



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Mémoire de Magister en Génie Chimique

Option : Génie Chimique

Présenté par :

ZMIT Badreddine

Ingénieur d'état en génie chimique de l'ENP

Intitulé

Etude des interactions contenant-contenu et leurs influences sur la qualité des jus

Soutenu publiquement le 01/07/2013 devant le jury composé de :

Présidente :	BELHANECHÉ-BENSEMRA Naima	Professeur, ENP
Directrice :	SOUAHI Fatiha	Professeur, ENP
Examineur:	AHMED ZAID Toudert	Professeur, ENP
Examinatrice:	MEFTI Afia	Maitre de Conférences A, ENP
Invitée :	BERAKI Nadia	Directrice laboratoire contrôle de qualité
Invité :	GHRIBI sofiane	Inspecteur Principal en chef de la qualité direction du commerce de la wilaya d'Alger

ENP 2013

Dédicaces

A la mémoire de ma mère Chérifa

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu
pour toi.*

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et

nuit pour mon éducation et mon bien être.

*Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as
consentis pour mon éducation et ma formation.*

A ma femme Sarra qui m'a soutenue tout au long de ce travail

Ames deux adorables enfants Malak et Aymen

A mon très cher père

A mes beaux parents

A mes frères et sœurs.

A ma chère El Hadja khalti Fatima.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

*J'exprime ma gratitude à Madame **F.SOUAHI**, Professeur à l'ENP, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour m'avoir suivi et conseillé au quotidien, et pour son enthousiasme et sa motivation inaltérable.*

*Mes remerciements vont également au Professeur **N.BELHANECHÉ-BENSEMRA** professeur à l'ENP, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire.*

*Je remercie Madame **A.MEFTI**, Maître de conférences à l'ENP ainsi que Monsieur **T.AHMED ZAID** Professeur à l'ENP d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier Madame **N.BERAKI**, Directrice du laboratoire contrôle de qualité au sein de l'entreprise FLASH ALGERIE ainsi que Monsieur **S.GHRIBI**, Inspecteur Principal en chef de la qualité à la direction du commerce de la wilaya d'Alger, d'avoir accepté de faire partie du jury de soutenance.*

Mes sincères remerciements vont à mon épouse pour son soutien le long de ce travail.

*Ma sincère reconnaissance aux dirigeants de la société Flash Algérie, en particulier Messieurs **Nabil** et **Yassine BOUMARAF**, d'avoir mis à ma disposition tous les moyens afin de bien mener et finaliser ce travail de recherche, même au détriment de mes tâches au sein de l'entreprise.*

Je tiens tout particulièrement à remercier nos partenaires industriels :

- *Monsieur **M. MEZIANI** représentant de la société GIVAUDAN Suisse de m'avoir donné l'occasion de faire des analyses SPME au sein de leur laboratoire.*
- *Je remercie aussi mon cher collègue polytechnicien Monsieur **S.BERHAMOUNE**, Directeur commercial Afrique de la société SYMRIES Allemagne, d'avoir pris en charge les analyses sensorielles.*
- *Madame. **K.OURIHENE**, directrice du laboratoire Sabrinal pour l'utilisation de ces équipements.*
- *A tous **mes collègues** de la Société Flash Algérie en particuliers mon équipe : Mme Hamdi, Mme Kacem, Rachid et Abd El Aziz.*

Enfin, un grand merci à mes amis, en particulier Aziz et Chafik à ma famille, qui m'ont permis de poursuivre mes études dans d'excellentes conditions. Je les remercie eux et en particuliers ma tante et son époux ainsi que ma grande sœur et son époux pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études et leur dédie ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

DEDIDACES	i
REMERCIEMENTS	ii
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
ABRIVIATIONS	x
CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE II : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
II.1 Introduction.....	6
II.2 Matières plastiques	8
II.2.1 Généralités.....	8
II.2.2 Durée de vie de matières plastiques.....	11
II.2.2.1 Les stabilisants	11
II.2.2.2 Les adjuvants technologiques	12
II.3 Les interactions contenant/contenu dans l'emballage alimentaire.....	14
II.3.1 Les interactions contenants-contenus	14
II.3.1.1 La perméation.....	14
II.3.1.2 La sorption	15
II.3.1.3 La migration	15
II.3.2 Les migrants potentiels.....	15
II.3.2.1 les additifs des polymères.....	16
II.3.2.2 Les réactifs et produits de polymérisation	16
II.3.2.3 Les migrants potentiels à caractère non prévisibles	16
II.3.3 Les facteurs régissant les interactions contenant-contenu	17
II.3.3.1 Diffusion du migrant à travers le polymère.....	18
II.3.3.2 Solvatation dans l'interface polymère / aliment	19
II.3.3.3 La dispersion de la molécule diffusante	20
II.3.4 Les méthodes et techniques d'analyse	23
II.3.4.1 Méthodes expérimentales de détermination de la cinétique du diffusant organique	24
II.3.5 Cadre réglementaire sur les matières à entrer en contact avec les denrées alimentaires.....	26

II.3.5.1 la directive 2002/72/CE	28
II.3.5.2 Règlement No. 10/2011.....	29
II.3.6 Evaluation de la migration	31
II.4 Le polyéthylène téréphtalate.....	33
II.4.1 Synthèse	33
II.4.2 Morphologie et structure cristalline.....	35
II.4.2.1 Conformations et paramètres de maille	35
II.4.3 Propriétés macroscopiques d'un PET semi-cristallin	37
II.4.3.1 Comportement mécanique et thermique	37
II.4.3.2 Propriétés barrières	38
II.4.4 Domaines d'applications du PET	39
II.4.5 Mise en Œuvre des bouteilles en PET	39
CHAPITRE III : MATIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	41
III.1 Matières.....	42
III.1.1 Matière première	42
III.1.2 Matériel.....	42
III.1.3 Produits chimiques utilisés	43
III.2 Méthodes	43
III.2.1 Caractérisation Physique du PET avant et après contact avec les simulant.....	43
III.2.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	43
III.2.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	45
III.2.2 Etude d'interaction contenu contenant : test de migration global.....	47
III.2.3 Suivi de Sorption de l'acétaldéhyde dans le PET	48
III.2.3.1 Préparation des échantillons	49
III.2.3.2 Technique de mesure des paramètres de sorption par gravimétrie (D, Kp)	50
III.2.4 Etude de la migration entre le liquide simulateur et le PET	51
III. 2.4.1 Analyse de l'arôme.....	51
III. 2.4.2 Etude de la migration.....	52
III. 2.4.3 Etude de l'évolution du liquide au cours du test de marinage	53
III. 2.4.4 Etude de l'évolution du PET après l'opération de marinage	59
III. 2.4.5 Etude de l'analyse sensorielle.....	59
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	61
IV.1 Test de migration globale	62
IV.2 résultats de la caractérisation du PET	63
IV.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	64

IV.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage	63
IV.2.3 Caractéristique du PET après contact avec les solutions de simulation	65
IV.2.4 Calcul du taux de cristallinité du PET avant contact avec les solutions de simulation	67
IV.2.5 Calcul du taux de cristallinité du PET après contact avec les solutions de simulation	68
IV.3 Suivi de la sorption de l'acétaldéhyde dans le PET	68
IV.4 Calcul des paramètres de sorption de l'acétaldéhyde dans le PET	72
IV.4.1 Calcul de coefficient de diffusion	72
IV.4.2 Calcul du coefficient de partage	73
IV.5 Etude de la migration entre le PET et le simulant	75
IV.5.1 Analyse de la solution aromatisée d'ananas.....	75
IV.5.2 Identification des composés volatils de l'arôme d'ananas.....	75
IV.5.3 Etude de l'évolution de la solution aromatisée d'ananas au cours du test de marinage par GC-MS	77
IV.5.4 Analyse de l'échantillon de PET suivant leur morphologie après l'opération de marinage.....	79
IV.5.5 Résultats des Analyses sensorielles.....	80
CONCLUSION GENERALE	82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	86
ANNEXE	90

