Balafas et al. [139], Biscardi et al. [140] ont signalé la présence de DEHP dans l'eau embouteillée en PET. D'autres auteurs ont montré la présence de DEHP dans l'eau minérale après 9 mois de stockage dans des bouteilles en PET. Dans l'étude conduite par Leivadara [141], le DEHP n'a été détecté que dans les eaux embouteillées et les plus fortes concentrations sont obtenues lors du stockage dans les conditions recommandées, à la température de 24°C [19].

Le nonanal a été identifié dans l'échantillon à $t = 365$ jours. Il a été identifié par plusieurs auteurs : Dutra et al. [135], Fabris et al. [136], Nerin et al. [137], Bayer et al. [138]. C'est un aldéhyde, l'explication de sa présence est qu'il peut être un produit de dégradation thermique des PE utilisés comme lubrifiants dans la formulation du PET [139]. Ces molécules peuvent facilement migrer vers les denrées au contact des bouteilles en PET et induire une détérioration de leurs propriétés organoleptiques [19].

Le 4,4'-dihydroxybenzophenone a été identifié à $t = 15$ jours et $t = 365$ jours. C'est un additif utilisé comme Anti UV. C'est une Substance à activité endocrinienne admise par l'UE pour le contact avec les aliments.

IV.8 Conclusion

Les différentes techniques mises en œuvre dans ce chapitre telles que la migration globale, la migration spécifique, la modélisation et l'identification des migrants potentiels par CG/SM ont permis de mettre en évidence l'interaction entre le polymère et l'eau. Les valeurs de la migration globale obtenues pour tous les échantillons de PET testés par la méthode conventionnelle d'immersion totale sont nettement inférieures aux limites autorisées par la directive européenne 10/2011. De même pour la migration spécifique, toutes les valeurs sont inférieures à la limite fixée par la législation.

Le coefficient de diffusion de l'antimoine présent dans le PET a été expérimentalement déterminé pour les deux formats de bouteilles considérés. La planification factorielle 2^3 a permis de modéliser la migration de l'antimoine dans l'eau minérale en tenant compte de l'influence de la température, du temps et de l'épaisseur pour deux domaines de temps différents englobant toute la période de validité du produit. Ce modèle a l'avantage d'être simple et rapide.

L'analyse par CG/SM suivant un protocole d'extraction Liquide liquide a permis d'obtenir une large liste de molécules correspondant à des familles de composés chimiques variées, et ce, après des temps de stockage de 15 et 365 jours.

Conclusion générale et perspective

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse a été d'étudier les interactions contenu contenant et de mettre en évidence la question de la migration des constituants des bouteilles en PET vers l'eau conditionnée, en prenant en compte un maximum de paramètres pour l'évaluation des risques sanitaires liés à ce phénomène de migration.

Elle a débuté par un bilan sur les méthodes de caractérisation physico-chimiques du polymère utilisé. Par la suite, l'étude a été focalisée sur le test de migration globale qui permet de proposer un modèle par une approche numérique (plan factoriel) à partir de la prédiction statistique des résultats expérimentaux faite par le logiciel statgraphic centrillon XVI. Cette méthode associée à d'autres moyens d'analyse a permis de réduire le temps et les coûts du travail expérimental et a donné une réponse rapide sur l'adaptabilité de l'emballage. Enfin, différentes méthodes ont été exposées pour suivre l'évolution du couple contenant – contenu en fonction du temps de vieillissement par le suivi de la morphologie de l'emballage alimentaire et la stabilité de la composition de l'aliment liquide en utilisant des techniques d'extraction et des méthodes analytiques pour l'identification.

Les valeurs de migration globale obtenues pour le PET testé par la méthode d'immersion totale pour différentes températures varient entre 2,52 à 3,65 mg/dm². L'ensemble de ces valeurs reste en dessous de la limite fixée par la directive européenne 90/128/CEE qui est 10 mg/dm². Par conséquent, on peut conclure que les échantillons de PET pourraient être utilisés comme emballages pour les denrées alimentaire aussi longtemps que la température de l'exposition ne dépasse pas 40°C et à condition que les études de migrations spécifiques, en particulier, pour les composés toxiques ou cancérigènes, soient faites pour évaluer leur taux de migration afin de garantir la sécurité des consommateurs. Selon les résultats de cette étude, la migration spécifique de l'antimoine pour l'ensemble des bouteilles étudiées ne dépasse pas la valeur exigée par les législations national, européenne et mondiale, et ce, pour les différentes températures considérées : 6, 25 et 40°C et pour un temps allant de 6 heures jusqu'à la date limite de consommation (365 J).

Le plan factoriel a permis de modéliser la migration de l'antimoine rien qu'en se basant sur la série d'expériences réalisées. Ainsi, nous avons pu proposer un outil simple de quantification de la migration globale sur le domaine étudié, sous forme d'un polynôme d'ordre 1.

L'effet du vieillissement sur l'emballage plastique est observé dans l'analyse des résultats de caractérisation du PET qui ont permis d'avoir une indication d'une probabilité d'interaction entre l'emballage plastique et l'eau minérale vu que la température de transition vitreuse a augmenté de 15,5 % et que le taux de cristallinité est passé de 30% à 48,7%. En ce qui concerne l'eau minérale, les résultats ont montré que les paramètres physicochimiques trouvés sont dans les limites exigées par les normes internationales et que les indications reportées sur les étiquettes ne représentent pas les valeurs réelles des produits.

Le stockage de l'eau a conduit à l'augmentation de quelques valeurs telles que le pH, TDS, COD, nitrate, sodium et à la diminution du chlorure, du calcium et du potassium. Ces variations sont la conséquence de l'exposition au soleil que le couple contenant contenu a subi.

Les résultats du premier modèle ont montré que les trois paramètres d'étude : température, temps et épaisseur de la bouteille ont une influence sur la migration de l'antimoine quelle que soit la température d'étude. L'effet du temps est plus déterminant vu que son passage de sa valeur minimum à sa valeur maximum fait augmenter la migration de l'antimoine de 88%, ce qui nous a orientés à étudier cette migration sur un deuxième domaine de temps plus large où une fonction polynomiale simple en fonction d'un seul paramètre a été déterminée avec un indicateur de précision $R^2 = 0,98$.

Cette étude met en évidence l'impact du poids corporel, de la température et du temps sur les valeurs de l'AJC, avec une variation de 77 % entre les extrêmes. Elle souligne la nécessité de surveiller ces facteurs pour assurer la sécurité et l'efficacité des produits. Par ailleurs, les résultats montrent que la consommation d'eau minérale contenant de l'antimoine libéré par des bouteilles en PET ne présente aucun risque pour les adultes, mais il est recommandé, pour les enfants de moins de 10 kg, de consommer une eau ayant une date de production récente.

L'analyse par CG-SM après extraction liquide liquide a permis d'identifier des composés après 15 jours et 365 jours de contact qui appartiennent à plusieurs classes chimiques : des alcanes, des aldéhydes, des cétones et des phtalates.

En perspective, il serait important de se concentrer sur la caractérisation du PET dans les bouteilles destinées à être utilisées pour différents types d'eau et de boissons, ainsi que sur la forme sous laquelle l'antimoine est présent dans le PET, d'une part, et sur la quantification des migrants potentiels tels que les oligomères, les dérivés du benzène, les phtalates, d'autre part, afin de réaliser une modélisation spécifique des migrants cibles, d'évaluer leur potentiel migratoire et de les comparer avec les limites de migration autorisées, dans le but de mieux cerner l'impact potentiel des contaminants.

Références bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **MARCEL, H.** Fonction emballage. Techniques de l'ingénieur. Réf. AG6000 v1. Paris : Techniques de l'ingénieur, 2002.
- [2] **MAKSIMOV, R. D., MERII MERI, R., KALNIN, M., ZICANS, J.** Mechanical properties of polyethylene and poly (ethylene terephthalate) blends. *Mekhanika Kompozitnykh Materialov*, 2003, vol. 39, n° 3, pp. 291–301.
- [3] **CHEN, S., XIE, S., GUANG, S., BAO, J., ZHANG, X., CHEN, W.** Crystallization and thermal behaviors of poly (ethylene terephthalate) /bisphenols complexes through melt post-polycondensation. *Polymers (Basel)*. 2020, vol. 12, n° 12, pp. 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym12123053>.
- [4] **US FOOD AND DRUG ADMINISTRATION.** Food safety and packaging [en ligne]. 2014. <http://www.fda.gov>
- [5] **WELLE, F., FRANZ, R.** Microplastic in bottled natural mineral water – literature review and considerations on exposure and risk assessment. *Food Additives and Contaminants*. 2018, vol. 12, pp. 2482–2492.
- [6] **UNION EUROPÉENNE.** Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Official Journal of the European Union*. 2011, L12, pp. 1–89.
- [7] **LABADI, A. S., HAMMACHE, H.** Étude comparative des eaux minérales et des eaux de sources produites en Algérie. *Larhyss Journal*. 2016, n° 28, pp. 319–342. ISSN 1112-3680.
- [8] **ZMIT, B., BELHANECH-BENSEMRA, N.** Antimony leaching from PET plastic into bottled water in Algerian market. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2019. DOI : 10.1007/s10661-019-7891-4.
- [9] **Precise Market Intelligence and Advisory.** Polyethylene terephthalate market. <https://www.mordorintelligence.com/fr/industry-reports/polyethylene-terephthalate-market>
- [10] **AGROLINE.** L'essentiel de l'agroalimentaire et l'agriculture. Magazine. 2016, n° 101 (juillet/septembre).
- [11] **GÉNIE ALIMENTAIRE.** Les matériaux d'emballage. <https://www.genie-alimentaire.com/spip.php?article117>
- [12] **NAÏT-ALI, K. L.** Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat : Chimie des matériaux. Montpellier : Université Montpellier II, 2008, 220 p.
- [13] **AFSSA.** Évaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson. Paris : AFSSA, 2006.
- [14] **KONKOL, L.** Contaminant levels in recycled PET plastic. Victoria : Swinburne University of Technology, 2004.
- [15] **DRNID, G.** Extrusion-soufflage et injection-soufflage avec ou sans bi-étirage. In : Techniques de l'ingénieur. Réf. A3700. Paris : Techniques de l'ingénieur, 1996, pp. 1–26.
- [16] **PLANTAMURA, B.** Soufflage de corps creux bi-orientés. In : Techniques de l'ingénieur. Réf. AM3700. Paris : Techniques de l'ingénieur, 2012, pp. 1–24.