LISTE DES FIGURES

Figure II-1 : Schématisation d'une structure de thermoplastique amorphe.....	9
Figure II-2 : Schématisation d'une structure de thermoplastique semi-cristalline.....	9
Figure II-3 : Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semi cristalline avec une échelle des longueurs caractéristiques.....	10
Figure II-4 : Transfert de matières emballage/aliment.....	14
Figure II-5 : structure de quelques additifs (ou molécules de types additifs susceptibles de migrer de l'emballage vers l'aliment.....	17
Figure II-6 : Cas limites de la sorption.....	20
Figure II-7 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate.....	33
Figure II-8 : Méthodes de synthèse du PET.....	33
Figure II-9 : Conformations trans et gauche du groupement glycolique.....	36
Figure II-10 : Procédé d'injection des préformes.....	40
Figure II-11 : Mise en œuvre des bouteilles en PET.....	40
Figure III-1 : Schéma représentant la partie centrale d'un interféromètre de Michelson.....	44
Figure III-2 : Schéma de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	45
Figure III-3 : Schéma DSC PET semi cristallin.....	46
Figure III-4 :Schéma représentatif de la mise en contact d'une éprouvette en PET avec l'acétaldéhyde.....	49
Figure III-5 : Différentes phases solides polymériques.....	52
Figure III-6 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.....	56
Figure IV-1 : Représentation graphique du test de migration.....	63
Figure IV-2 : Spectre d'absorption IRTF du PET avant contact.....	64
Figure IV-3 : Thermogramme DSC du PET cristallin.....	65
Figure IV-4 : Thermogramme de bouteille en PET avant contact.....	65

Figure IV-5 : Thermogramme d'échantillon en PET après contact avec l'éthanol 15% à 40 °C pendant 240 h.....	66
Figure IV- 6 : Thermogramme d'échantillon en PET après contact avec l'acide acétique 3% à 40 °C pendant 240 h.....	67
Figure IV- 7 : Thermogramme bouteille en PET après contact avec la solution aromatisée à 40°C pendant 240 h.....	67
Figures IV -8 : Cinétique de sorption d'acétaldéhyde à différentes concentrations dans le polyéthylène téréphtalate à T =5°C.....	70
Figures IV-9 : Cinétique de sorption d'acétaldéhyde à différentes concentrations dans le polyéthylène téréphtalate à T = 20°C.....	71
Figure IV-10 : Cinétique de sorption de l'acétaldéhyde dans le PET en fonction de $t^{1/2}$ à différentes concentrations à 5°C.....	72
Figure IV-11 : Cinétique de sorption de l'acétaldéhyde dans le PET en fonction de $t^{1/2}$ à différentes concentrations à 20°C.....	73
Figure IV-12: Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration de l'acétaldéhyde aux températures°5°C et 20°C.....	75
Figure IV-13 chromatogramme solution aromatisée par SPME.....	77
Figure IV-14 : Chromatogrammes des extraits de la solution aromatisée d'ananas au début du marinage avec le PET (j=0).....	79
Figure IV-15 : Chromatogrammes des extraits de la solution aromatisée d'ananas a la fin du marinage avec le PET (j=180).....	79
Figure IV-16 : Spectre d'absorption IRTF du PET après contact (j = 180).....	81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1 : Quelques additifs incorporés dans le polymère.....	12
Tableau II-2 : Les différents types d'adjuvants ajoutés en faible proportion dans le polymère.....	13
Tableau II-3 : Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE).....	31
Tableau II-4 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).....	32
Tableau II-5 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).....	32
Tableau II-6 : Bandes d'absorption IR caractéristiques des conformations trans et gauche du groupement glycolique	36
Tableau II-7 : Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin	37
Tableau II-8 : Propriétés barrières de PET amorphe et cristallin.....	38
Tableau II-9 : Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application.....	39
Tableau III-1 : Principales propriétés du PET vierge	42
Tableau III-2 : Conditions d'essai pour la migration globale à partir de PET par la méthode d'immersion totale.....	48
Tableau IV-1 : Résultat test de migration globale.....	62
Tableau IV-2 : Résultats analyse par DSC.....	68
Tableau IV.3 : Les taux de cristallinité du PET après contact avec les solutions de simulation et le liquide alimentaire.....	69
Tableau IV- 4 : Valeurs des coefficients de diffusions à 5°C et 20°C.....	74
Tableau IV-5 résultat test triangulaire.....	82

ABREVIATIONS

AFSSA: Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments.

AFNOR: Agence Française de Normalisation.

BHT : Hydroxytoluène butyle.

BPA : Bisphénol A.

CE : Commission Européenne.

CEE : Communauté Économique européenne..

D : Coefficient de diffusion.

DJT : Dose Journalière Tolérable.

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.

EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments.

GC: Chromatographie en phase gazeuse.

MS: Spectrométrie de masse.

IRTF: Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier.

GC-MS: Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

LLE: Extraction Liquide/Liquide.

LMG: Limite de Migration Globale.

LMS: Limite de Migration Spécifique.

LQ: Limite de Quantification.

PA: Polyamide.

PC: Polycarbonate.

PE: Polyéthylène.

PEHD: Polyéthylène Haute Densité.

PP: Polypropylène.

PS: Polystyrène.

PVC: Polychlorure de Vinyle.

SPME: Micro-extraction en phase solide

T_f: Température de fusion.

T_g: Température de transition vitreuse.

I.

***INTRODUCTION
GENERALE***

INTRODUCTION GENERALE :

Le mot emballage vient du mot "emballer" qui signifie littéralement mettre en balle. L'emballage est un matériau ou un assemblage de matériaux destiné à protéger le produit, le transporter, le distribuer, le stocker, le vendre et le consommer. Il est un moyen de garantir la sécurité de la distribution du produit jusqu'au consommateur dans de bonnes conditions et à un minimum de coût pour l'entreprise [1].

L'emballage a joué un rôle déterminant dans l'explosion de la grande distribution et du libre service depuis les années 1970. En effet, grâce à son étanchéité, l'emballage autorise une plus grande variété de denrées en améliorant leurs facultés de conservation. Ainsi il trouve des applications toujours plus nombreuses pour sa contribution à la protection des aliments, sa commodité d'emploi, sa légèreté et son économie : l'emballage ne peut donc être séparé du conditionnement.

La principale fonction à laquelle doit avant tout répondre un emballage est de préserver le produit alimentaire qu'il contient de toute contamination et détérioration jusqu'à sa consommation. Il est en quelque sorte le dernier maillon de la chaîne de fabrication d'un produit alimentaire [1]. Il joue alors un rôle fondamental dans sa conservation c'est-à-dire maintenir le plus longtemps possible son plus haut degré de qualité : ses qualités hygiéniques (non toxicité), nutritionnelles (valeur énergétique, teneur en vitamines, acides gras insaturés, etc...) et organoleptiques (goût, odeur, couleur, texture). Par exemple, l'emballage d'un produit riche en matières grasses insaturées devra limiter la pénétration de lumière et d'oxygène pour réduire la vitesse d'oxydation des acides gras insaturés et préserver ainsi plus longtemps les qualités nutritionnelles. Un produit sec ou très humide nécessitera l'utilisation d'un emballage imperméable à la vapeur d'eau pour limiter la reprise en eau ou, au contraire le dessèchement de l'aliment.

En résumé, l'emballage est essentiel, il est indissociable du produit alimentaire lui-même. Mais actuellement, cette fonction n'est plus la seule : l'emballage doit aussi être attractif et informer le consommateur, l'aider à utiliser le produit et, après son utilisation, pouvoir éventuellement être transformé ou, du moins, ne pas lui devenir nuisible en dégradant son environnement.

Il existe une grande variété de matériaux d'emballages, offrant des possibilités d'utilisation très diversifiées, mais cependant assez spécifiques pour ce qui concerne l'alimentaire.

Avant de se lancer dans le conditionnement d'un produit, tout entrepreneur doit prendre en compte les propriétés d'usage et caractéristiques de chaque matériau d'emballage et connaître ses atouts et ses limites par rapport à son produit.

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages sont : le verre, le métal, les matières plastiques ainsi que le bois et dérivés (papier, carton...).

Les emballages dits plastiques : les matières plastiques sont d'origine pétrochimique. Les plus couramment employés pour l'emballage des produits alimentaires sont le polyéthylène haute densité (PEhd) et basse densité (PEbd), le polyéthylène téréphtalate (PET), etc. La gamme des matières plastiques, de leurs propriétés et de leurs applications est très large.

Les polymères fournis sous forme de granulés sont le plus souvent thermoplastiques, c'est-à-dire qu'il suffit d'apporter de l'énergie thermique pour qu'ils deviennent malléables et puissent être ainsi mis en forme [1]. Le refroidissement de la matière les fige dans la forme voulue. Les procédés industriels de mise en forme les plus utilisés sont l'injection-moulage et l'extrusion suivie d'un soufflage, d'un calandrage ou d'un laminage. Ces différents procédés mènent à la fabrication de films et emballages souples, sacs et sachets, bouteilles et gobelets, articles de bouchage, etc.