- [17] **CHEVALIER, L., MARCO, Y., REGNIER, G.** Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET. *Mécanique & Industries*. 2001, vol. 2, pp. 29–248.
- [18] **ETIENNE, S., DAVID, L.** Introduction à la physique des polymères. Paris : Dunod, 2002.
- [19] **KASSOUF, A.** Sécurité sanitaire des denrées au contact de matériau d'emballage : proposition d'une démarche méthodologique. Thèse de doctorat : Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement. Paris : Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 2015.
- [20] **SEVERIN, I., RIQUET, A. M., CHAGNON, M. C.** Évaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*. 2011, vol. 46, n° 2, pp. 59–66.
- [21] **NIELSEN, T. et JÄGERSTAD, M.** Flavour scalping by food packaging. *Trends in Food Science & Technology*. 1994, vol. 5, n° 11, pp. 353–356.
- [22] **SAJILATA, M. G., SAVITHA, K., SINGHAL, R. S., KANETKAR, V. R.** Scalping of flavors in packaged foods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2007, vol. 6, pp. 17–35.
- [23] **ARVANITOYANNIS, I. S., BOSNEA, L.** Migration of substances from food packaging materials to foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2004, vol. 44, pp. 63–76.
- [24] **KATAN, L. L.** Migration from food contact materials. London : Blackie Academic and Professional, 1996, pp. 1–10.
- [25] **AMINABHAVI, T. M., SHIVAPUTRAPPA, B. H.** Thermodynamic study on the sorption of liquids by polymer films. *Journal of Chemical Education*. 1991, n° 4, pp. 343–346.
- [26] **MERCEA, P.** Model for diffusion in polymer in plastic food packaging materials : barrier function, mass transport, quality assurance, legislation. In : **PIRINGER, O. G. et BANER, A. L.** (éd.). *Plastic packaging materials for food : barrier function, mass transport, quality assurance, and legislation*. New York : Wiley-VCH, 1999, pp. 125–157.
- [27] **SALAME, M.** The use of barrier polymers in food and beverage packaging. In : **FINLAYSON, K. M.** (éd.). *Plastic Film Technology, Volume One - High Barrier Plastics Film for Packaging*. Lancaster, Pennsylvania : Technomic Publishing Company, 1989, pp. 132–145.
- [28] **BOERSMA, A., CANGIALOSI, D., PICKEN, S. J.** Mobility and solubility of antioxidants and oxygen in glassy polymers. III. Influence of deformation and orientation on oxygen permeability. *Polymer*. 2003, vol. 44, n° 8, pp. 2463–2471.
- [29] **LUTZOW, N., TIHMINLIOGLU, A., DANNER, R. P., DUDA, J. L., DE HAAN, A., WAMIER, G., ZIELINSKI, J. M.** Diffusion of toluene and n-heptane in polyethylenes of different crystallinity. *Polymer*. 1999, vol. 40, pp. 2797–2803.
- [30] **VERGNAUD, J. M.** Liquid Transport Process in Polymer Materials : Modeling and Industrial Application. New York : Prentice Hall, 1991.
- [31] **SHIEH, L. Y., PEPPAS, N. A.** Solute and penetrant diffusion in swellable polymer. XI. The dynamic swelling behavior of hydrophilic copolymers containing multiethylene glycol dimethacrylates. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991, vol. 42, pp. 1579–1587.