Plusieurs études ont montré que les deux premiers produits sont sujets à des phénomènes de migration contrairement au troisième matériau qui existe sur plusieurs formes cristallines : amorphe, cristallin et bi orienté. Ce dernier état est obtenu après un processus de bi orientation qui consiste à orienter, sous l'effet de la température et par un étirage bi axial, les chaînes moléculaires [1] : un étirage mécanique longitudinal et un étirage pneumatique transversal (soufflage). Le PET bi orienté constitue les bouteilles servant à contenir, entre autre, l'eau minérale, les principaux domaines d'application de ce matériau sont le conditionnement de boissons (plates, gazeuses, jus de fruits...) et de produits pharmaceutiques ainsi que l'emballage des denrées alimentaires. Il entre également dans la constitution des fibres textiles (Tergal, Térylène, Dacon...) [2].

L'objectif général de ce travail est d'apporter une vision générale sur la problématique des interactions contenu contenant (cas de Polyéthylène téréphtalate et une solution aromatisée d'ananas) en prenant en compte un maximum de paramètres expérimentales afin d'évaluer d'éventuels échanges entre le polymère et le liquide alimentaire.

L'étude de ces échanges nécessite la mise en œuvre d'un test de migration qui traduit le contact entre le polymère et l'aliment. Ce dernier est généralement remplacé par une

formulation moins complexe appelée : liquide simulateur ou simulant Les tests de migration sont réalisés dans des conditions se rapprochant le plus possible des conditions réelles d'utilisation du système contenant-contenu.

Le présent mémoire est constitué de trois grandes parties :

- La première partie porte sur une étude bibliographique sur les emballages thermoplastiques, le polyéthylène téréphtalate, les interactions contenu-contenant, la législation en vigueur ainsi que les migrants potentiels des bouteilles en PET.
- La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale où nous avons décrit les différentes méthodes d'analyses utilisées (DSC, FTIR), le test de migration globale, l'étude de la cinétique de sorption de l'acétaldéhyde dans le PET à l'aide de la méthode de gravimétrie et enfin un test de migration dans lequel le PET est mis en contact avec une solution aromatisée d'ananas.
- La troisième partie contenant les résultats et discussions, est consacrée à l'exposition des différents résultats pour la migration et la caractérisation de PET avant et après contact avec les différentes solutions et nous terminons par une conclusion générale.

II.

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

II.1 Introduction

Il est unimaginable de concevoir un monde sans plastique. Cette matière fabriquée à partir des dérivés du pétrole a littéralement envahi notre quotidien.

L'emballage plastique, grâce à sa diversité de solutions et d'applications, est un acteur de la modernité. La variété des matières, des technologies de transformation, des décors et des qualités techniques, fait qu'il est présent dans tous les secteurs de l'industrie et de la distribution. Il joue un rôle actif et positif dans la chaîne du produit jusqu'à l'utilisateur final et en particulier le consommateur.

L'emballage thermoplastique est apprécié pour ses multiples apports quotidiens à la société en termes de sécurité, de confort et de modernité, il faut lui faire confiance dans son rôle citoyen. Léger et sans cesse allégé, exempt de métaux lourds, recyclable et recyclé, il apporte son énergie récupérée lorsqu'il est incinéré.

L'emballage thermoplastique anticipe, innove, il se recycle désormais à l'échelle industrielle. Des travaux ont déjà été entamés pour diversifier ses matières premières et développer de nouveaux emballages à base de matières issues de ressources renouvelables.

L'emballage thermoplastique s'inscrit dans les préoccupations de notre société contemporaine soucieuse d'économiser les ressources, de valoriser les produits, d'encourager le comportement citoyen tout en permettant de fournir au plus grand nombre de multiples produits en toute sécurité et d'accéder à un niveau de vie satisfaisant [3].

A titre d'exemple l'industrie de l'emballage se répartit entre :

- ✓ les matières thermoplastiques,
- ✓ le métal, le papier-carton,
- ✓ l'emballage souple,
- ✓ le verre
- ✓ le bois.

La famille des thermoplastiques constituent le deuxième matériau utilisé par l'industrie française de l'emballage en chiffres d'affaires avec **5,80 milliards d'euros** et le troisième matériau d'emballage en tonnage avec **2 000 KT**[3].

Les matières plastiques, par leur diversité de matières, leurs caractéristiques techniques pointues et leurs modes de transformation technologiquement avancés, jouent un rôle déterminant pour fournir les éléments de fermeture et de diffusion.

Chapitre II : Etude bibliographique.

Selon les secteurs d'application, ils apportent : praticité, inviolabilité, sécurité, étanchéité, dosage précis, facilité d'ouverture et de fermeture, design, marketing, hygiène et Conservation.

Les statistiques actuelles montrent que les principaux utilisateurs de ces emballages sont :

- ✓ L'agroalimentaire : L'emballage plastique s'adapte aux besoins de tous les consommateurs, quel que soit leur mode de vie et de consommation, ainsi qu'à ceux de tous les circuits de distribution (grandes surfaces, catering).
- ✓ La santé : L'emballage dans la santé répond à des caractéristiques exigeantes, telles que sécurité de l'utilisateur, conservation, hygiène, discrétion et efficacité de l'emballage, efficacité thérapeutique, facilité d'utilisation et maniabilité pour le patient et le personnel praticien, économie.
- ✓ La parfumerie – cosmétique : Design, couleur, toucher, résistance chimique, conservation, juste dosage, rôle marketing..., l'emballage plastique sait répondre à ces incontournables paramètres avec le souci de respecter la sécurité du consommateur.
- ✓ Les produits d'entretiens : Qu'ils soient utilisés chez le particulier, dans l'industrie, la distribution ou dans le milieu agricole, les emballages plastiques sont très majoritairement présents dans ce secteur. Ils y apportent sécurité, praticité, ergonomie et facilité d'utilisation.

Dans les années 1970, les pouvoirs publics européens ont été confrontés à un problème de santé publique lié à l'emploi des matières thermoplastiques dans le domaine de l'alimentaire. La législation n'étant pas adaptée, les pays européens modifièrent alors tour à tour leur propre législation.

En 1974 a eu lieu la formation d'un "scientific committee for food" (SFC) composés d'experts scientifiques nommés par les états membres où ils ont rédigés les premières directives dans le secteur de l'emballage (plastique et céramique) et principalement pour des substances (PVC).

La diversité des législations européennes obligeait les industries de l'emballage à demander de nombreuses autorisations et à adapter leurs matières à chaque pays, au nom de la sécurité du consommateur et de la protection de l'environnement.

Afin de supprimer les conditions de concurrence déloyales et de permettre le libre échange des denrées alimentaires au sein de la CEE (Traité de Rome), une harmonisation de toutes ces réglementations a été entreprise.

Au niveau européen, la Communauté Européenne, par le biais de l'EFSA "Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine " utilise un schéma analogue et consulte des comités scientifiques d'experts indépendants, est d'évaluer les risques d'une nouvelle substance chimique entrant dans la composition d'un emballage du point de vue de l'exposition du consommateur (migration, exposition, etc...) et de sa toxicité. Ces substances sont classées dans des listes, dans un document « synoptique » en fonction de leur restriction d'emploi. Les propositions de ces comités d'experts sont communiquées aux instances économiques (fédérations industrielles) et adoptées par les instances politiques. (Parlement européen et états membres) puis intégrées dans des directives. Les directives sont ensuite imposées à tous les états membres.

De plus, le Conseil de l'Europe est en charge de proposer des Résolutions, qui ne sont que des recommandations, que les états membres sont libres d'intégrer ou non dans leur propre législation. Ces résolutions peuvent être reprises par la commission sous forme de directives.

II.2 Matières plastiques

II.2.1 Généralités

Les matières plastiques, constituent l'une des trois grandes classes des matières avec les matières métalliques et les céramiques et verres.

Ils sont des matières constitués de macromolécules obtenues par polymérisation à partir d'un ou plusieurs motifs unitaires. Les motifs les plus simples permettent d'obtenir les plastiques de base que sont le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) et le polystyrène (PS). Des plastiques techniques sont obtenus par polymérisation à partir de motifs plus complexes ou de plusieurs motifs. C'est le cas par exemple du polyéthylène téréphtalate (PET).

Ces matières se composent typiquement de molécules en forme de chaînes longues dont la structure chimique peut varier dans une large mesure. La connaissance détaillée des relations existant entre la structure chimique des chaînes et leur organisation à l'échelle microscopique est une condition indispensable pour la compréhension des nombreuses propriétés physiques des matières polymères [4].

De façon générale, un polymère amorphe est caractérisé par l'absence d'ordre à longue portée (figure II.1). Les chaînes sont enchevêtrées sous forme de pelotes statistiques. En dépit de cette absence d'ordre à l'échelle moléculaire, et si l'on occulte les éventuels effets d'orientation consécutifs à la mise en forme, les polymères amorphes à l'état solide sont macroscopiquement isotropes et homogènes.

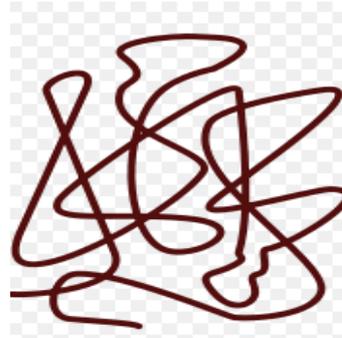


Figure II-1 : Schématisation d'une structure de thermoplastique amorphe.

La phase amorphe est, selon la température, à l'état vitreux ou à l'état caoutchoutique. Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est identifié par la température de transition vitreuse, notée T_g . A température ambiante, les polymères sont au dessus de leur T_g , donc à l'état caoutchoutique. Cet état est caractérisé par une grande mobilité des chaînes macromoléculaires. La température de fusion, notée T_f , correspond à la fusion des cristallites (phase ordonnée). Elle correspond à la température de mise en œuvre du polymère.

Par contre un polymère cristallin présente dans sa structure des régions où les chaînes sont ordonnées. Cependant, en raison de la longueur des chaînes, les polymères forment rarement des cristaux à chaînes tendues c'est-à-dire un état complètement cristallin. On parle donc d'une structure semi-cristalline qui se distingue par la coexistence des régions cristallines et amorphes (figure II-2). Une proximité de ces deux phases au sein de la structure semi cristalline se retrouve jusqu'à l'échelle du nanomètre, ce qui influence les propriétés de chacune des phases.

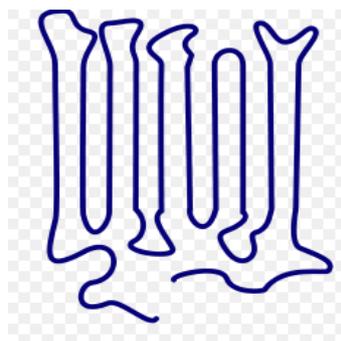


Figure II-2 : Schématisation d'une structure de thermoplastique semi-cristalline.

Plusieurs formes cristallines existent selon la taille des zones ordonnées [5] (figure II-3) :

- ✓ quelques angströms : la structure cristalline résulte de la conformation de la chaîne. Les chaînes s'assemblent entre elles sous forme de faisceaux.
- ✓ 100 à 300 angströms : existence de lamelles cristallines de faible épaisseur, alternées avec la phase amorphe résiduelle.
- ✓ de quelques micromètres à quelques millimètres : organisation à grande distance des lamelles pour donner des morphologies du type sphérolite.

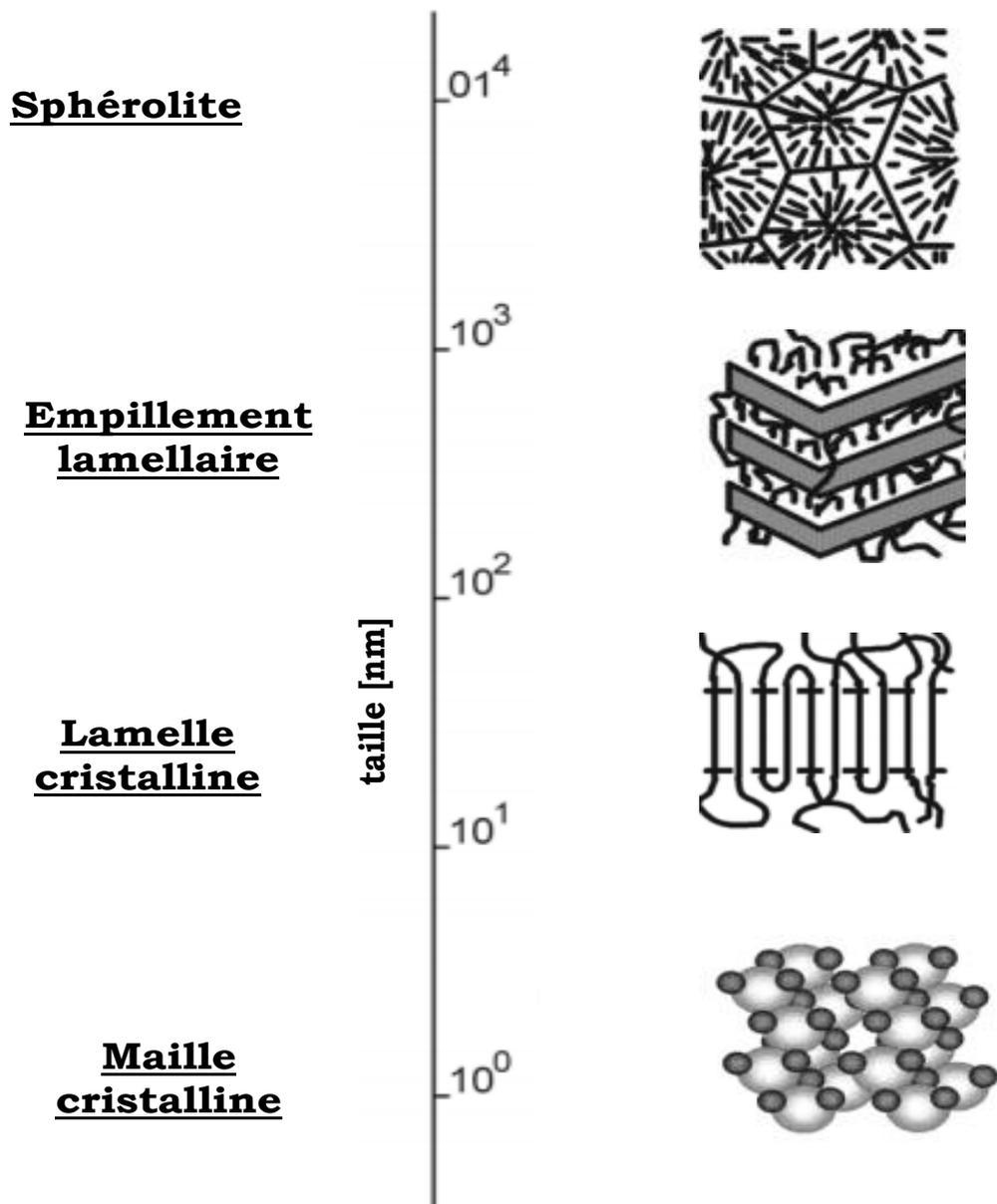


Figure II-3 : Représentation schématique des différents niveaux d'organisation de la structure semi cristalline avec une échelle des longueurs caractéristiques.

II.2.2 Durée de vie de matières plastiques

Les matières plastiques subissent divers phénomènes de vieillissement qui peuvent être liés à des facteurs physiques ou chimiques tels que des sollicitations mécaniques, des agents chimiques ou la température. Pour éviter ce genre de phénomènes, faciliter la mise en œuvre ou donner des propriétés supplémentaires (brillance, couleur, etc.), les matières plastiques sont complémentés au cours de leur fabrication à l'aide de substances appelées additifs.

Ces additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques [6]. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques.

II.2.2.1 Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement, c'est-à-dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matières. On distingue deux principaux types de stabilisants [7] :

- **Les antioxydants** : ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. Cette dernière est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxyde et enfin des groupements hydro peroxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxydes pour donner des hydro peroxydes, inhibent l'arrachement de l'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydro peroxydes en les transformant en alcools.

Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car ils sont complémentaires.

• **Les anti lumières** : ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur. Le tableau II-1 regroupe les principaux additifs ajoutés aux polymères thermoplastiques.

Tableau II-1 : Quelques additifs incorporés dans le polymère [8].