- [32] **LUCHT, L. M., PEPPAS, N. A.** Transport of penetrants in the macromolecular structure of colas.
- [33] **AMINABHAVI, T. M., HARLAPUR, S. F., BALUNDGI, R. H., ORTEGO, J. D.** Sorption kinetics and diffusion of alkanes into tetrafluoroethylene/propylene copolymer membrane. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, vol. 59, pp. 1857–1870.
- [34] **LIU, H., LI, J., HU, Y.** A transport model for sorption and desorption of penetrants in glassy polymer membrane. *Fluid Phase Equilibria*. 1999, vol. 158–160, pp. 1035–1044.
- [35] **VAN KREVELEN, D.** *Properties of Polymers*. Amsterdam : Elsevier Science Pub Co., 1990.
- [36] **CRANK, J., PARK, J. S.** *Diffusion in Polymer*. London : Academic Press, 1978.
CROSBY, N. T. *Food Packaging Material : Aspect of Analysis and Migration of Contaminants*. London : Applied Science Publisher, 1981.
- [37] **DUDA, J. L., ZIELINSKI, J. M.** Free-volume theory. In : **NEOGI, P.** (éd.). *Diffusion in Polymers*. New York : Marcel Dekker Inc., 1996, pp. 143–171.
- [38] **CHALYKH, A. Y., PUCHKOV, N. I., ORLOVA, S. P., SHCIPACHEVA, N. A.** Diffusion and sorption of solvent in polypropylene. *Polymer Science*. 1979, vol. 21, pp. 1486–1496.
- [39] **BILLOVITS, G. F., DURNING, C. J.** Penetrant transport in semi-crystalline poly (ethylene terephthalate). *Polymer*. 1988, vol. 29, pp. 1468–1484.
- [40] **NEWAY, B., WESTBERG, A., MATTOZZI, A., HEDENQVIST, M. S., BASCHETTI, M. G., MATHOT, V. B. F., GEDDE, U. W.** Free volume and transport properties of homogeneous poly(ethylene-co-octene) s. *Polymer*. 2004, article in press.
- [41] **D'ANIELLO, C., GUADAGNO, L., GORRASI, G., VITTORIA, V.** Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene. *Polymer*. 2000, vol. 41, pp. 2515–2525.
- [42] **MOHNEY, S. S., HERNANDEZ, R. J., GIACIN, J. R., MILTZ, J.** Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package liner. *Journal of Food Science*. 1988, vol. 53, pp. 253–257.
- [43] **WOODWARD, A. E., CRISSMAN, J. M., SAVER, J. A.** Investigations of dynamic mechanical properties of some polyamides. *Journal of Polymer Science*. 1960, vol. 23, pp. 20–25.
- [44] **AMINABHAVI, T. M., H. G.** Sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling of high density polyethylene geomembrane in the presence of hazardous organic liquid. *Journal of Hazardous Materials*. 1999, vol. 64, n° 3, pp. 251–262.
- [45] **NIR, M. M., RAM, A., MILTZ, J.** Sorption and migration of organic liquids in poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*. 1996, vol. 36, n° 6, pp. 862–868.
- [46] **VAN LUNE, F. S., NIJSSEN, L. M., LINSSEN, J. P. H.** Absorption of methanol and toluene by polyester-based boules. *Packaging Science and Technology*. 1997, pp. 221–227.