Types	Fonction	Nature	Polymères et incorporant
Charges	Apporter une tenue thermique, chimique et réduire les coûts.	Talc, calcaire, farine de bois, cellulose.	PP, polyesters, PA
Plastifiants	Donner de la souplesse	Phosphates, phtalates, adipates, stéarates, glycols.	PVC souple
Stabilisants	Contre le vieillissement.	Sels de plomb, baryum, calcium, étain, stéarates, huile de soja.	Vinyliques
Antioxydants	Contre l'oxydation.	Amines aromatiques, dérivés phénoliques.	PE, PP , styréniques
Colorants	Donner un aspect coloré.	Pigments minéraux, (oxyde de Cd, Cr, Fe, Ti) et organiques (C), phtalocyanines, diazoïque	Tous

II.2.2.2 Les adjuvants technologiques

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques des polymères. Il en existe une grande diversité, que l'on peut classer par leur mode d'action [7]:

- **Les modificateurs de propriétés mécaniques**, qui rendent le polymère plus résistant aux sollicitations mécaniques (charges, renforts, antichoc, plastifiants... etc.).
- **Les additifs de mise en œuvre** (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agents de réticulation... etc.).

• **Les modificateurs des propriétés de la surface du polymère** (antistatique, lubrifiants...etc.). Le tableau suivant regroupe les principaux adjuvants ajoutés aux polymères thermoplastiques.

Tableau II-2 : les différents types d'adjuvants ajoutés en faible proportion dans le polymère [8].

Types d'adjuvants	Fonctions	Nature	Polymères et incorporant
Réticulants	Modifier la structure	Anhydrides phtaliques, polyamides aliphatiques, sels de zirconium, dérivés d'étain.	Polysters, silicones, PEhd
Gonflants	Augmenter la structure cellulaire	Azodiocarbonamides, CO ₂ , pentane, fluocarburés	PSE
Solvants	Faciliter l'induction	Toluène, xylène, phtalate de diméthyle, cyclohexane, éthanol	PVC, cellulosiques
Anti-UV	Retarder la dégradation photochimique	Benzophénone, complexe organométallique	Tous
Antistatiques	Diminuer l'énergie électrostatique	Alkyphénol, alkylsulfonate, dérivés aminés	Styréniques, vinyliques, oléfiniques
Fongicides	Augmenter la résistance au micro organismes	Dérivés organiques d'étain, dérivés halogénés du phénol	Vinyliques, polysteres
Lubrifiants interne	Faciliter le moulage	Oléamine, acide palmitique, stérate de butyle	PE, PP, vinyliques, styréniques

Des informations plus détaillées, allant jusqu'à des formulations typiques de polymères, peuvent être trouvées dans la littérature (Zweifel, 2000 ; Sheftel, 2000 ; Flick, 2002) ainsi qu'une définition des différentes familles d'additifs et des risques toxicologiques associés qui peut être trouvée dans le livre de Multon *et al.* (1992).

II.3 Les interactions contenant/contenu dans l'emballage alimentaire.

II.3.1 Les interactions contenant-contenu.

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage et l'aliment qu'il contient. L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique.

Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption et la migration. Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans la figure II-4.

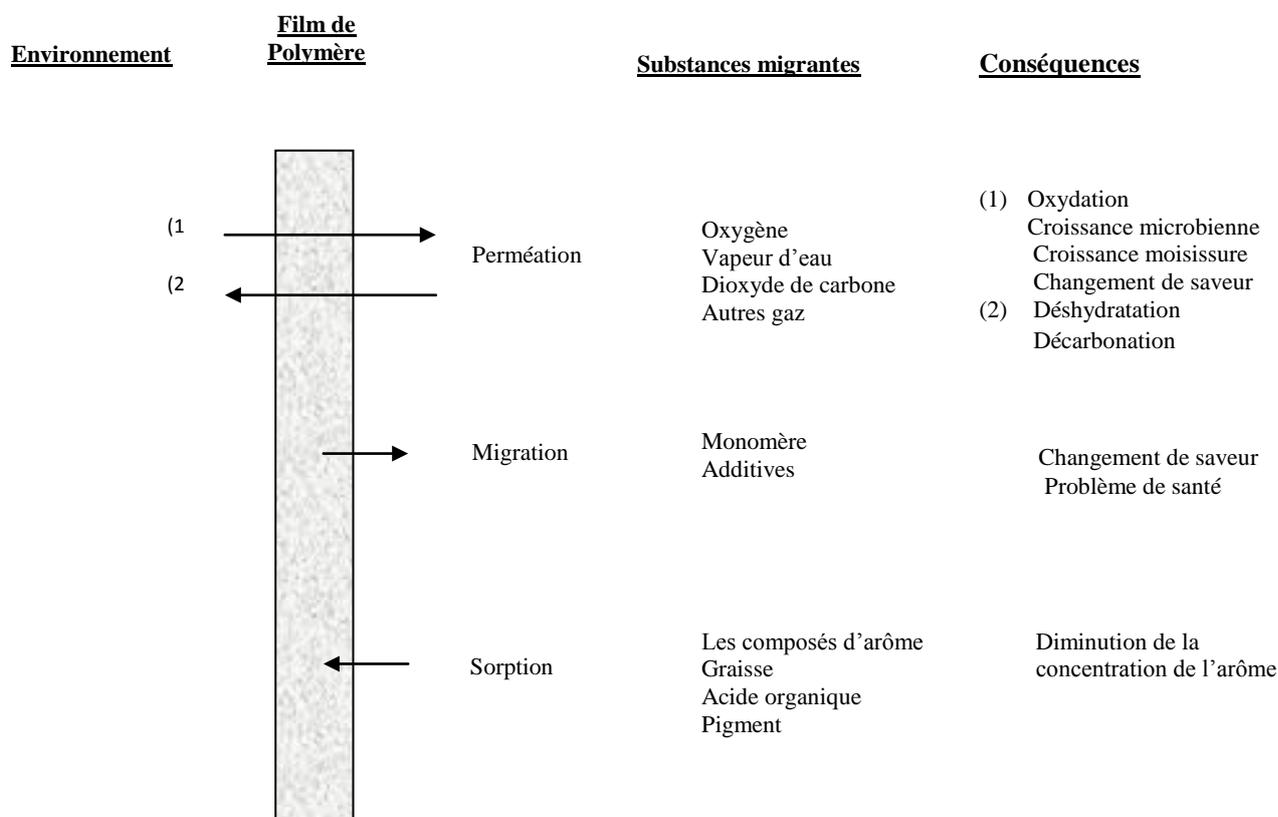


Figure II-4. Transfert de matières emballage/aliment. [9]

II.3.1.1 La perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment O₂ Vers l'aliment, le CO₂ vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se

transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [10];[11],[12],[13].

II.3.1.2 La sorption

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [13]. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [14]; [12]. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [10]. De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants [15].

II.3.1.3 La migration

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, néoformés, etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire. Dans la présente étude, nous allons nous intéresser à ce phénomène exclusivement pour les bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement de l'eau. Dans la section suivante, les fondements de la migration polymère/aliment seront détaillés et ensuite, concrétisés pour l'emballage PET.

II.3.2 Les migrants potentiels.

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal [16].

Le document synoptique européen recense environ 2700 substances, dont approximativement 400 sont soumises à des restrictions d'emploi. La structure de quelques unes de ces substances est représentée sur la figure II.5.

Une classification des migrants potentiels en trois catégories facilite l'évaluation du risque sanitaire :

- Additifs des polymères.
- Réactifs et produits de polymérisation.

- Migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisibles.

II.3.2.1 Les additifs des polymères

Pour les additifs, et comme déjà présenté dans le chapitre précédent ils sont ajoutés aux polymères pour en préserver ou en modifier les propriétés depuis la mise en œuvre jusqu'à la fin de l'utilisation de l'emballage [7],[17],[18].

Les additifs sont la source majoritaire des migrants potentiels. Deux classes principales d'additifs sont à prendre en compte :

- Les stabilisants
- Les adjuvants technologiques.

II.3.2.2 Les réactifs et produits de polymérisation.

Les monomères sont utilisés dans la synthèse de polymères. Des traces de monomères et d'oligomères peuvent subsister à la fin de la synthèse, et être retenus dans la matrice où ils sont généralement très solubles. Ils ont un potentiel de migration important, leur masse moléculaire étant souvent faible (exemple : le chlorure de vinyle $M=62,5$ g/mol et l'acrylonitrile $M=53$ g/mol).

Des catalyseurs ou des amorceurs sont également utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation. Ces substances (ou leur dérivés) à base de métaux et/ou de substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans l'emballage.

De plus, lors de la polycondensation, des petites molécules peuvent être obtenues comme sous-produits de réaction. Par exemple, selon le type de la polycondensation du PET, de l'eau ou du méthanol peuvent être générés [19],[20],[21], ce second produit est bien entendu toxique, et donc à éliminer par différents procédés industriels.