- [47] **AMINABHAVI, T. M., MUNNOLLI, R. S.** An assessment of chemical compatibility of bromobutyl rubber, chlorosulfonated polyethylene and epichlorohydrin membranes in the presence of some hazardous organic liquids. *Journal of Hazardous Materials*. 1994, vol. 38, n° 2, pp. 223–242.
- [48] **AMINABHAVI, T. M., PHAYDE, H. T. S., ORTEGO, J. D., VERGNAUD, J. M.** Sorption/diffusion of aliphatic ester into tetrafluoroethylene/propylene copolymeric membranes in the temperature interval from 25 to 70 °C. *European Polymer Journal*. 1996, vol. 2, n° 9, pp. 1117–1126.
- [49] **KHINNAVAR, R. S., AMINABHAVI, T. M., BALUNDGI, R. H., KUTAC, A., SHUKLA, S.** Resistance of barrier elastomers to hazardous organic liquid. *Journal of Hazardous Materials*. 1991, vol. 28, pp. 281–294.
- [50] **DEMERTZIS, P. G., JOHANSSON, F., LIEVENS, C., FRANZ, R.** Development of quick inertness test procedure for multi-use PET container – sorption behavior of bottle wall strips. *Packaging Science and Technology*. 1997, vol. 10, pp. 45–58.
- [51] **TEN HULSCHER, Th. E. M., CORNELISSEN, G.** Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants – a review. *Chemosphere*. 1996, vol. 32, n° 4, pp. 609–626.
- [52] **NEOGI, P.** Transport Phenomena in Polymer Membranes. In : NEOGI, P. (éd.). *Diffusion in Polymer*. New York : Marcel Dekker Inc., 1996, pp. 173–209.
- [53] **ROGERS, C. E.** Permeation of gases and vapors in polymers. In : COMYN, J. (éd.). *Polymer Permeability*. London : Elsevier Applied Science, 1985.
- [54] **COE, J. S.** Chemical Equilibrium. An Introduction. London : Methuen Educational Ltd., 1971, pp. 1–7.
- [55] **SMITH, E. B.** Basic Chemical Thermodynamic. Oxford : Clarendon Press, 1993, pp. 36–62.
- [56] **PEROU, A. L.** Étude des transferts de matière et de chaleur dans des matériaux polymériques. Thèse de doctorat. Saint-Étienne : Université de Saint-Étienne, 1997.
- [57] **WESTERHOFF, P., PRAPAIPONG, P., SHOCK, E., HILLAIREAU, A.** Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research*. 2008, vol. 42, n° 3, pp. 551–556.
- [58] **KERESZTES, S., TATÁR, E., MIHUCZ, V. G., VIRÁG, I., MAJDIK, C., ZÁRAY, G.** Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. *Science of the Total Environment*. 2009, vol. 407, n° 16, pp. 4731–4735.
- [59] **AMINU, T., LIZ, S., BEN, S., CHEDLY, T., HADJ, B.** PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks : the case of British and Nigerian bottles. *Journal of Environmental Monitoring*. 2012, vol. 14, pp. 1237–1247.
- [60] **MONTEIRO, M., NERÍN, C., REYES, F. G. R.** Determination of UV stabilizers in PET bottles by high performance-size exclusion chromatography. *Food Additives and Contaminants*. 1996, vol. 13, n° 5, pp. 575–586.
- [61] **BEGLEY, T. H., HOLLIFIELD, H. C.** Liquid chromatography determination of residual reactants and reaction by-products in polyethylene terephthalate. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. 1989, vol. 72, n° 3, pp. 468–470.

- [62] **KOMOLPRASERT, V., HARGRAVES, W. A., ARMSTRONG, D. J.** Determination of benzene residues in recycled polyethylene terephthalate (PETE) by dynamic headspace gas chromatography. *Food Additives and Contaminants*. 1994, vol. 11, pp. 605–614.
- [63] **SEVERIN, I., RIQUET, A. M., CHAGNON, M. C.** Évaluation et gestion des risques – Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*. 2011, vol. 46, n° 2, pp. 59–66.
- [64] **CARTEEL, L., DEFOSSER, R.** *Techniques de l'ingénieur*. 1996, vol. A3232.
- [65] **PENNARUN, P. Y.** Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Élaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles. Thèse de doctorat. Reims : Université de Reims Champagne-Ardenne, 2001, 291 p.
- [66] **ZAKI, O.** Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Paris : Université Paris-Est, 2008, 192 p.
- [67] **FRANZ, R., WELLE, F.** Investigation of non-intentionally added substances (NIAS) in PET bottles and closures. In : 4th International Symposium on Food Packaging, 19–21 novembre 2008, Prague.
- [68] **GROB, K., CAMUS, P., GONTARD, N., HOELLINGER, H., JOLY, C., MACHEREY, A., MASSET, D., NESSLANY, F., RÉGNIER, J. F., RIQUET, A. M., SAILLARD, P., RIBERA, D.** Need for a better safety evaluation of food contact materials produced from resins. *Food Control*. 2010, vol. 21, pp. 763–769.
- [69] **SCHÄFER, A.** Regulation of food contact materials in the EU. In : BARNES, K. A., SINCLAIR, R. et WATSON, D. H. *Chemical migration and food contact materials*. Boca Raton : CRC Press, 2007.
- [70] **LAU, O., WONG, S.** The migration of plasticizer from cling film into food during microwave heating – effect of fat content and contact time. *Packaging Technology and Science*. 1996, vol. 9, pp. 19–27.
- [71] **LAU, O., WONG, S.** Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography*. 2000, vol. 882, pp. 255–270.
- [72] **BEGLEY, T. H.** Methods and approaches used by FDA to evaluate the safety of food packaging materials. *Food Additives and Contaminants*. 1997, vol. 14, n° 6–7, pp. 545–553.
- [73] **VITRAC, O., JOLY, C.** Contact alimentaire : évaluation de conformité. Partie 1. *Techniques de l'ingénieur*. 2008, réf. AF 6 930, pp. 1–22.
- [74] **RACHLER, M., EMONS, H.** Speciation of antimony for the 21st century : promises and pitfalls. *Trends in Analytical Chemistry*. 2001, vol. 20, pp. 79–90.
- [75] **MADGRAKIAN, T., BOZORGZADEH, E.** Spectrophotometric determination of Sb (III) and Sb (V) in biological samples after micelle-mediated extraction. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 170, pp. 809–813.
- [76] **INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC).** IARC Monograph. 1989, vol. 47, pp. 291–293.
- [77] **GEBEL, T.** Arsenic and antimony : comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions*. 1997, vol. 107, pp. 131–144.