II.3.2.3 Les migrants potentiels à caractère non prévisibles.

Ces substances présentes dans l'emballage ne sont pas introduites de façon délibérée.

Ils peuvent provenir de plusieurs origines :

- De la dégradation du polymère, de ses additifs, sous l'action de la lumière, de l'oxydation, d'une mise en œuvre à haute température prolongée, d'une hydrolyse (les polymères polaires nécessitent un séchage avant mise en œuvre) ou de la réactivité entre eux [22],[23],[24]. Ils sont non prévisibles dans la mesure où ces réactions sont mal connues.

• De la perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage...) [7] d'une pollution accidentelle avant recyclage (produits domestiques, essence, diluants, solvants, pesticides...) [24],[25],[26],[27],[28]. La migration dépend d'un certain nombre de paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné.

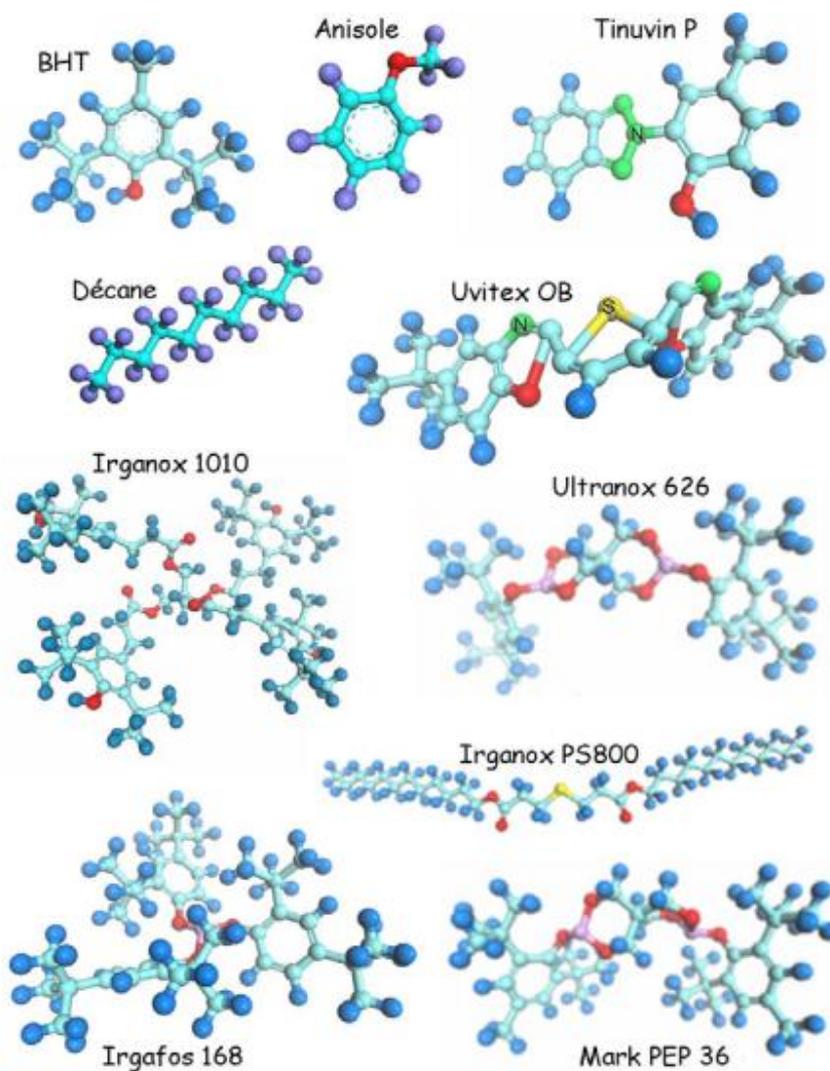


Figure II.5 : Structure de quelques additifs (ou molécules de types additifs) susceptibles de migrer de l'emballage vers l'aliment.

II.3.3 Les facteurs régissant les interactions contenant-contenu.

La migration peut se définir comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment.

Le processus de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrit en trois étapes étroitement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes [29]:

- La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion (D).
- La solvatation de l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage (K).
- La dispersion de la molécule diffusante dans l'aliment qui dépend de la solubilité et du coefficient de diffusion.

III. 3.3.1 Diffusion du migrant à travers le polymère

Par analogie avec les équations de Fourier décrivant les transferts de chaleur dans un matériau, Fick proposa d'appliquer leur principe au transport de matière dans un milieu solide, liquide ou gazeux [30],[31],[32],[33]. Il définit dans ces équations un coefficient de diffusion D intégrant de nombreux paramètres liés au polymère, au diffusant ou à l'environnement du système polymère/diffusant comme la concentration du diffusant, la température, la géométrie du diffusant, etc.

➤ Equations de Fick.

Le traitement mathématique des cinétiques de diffusion est basé sur l'existence d'un gradient de concentration dans un milieu isotrope. Alors, la vitesse de transfert d'une substance diffusante au travers d'un plan perpendiculaire au flux de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration normal à ce plan. Ceci se traduit par la première loi de Fick [33],[34]

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

où J : est le flux (ou vitesse de transfert) par unité d'aire.

C : la concentration du diffusant

x : l'épaisseur de la section traversée par le flux

D : le coefficient de diffusion (ou diffusivité).

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 [35],[36]

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

t étant le temps.

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (3)$$

Comme le montre l'Équation 2, le coefficient de diffusion D peut dépendre de x donc de l'endroit où la concentration est calculée. Localement, le coefficient de diffusion dépendra donc de l'environnement de la molécule diffusante dans le polymère.

II.3.3.2 Solvatation dans l'interface polymère / aliment

Le coefficient de partage est l'équilibre thermodynamique entre les deux phases aliment / polymère. Le coefficient de partage (K) de chaque migrant est défini par le ratio entre la concentration en équilibre dans le polymère (C_p) et dans l'aliment (C_s), représenté par l'équation 4:

$$K = \frac{C_p}{C_s} \quad (4)$$

Différentes molécules n'ayant pas le même coefficient de partage migreront de façon différente vers un aliment donné : on parle de sélectivité de l'aliment. C'est ce que montre Hamdani [44] avec la migration de l'huile de soja époxydée (ESBO), plastifiant du PVC, vers trois liquides de différentes polarités : éthanol, huile de tournesol et isooctane (simulateur d'aliment). L'ESBO, contenant un groupement polaire, migre de façon plus importante dans l'éthanol que dans l'huile de tournesol ou l'isooctane.

Connaissant le coefficient de partage d'un migrant dans un système polymère/liquide alimentaire, la concentration de ce migrant dans l'aliment à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$C_s = \frac{C_0}{1/K_{S/P} + V_s/V_p} \quad (5)$$

où C_s est la concentration en migrant dans le simulateur à l'équilibre

C_0 est la concentration initiale en migrant dans le polymère

V_s et V_p sont les volumes respectifs du simulateur et du polymère.

II.3.3.3 La dispersion de la molécule diffusante

Au-delà de l'interface du polymère, les molécules se dispersent dans l'aliment au hasard. Le fait de mélanger ou agiter le produit conditionné pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique. Cependant, les principaux facteurs qui affectent la dispersion sont la solubilité du migrant envers l'aliment et le coefficient de diffusion de chaque molécule.

➤ **Cinétiques typiques de sorption/désorption.**

Trois types de comportement des cinétiques de sorption ou de désorption sont observables selon les vitesses relatives de déplacement des chaînes de polymères et des molécules diffusantes. Ces trois types de cinétique se différencient par leur allure, mais suivent toutes la relation générale aux faibles taux de migration :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (6)$$

où M_t et M_∞ sont les quantités de diffusants sorbés (ou désorbés) au temps t et à l'équilibre respectivement, et k une constante de vitesse.

➤ **Cas de sorption N°I :**

Ce cas correspond à $n=1/2$. Le système diffusant/polymère obéit à un processus de diffusion Fickienne idéale. La reptation des chaînes de polymère est bien plus rapide que la diffusion du diffusant. La cinétique est donc indépendante du gonflement du polymère et est constante (figure II-6), jusqu'à l'équilibre entre l'absorption et la désorption. Ce cas est souvent observé pour des polymères à l'état caoutchoutique [31],[37],[38].