- [78] **VINAS, P., LOPEZ, I.** Liquid chromatography–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry hybridation for antimony speciation in environmental samples. *Talanta*. 2006, vol. 68, pp. 1401–1405.
- [79] **SHOTYK, W., KRACHLER, M., CHEN, B., ZHENG, J.** Antimony : global. *Journal of Environmental Monitoring*. 2005, vol. 7, pp. 1238–1240.
- [80] **HANSEN, H. R., PERGANTIS, S. A.** Investigating the formation of an Sb(V)–citrate complex by HPLC-ICP-MS and HPLC-ES-MS(/MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006, vol. 21, pp. 1240–1248.
- [81] **HANSEN, H. R., PERGANTIS, S. A.** Analytical techniques and methods used for antimony speciation analysis in biological matrices. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008, vol. 23, pp. 1328–1340.
- [82] **HANSEN, H. R., PERGANTIS, S. A.** Identification of Sb(V) complexes in biological and food matrixes and their stibine formation efficiency during hydride generation with ICPMS detection. *Analytical Chemistry*. 2007, vol. 79, pp. 5304–5311.
- [83] **DODD, M., PERGANTIS, S. A., CULLEN, W. R., HAO, L., EIGENDORF, G. K., REIMER, K. J.** Antimony speciation in freshwater plant extracts by using hydride generation–gas chromatography–mass spectrometry. *The Analyst*. 1996, vol. 121, pp. 223–228.
- [84] **TELFORD, K., MAHER, W., KRIKOWA, F.** Measurement of total antimony and antimony species in mine contaminated soils by ICPMS and HPLC-ICPMS. *Journal of Environmental Monitoring*. 2008, vol. 10, pp. 136–140.
- [85] **MORITA, Y., KOBAYASHI, T., KUROIWA, Y.** Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC–ICP-MS. *Talanta*. 2007, vol. 73, pp. 81–86.
- [86] **MIRAVET, R., LOPEZ-SANCHEZ, J. F., RUBIO, R.** Speciation analysis of antimony in extracts of size-classified volcanic ash by HPLC–ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007, vol. 387, pp. 1949–1954.
- [87] **NASH, M. J., MASKALL, J. E., HILL, S. J.** Developments with anion exchange stationary phases for HPLC-ICP-MS analysis of antimony species. *Analyst*. 2006, vol. 131, pp. 724–730.
- [88] **AMEREIH, S., MEISEL, T., KAHR, E.** Speciation analysis of inorganic antimony in soil using HPLC-ID-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005, vol. 383, pp. 1052–1059.
- [89] **AZCUE, J. M., JACKSON, T. A., REYNOLDSON, T., MUDROCH, A., ROSA, F.** Trace elements in water, sediments, porewater, and biota polluted by tailings from an abandoned goldmine in British Columbia, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*. 1995, vol. 52, pp. 25–34.
- [90] **DE JESUS, A., DESSUY, M. B., HUBER, C. S., ZMOZINSKI, A. V., DUARTE, T., VALE, M. G. R., ANDRADE, J. B.** Determination of antimony in PET containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. *Microchemical Journal*. 2016, vol. 124, pp. 222–227.