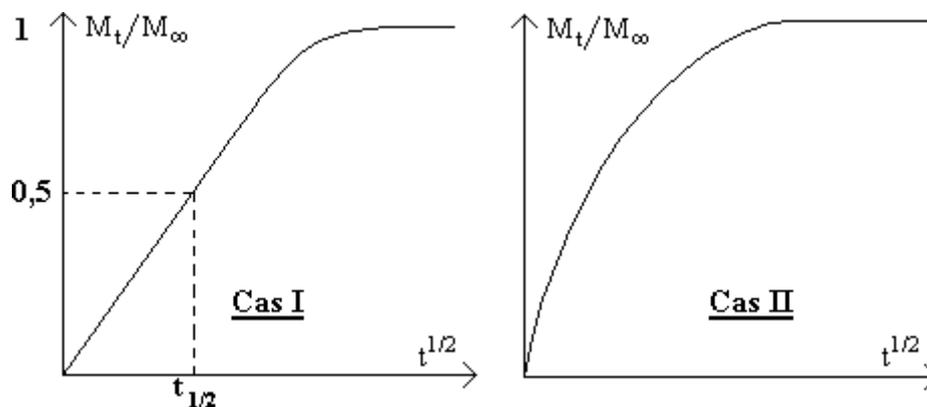


Figure II- 6 : Cas limites de la sorption.

➤ **Cas de sorption N°II :**

Ce second cas correspond à $n=1$. Cette fois-ci, la diffusion du diffusant est beaucoup plus rapide que la relaxation des chaînes. Cette cinétique dépend des cinétiques de gonflement du polymère. La diffusion est assimilable à un front de diffusant se déplaçant dans la matrice à vitesse constante [37],[38]. Ce cas particulier est principalement observé lors de la diffusion de molécules organiques à forte concentration (solvants) dans des polymères à l'état vitreux [31],[39],[40]. Dans ce cas, la cinétique de relaxation est limitante car il y a passage non instantané d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Ces phénomènes de sorption sont souvent accompagnés d'un gonflement de la matrice [41],[42]

➤ **Sorption non-Fickienne (ou anormale) :**

Ce troisième cas correspond à $1/2 < n < 1$. C'est un cas intermédiaire, car les vitesses de diffusion du diffusant et de relaxation des chaînes sont du même ordre de grandeur. Le diffusant suit donc simultanément les deux types de sorption. Ce cas apparaît pour des polymères vitreux dont la température de sorption est proche de la T_g . Quelques auteurs [38],[42] ont étudié la sorption d'un mélange de diffusants suivant ce type de sorption dans une résine époxy vitreuse et proposent de considérer une constante de vitesse pour chacun des diffusants. Ils considèrent donc l'équation : $M_t/M_\infty = K_1 t^{1/2} + K_2 t$ où K_i est la constante de vitesse du diffusant.

➤ **Interprétation mathématique (cas N°I).**

Lors d'une migration ou désorption, la cinétique observée suit, dans la majorité des cas, une relation Fickienne (cas de sorption N°I). Une résolution mathématique par la méthode de séparation des variables des équations de Fick a été proposée par Crank [32],[42].

Les hypothèses suivantes ont été posées pour obtenir les équations permettant de calculer le coefficient de diffusion [43],[33] :

- la concentration en migrant est homogène dans l'emballage et suffisamment faible pour ne pas plastifier le polymère.
- le coefficient de transfert de masse à l'interface polymère-aliment est infini (l'aliment est donc sous agitation) pour les deux faces en contact avec l'aliment (sorption et migration double face). Pour une migration où une seule face est en contact avec l'aliment, le coefficient de transfert de masse de la face non exposée est nul.
- le transfert du migrant est contrôlé par une diffusion Fickienne, c'est à dire avec un coefficient de diffusion constant.

- la diffusion est linéaire et les effets de bords sont négligeables, le transfert de l'aliment dans l'emballage est nul.
- la concentration de migrant est homogène à tout moment dans l'aliment.
- le volume de l'aliment V_s est considéré infini par rapport à celui de l'emballage V_p (en pratique $V_s / V_p > 20$).

-

- **Diffusion par un seul côté de la plaque**

- Conditions initiales: $t = 0$ $0 < x < L$ $C = f(x) = 0$

- Conditions aux limites: $t \geq 0$ $\left\{ \begin{array}{l} x = 0 \quad C = C_1 \\ x = L \quad C = C_2 = 0 \end{array} \right\}$

L'équation de diffusion à une seule dimension (Équation 1), lorsque D est constant, a une solution analytique sous la forme de séries trigonométriques, obtenue par la méthode de séparation des variables :

$$C(x, t) = C_1 - \frac{C_1 x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_1}{n} \times \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{L^2} t\right) \times \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (7)$$

Où x est la position considérée mesurée à partir du milieu de l'échantillon de polymère, $c(x, t)$ est la concentration du diffusant à la position x après un temps t de diffusion, C_1 et C_2 sont les concentrations du diffusant de chaque côté de la plaque et L est l'épaisseur de la plaque.

- **Diffusion par les deux côtés de la plaque**

- Conditions initiales: $t = 0$ $0 < x < L$ $C = f(x) = 0$

- Conditions aux limites: $t \geq 0$ $\left\{ \begin{array}{l} x = 0 \quad C = C_1 = C^\infty \\ x = L \quad C = C_2 = C^\infty \end{array} \right\}$

L'évolution spatiale et temporelle de la concentration du soluté est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C(t, x)}{C_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \times \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t\right) \times \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{L} x\right) \quad (8)$$

La quantité de liquide absorbée Mt par le polymère pendant un temps t est obtenue par l'intégration de la concentration $C(t, x)$ sur toute l'épaisseur L de l'échantillon :

$$M_t = \int_0^L C(t, x) dx \quad (9)$$

Ce qui donne à partir de l'équation (9) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \exp \left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t \right] \quad (10)$$

Ce type de cinétique, présente une partie linéaire pour les temps courts de diffusion ($M_t/M_\infty \leq 0,55$)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (11)$$

Cette dernière équation est très utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion d'un solvant pénétrant dans un polymère jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre le polymère et le solvant. En effet, en traçant $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$, la pente α (partie linéaire de la cinétique pour les temps courts sur la courbe $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$) donne directement accès au coefficient de diffusion par la relation suivante :

$$D = \pi \left(\frac{\alpha L}{4} \right)^2 \quad (12)$$

II.3. 4 Les méthodes et techniques d'analyse.

Les techniques analytiques utilisées pour accéder au coefficient de diffusion sont souvent identiques dans les expériences de sorption, perméation et diffusion, que l'on travaille dans le matériau ou dans le milieu extérieur. Généralement le milieu extérieur admet un coefficient de diffusion largement supérieur à celui observé dans le polymère. La concentration dans ce milieu est donc homogène et ne permet d'obtenir qu'une cinétique de migration.

Par contre, dans le polymère, on pourra établir, selon la méthode d'analyse, des cinétiques ou des profils de diffusion (si le polymère est suffisamment épais et la diffusion assez rapide).

II.3.4.1 Méthodes expérimentales de détermination des cinétiques de diffusants organiques.

a) Dans le milieu en contact avec le polymère.

Cette méthode consiste à déterminer, au cours du temps, la quantité de diffusant dans le milieu en contact avec le polymère après migration (dans un liquide), désorption en phase gazeuse ou après perméation (dans un liquide ou un gaz). Les techniques analytiques les plus courantes permettant de quantifier le diffusant dans le milieu en contact sont les suivantes :

✓ *La chromatographie [45],[46],[47],[48] :*

Cette technique permet de séparer, par élution, les substances d'un mélange autorisant l'étude simultanée de la diffusion de tous les constituants du mélange. Selon le type de chromatographie (en phase gazeuse=GC ou liquide=HPLC) et de soluté, différents détecteurs pourront être utilisés, parfois en série lorsqu'ils ne sont pas destructeurs des molécules analysées :

• *Pour la GC :*

- Ionisation de flamme (FID), universel, destructeur.
- Capture d'électron (ECD), spécifique aux substances halogénées et quelques substances polaires, non destructeur.
- Spectroscopie de masse, universel, destructeur.
- Catharomètre, utilisé pour les gaz (O₂, N₂, CO₂) et les substances très volatiles.

• *Pour l'HPLC :*

- Spectroscopie UV, spécifique aux substances ayant une absorbance dans ce domaine de longueurs d'onde, non destructeur.
- Spectroscopie de masse, universel, destructeur.
- Fluorimétrie (excitation UV et réponse dans l'UV-Visible), non destructeur.
- Réfractométrie, utilisable lorsque les substances ont un indice de réfraction différent de celui de l'éluant, non destructeur.
- Ampèremètre, spécifique aux substances susceptibles de conduire le courant (substances polaires, halogénées, ...)