- [91] **PAYAN, L., POYATOS, M. T., MUNOZ, L., LA RUBIA, M. D., PACHECO, R., RAMOS, N.** Study of the influence of storage conditions on the quality and migration levels of antimony in polyethylene terephthalate-bottled water. *Food Science and Technology International*. 2017, vol. 23, n° 4, pp. 318–327.
- [92] **SHOTYK, W., KRACHLER, M., CHEN, B.** Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *Journal of Environmental Monitoring*. 2006, vol. 8, pp. 288–292.
- [93] **CHAPA-MARTINEZ, C. A., HINOJOSA-REYES, L., HERNANDEZ-RAMIREZ, A., RUIZ-RUIZ, E., MAYA-TREVIÑO, L., GUZMÁN-MAR, J. L.** An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Science of the Total Environment*. 2016, vol. 565, pp. 511–518.
- [94] **SHOTYK, W., KRACHLER, M.** Contamination of bottled water with antimony leaching from PET increases upon storage. *Environmental Science and Technology*. 2007, vol. 41, n° 5, pp. 1560–1563.
- [95] **MORTULA, M., AQEEL, A.** Leaching of antimony from bottle water. In : *International Conference on Advances in Civil, Structural and Environmental Engineering – ACSEE*. Zurich, 2013.
- [96] **YUNLONG, X.** Determination of Antimony in water, Beverages and fruits. Thèse de doctorat. University of Alberta, Canada, 2011.
- [97] **FAN, Y. Y., ZHENG, J. L., REN, J. H., LUO, J., CUI, X. Y., MA, L. Q.** Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. *Environmental Pollution*. 2014, vol. 192, pp. 113–120.
- [98] **RABEK, J. F.** *Polymer Photodegradation—Mechanisms and Experimental Methods*. New York : Chapman & Hall, 1995, pp. 269–278.
- [99] **VERDU, J.** Différents types de vieillissement chimique des plastiques. *Techniques de l'Ingénieur. Traité Plastiques et Composites*. AM 3 152, pp. 1–14.
- [100] **MERCIER, J. P., MARÉCHAL, E.** *Chimie des polymères : Synthèse, réactions, dégradations*. Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993. Tome 13, chapitre 10.
- [101] **ÇAYKARA, T., GÜVEN, O.** UV degradation of poly (methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers. *Polymer Degradation and Stability*. 1999, vol. 65, pp. 225–229.
- [102] **HAZZAB, A.** Eaux minérales naturelles et eaux de source en Algérie. *Comptes Rendus Géoscience*. 2011, vol. 343, p. 2031.
- [103] **CAVA, D., LAGARON, J. M., LOPEZ-RUBIO, A., CATALA, R., GAVARA, R.** On the applicability of FT-IR spectroscopy to test aroma transport properties in polymer films. *Polymer Testing*. 2004, vol. 23, pp. 551–557.
- [104] **CAVA, D., CATALA, R., GAVARA, R., LAGARON, J. M.** Testing limonene diffusion through food contact polyethylene by FT-IR spectroscopy : Film thickness, permeant concentration and outer medium effects. *Polymer Testing*. 2005, vol. 24, pp. 483–489.
- [108] **Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S.** (2005). *Statistics for Experimenters*. 2e éd. New York : John Wiley and Sons, 633 p.

- [109] **Cohn, D.** (1994). Neural Networks Exploration Using Optimal Experiment Design. In: *Advances in Neural Information Processing Systems*, vol. 6.
- [110] **Charles, C.R.** (2013). STATGRAPHICS : une gamme de logiciels pour les analyses statistiques et graphiques. <http://www.statgraphics.fr/info/centurion.htm>.
- [111] **Nguyen, D.Q.** (2014). Étude comparative expérimentale des opérations d'atomisation et d'auto-vaporisation : application à la gomme Arabique et au Soja. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, France.
- [112] **Kavcar, P., Sofuoglu, A., Sofuoglu, S.C.** (2009). A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212, 216–227.
- [113] **US EPA.** (2012). Drinking water standards and health advisories. EPA 822-S-12-001. Washington, DC : US Environmental Protection Agency.
- [114] **Bourgeois, C.-M., Mescle, J.-F., Zucca, J.** (1996). Aspect microbiologique de la sécurité et de la qualité alimentaire. *Microbiologie alimentaire*, Tome 1. Paris : Tec & Doc, Lavoisier, pp. 417-420.
- [115] **Guiraud, J.-P.** (2003). *Microbiologie alimentaire*. Paris : Dunod, 623 p.
- [116] **Hummel, S.** (1984). *Atlas der Polymer-und Kunststoffanalyse*. 2e éd. München : Carl Hanser Verlag.
- [117] **Bahners, T., Knittel, D., Hillenkamp, F., Bahr, U., Berndorf, C., Schollmeyer, E.** (1990). Chemical and physical properties of laser-treated poly (ethylene terephthalate). *Journal of Applied Physics*, 68(4), 1854.
- [118] **Lippert, T., Zimmerman, F., Wokaun, A.** (1993). Surface analysis of excimer-laser-treated polyethylene-terephthalate by surface-enhanced Raman scattering and X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 47(11), 1931.
- [119] **Picard, M.** (2008). Évolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage soufflage : corrélation au durcissement structural. Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, France.
- [120] **Lucy, A.S.** (2010). Quality assessment of various bottled waters marketed in Lebanon. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10, 1333–1337.
- [121] **Monarca, S., Defusco, R., Biscardi, D., De Feo, V., Pasquini, R., Fatigoni, C., Mortti, M., Zanardini, A.** (1994). Studies of migration of potentially genotoxic compounds into water stored in PET bottles. *Food and Chemical Toxicology*, 32(2), 783–788.
- [122] **Begley, T.H. et Hollifield, H.C.** (1989). Liquid chromatographic determination of residual reactants and reaction by-products in polyethylene terephthalate. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 72(3), 468–470.
- [123] **Lo Russo, S., Gramiccioni, L., Di Marzio, S., Milana, M.R., Diprospero, P., Papetta, A.** (1985). Acetaldehyde migration from poly(ethylene terephthalate) (PET) containers : GC determination and toxicological assessment. *Annali di Chimica*, 75, 403–414.
- [124] **Fiket, Ž., Roje, V., Mikac, N., Kniewald, G.** (2007). Determination of arsenic and other trace elements in bottled waters by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Croatica Chemica Acta*, 80(1), 91–100.

- [125] **Hansen, H.R., Pergantis, S.A.** (2006). Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(8), 731–736.
- [126] **Sulaiman, G.M.** (2010). Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural waters. *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 127–133.
- [127] **Nawrocki, J., Dąbrowska, A., Borcz, A.** (2002). Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland. *Water Research*, 36, 4893–4901.
- [128] **Ahmad, M. et Bajahlan, A.S.** (2007). Leaching of styrene and other aromatic compounds in drinking water from PS bottles. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 421–426.
- [129] **Jo, M., Kim, T., Choi, S., Jung, J., Song, H., Lee, H., Park, G., Oh, J., Lee, J-Y.** (2018). A Comparison of Antimony in Natural Water with Leaching Concentration from Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation*, vol. 6, pp. 25–31. DOI: 10.11159/ijep.2018.003
- [130] **Sax, L.** (2010). Polyethylene terephthalate may yield endocrine disruptors. *Environmental Health Perspectives*, 118, 445–448.
- [131] **Al-Otoum, F., Al-Ghouti, M.A., Ozeas Jr., S.C., Khraisheh, M.** (2017). Impact of temperature and storage time on the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) containers into bottled water in Qatar. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189, 631.
- [132] **Welle, F., Franz, R.** (2011). Migration of antimony from PET bottles into beverages : determination of the activation energy of diffusion and migration modeling compared with literature data. *Food Additives and Contaminants*, 28, 115–126.
- [133] **Haldimann, M., Alt, A., Blanc, A., Brunner, K., Sager, F., Dudler, V.** (2013). Migration of antimony from PET trays into food simulant and food : determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data. *Food Additives and Contaminants*, 30(8), 587–598.
- [134] **Rungchang, S., Numthuam, S., Qiu, X., Li, Y., Satake, T.** (2013). Diffusion coefficient of antimony leaching from polyethylene terephthalate bottles into beverages. *Journal of Food Engineering*, 115, 322–329.
- [135] **Dutra, C., Pezo, D., Freire, M.T.A., Nerin, C., Reyes, F.G.** (2011). Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes. *Journal of Chromatography A*, 1218, 1319–1330.
- [136] **Fabris, S., Freire, M.T.A., Wagner, R., Reyes, F.G.** (2010). A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30(4), 1046–1055.
- [137] **Nerin, C., Albinana, J., Philo, M. R., Castle, L., Raffael, B. et Simoneau, C.** Évaluation de méthodes de criblage pour l'analyse des contaminants dans les paillettes de polyéthylène téréphthalate recyclé. *Food Additives and Contaminants*, vol. 20, no 7, p. 668-677, 2003.

- [138] **Bayer, F. L.** Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications : testing, safety and technologies : a global perspective. Food Additives and Contaminants, vol. 19, supplément, p. 111-134, 2002.
- [139] **Balafas, D., Shaw, K. J. et Whitfield, F. B.** Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials. Food Chemistry, vol. 65, p. 279-287, 1999.
- [140] **Biscardi, D., Monarca, S., De Fusco, R., Sentore, F., Poli, P., Buschini, A., Rosso, C., Zani, C.** Évaluation de la migration de mutagènes/cancérogènes des bouteilles en PET vers l'eau minérale par le test Tradescantia/micronoyaux, le test Comet sur leucocytes et par GC/MS. Science of the Total Environment, vol. 302, p. 101–108, 2003.
- [141] **Leivadara, S. V., Nikolaou, A. D., Lekkas, T. D.** Détermination de composés organiques dans les eaux en bouteille. Food Chemistry, vol. 108, p. 277-286, 2008.