✓ *La spectrophotométrie [49]:* cette technique est utilisable dans un milieu liquide, gazeux, ou solide lorsque la substance étudiée possède une absorbance suffisante dans le

domaine de longueur d'onde concernée (UV, visible, IR). Cependant, lorsque plusieurs substances dans le milieu étudié ont des bandes d'absorption trop proches, cette technique n'est pas envisageable pour une quantification individuelle.

✓ **La mesure de variation de pression [31]** : cette technique est spécifique à la perméation en phase gazeuse. Elle consiste à mesurer au cours du temps la différence de pression entre la cellule, qui contient un gaz à une certaine pression, et la cellule sous vide au temps $t=0$.

✓ **La radiométrie [50]** : cette technique est très spécifique et consiste au comptage de substances marquées au carbone C^{14} par un compteur à scintillation liquide. C'est une technique très sensible mais onéreuse, elle n'est pas utilisée aussi fréquemment que les techniques précédentes. Elle présente toutefois un grand intérêt pour les dosages dans les milieux trop complexes comme les huiles.

b) Dans le polymère.

Les techniques de sorption ou de désorption permettent de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce chimique. Pour mesurer les taux de sorption au cours du temps, les techniques suivantes sont envisageables :

✓ **La gravimétrie [40],[51]** : au cours d'une sorption de liquide, l'échantillon de polymère est régulièrement retiré et essuyé pour être pesé. La prise de masse correspond à la masse de liquide sorbé par le polymère si le rapport épaisseur/surface de l'échantillon est suffisamment important et qu'aucune couche de liquide adsorbé à la surface ne vienne perturber les résultats. La même technique peut être appliquée pour une désorption d'un liquide volatil dans un flux constant de gaz pur. Dans les deux cas, elle ne peut pas être appliquée à un mélange de substances.

✓ **La spectrophotométrie [17]** : cette technique permet, en plaçant le polymère dans le faisceau UV, visible ou IR de déterminer par transmission ou émission (fluorimétrie) la quantité totale d'une substance sorbée qui possède une bande sélective et intense dans une région où le polymère est transparent. Cette technique implique de travailler à la fois sur des échantillons de faible épaisseur et un nombre restreint de substances pour éviter toute superposition des bandes d'absorbance.

✓ **L'extraction-dosage [52], [28]** : une extraction complète avec un solvant fortement gonflant d'un échantillon de matériau prélevé au temps t , et un dosage classique permettent de déterminer la concentration dans le polymère au temps t .

II.3.5 Cadre réglementaire sur les matières à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

La réglementation nationale est basée sur **la loi n° 09-03 du 25 février 2009** relative à la protection du consommateur et à la répression des fraudes.

Cette loi définit les obligations et sanctions concernant, entre autres:

- L'hygiène, la salubrité et l'innocuité des denrées alimentaires.
- la sécurité des denrées alimentaires.
- La conformité des produits.
- le contrôle préalable de la conformité des produits.
- Le rappel des produits dangereux pour la santé ou la sécurité des produits réalisé par le premier responsable de la mise sur le marché des produits concernés (d'où nécessité d'avoir une traçabilité fiable).

Cette réglementation doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matières et objets destinés à entrer en contact avec les aliments.

La réglementation concernant Matières en contact avec les denrées alimentaires et produits de nettoyage de ces matières est basée sur Décret exécutif N° 91-04 du 19 janvier 1991.

L'union Européenne avait tenté dans les années 1970 un premier rapprochement des législations avec la directive 76/893/CEE, modifiée ensuite à plusieurs reprises. Les principes généraux d'inertie des emballages ont ensuite été définis dans la directive cadre 89/109/CEE[25]. Cette dernière concerne tous les matières susceptibles d'entrer en contact avec des aliments (céramiques, verres, bois, papier...), qu'ils soient réglementés spécifiquement ou non. Elle insiste sur la responsabilité de celui qui conditionne l'aliment dans l'emballage, et du distributeur. Lorsque il existe des directives spécifiques (plastiques, céramiques, cellulose régénérée), les pouvoirs publics prennent la responsabilité de décider ce qui est tolérable ou non pour le consommateur.

Etant donné l'importance et la diversité des emballages et contenants plastiques dans le domaine alimentaire une directive spécifique a été adoptée : 90/128/CEE. Elle a été modifiée par les directives, 92/39/CEE , 93/39/CEE, 95/39/CEE, 96/39/CEE, 99/91/CEE, 96/91/CEE , qui donnent, dans une liste dite « positive », les monomères et additifs autorisés

au contact alimentaire, à l'exclusion des colorants, pigments et catalyseurs. Ces directives définissent également les limites de migration de toutes ces substances [26].

Depuis le 17 octobre 2004, l'aptitude des matières à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement CE N°1935/2004. L'article 3 de cette réglementation impose un principe d'inertie pour tous les matières destinés à entrer en contact avec les aliments. Les matières et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne puissent pas:

- Céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine,
- Entraîner une modification inacceptable de la composition de la denrée,
- Entraîner une altération des caractères organoleptiques de la denrée alimentaire.

Ce règlement répertorie également 17 catégories de matières pouvant faire l'objet de directives ou règlements spécifiques (ex : directive 2002/72 sur les emballages plastiques) Ces directives établissent :

- Des listes de substances autorisées «listes positives» pour la fabrication,
- Des critères de pureté,
- Des conditions particulières d'emploi des substances ou du matériau fini,
- Des limites migration spécifiques à certains composés,
- Des limites de migration globale,
- Des spécifications quant aux moyens d'analyse,
- Des dispositions sur la traçabilité,
- Des dispositions particulières sur l'étiquetage.

Depuis le 1 avril de 2011, le règlement (EU) N° 10/2011 publié au Journal Officiel de la Commission Européenne le 14 janvier a abrogé ces directives. Cette nouvelle législation est entrée en vigueur le 1 mai 2011 et implique un élargissement au niveau du champ d'application et de la liste de constituants autorisés, ainsi qu'une modification des dispositions générales pour les contrôles de conformité (essais de migration et liste de simulant). Sa mise en place comporte une période d'adaptation aux nouvelles dispositions, qui prendra fin le 31 décembre 2015. Les essais de migration sont réalisés selon la directive 82/711/CE jusqu'au 31 décembre 2012. Ci-après, seront décrites les principales dispositions de la directive 2002/72/CE. Ensuite, les principales modifications du nouveau règlement N°10/2011 seront exposées.

II.3.5 .1 La directive 2002/72/CE

Cette législation contient la liste de substances autorisées (liste positive) pouvant entrer dans la composition des matières plastiques avec leurs restrictions et/ou spécifications (LMS, QM, QMA et R) évaluées au regard de leur migration ou leurs potentiel toxique. Les substances qui ne sont pas sur cette liste sont soit interdites, soit n'ont pas été évaluées du fait du manque de données toxicologiques.

Il est possible d'inclure de nouveaux constituants dans les listes positives. Pour obtenir cette autorisation, il est nécessaire de fournir les principales dispositions fixées par les instances scientifiques agréées : les données physico-chimiques ainsi que des données toxicologiques dans l'usage prévu permettant d'évaluer les risques pour la santé humaine.

Dans cette directive, la notion de migration globale et les dispositions pour sa mesure sont décrites:

- **Limite de migration globale (LMG)** : elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau. La **LMG** est fixée à 60 mg/Kg d'aliment ou 10 mg/dm² de matériau en contact avec l'aliment pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants. *C'est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire.*
- **Limite de migration spécifique (LMS)** : cette limite de migration concerne les migrants de façon individuelle qui sont bien connus et identifiés, et est basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg/Kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 Kg ingère quotidiennement 1 Kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, soit :

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{ mg/dm}^2 \text{ de matériau} \quad (13)$$

- **La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM)**

C'est la quantité maximale autorisée de substance (dose maximale d'emploi) dans le matériau pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques.

- **La concentration maximale par unité d'emballage (QMA)**

Cette restriction est la quantité maximale par unité d'aire d'emballage, employée lorsque la migration est inférieure à 0,05 mg/kg. C'est le cas des substances employées en très faibles quantités, dont la migration est faible et lorsque la migration totale reste acceptable.

➤ **La restriction R**

C'est une restriction de la migration, pour les substances dont la migration est très faible et dont le dossier est acceptable sur la base d'un dossier toxicologique restreint, sans connaissance de la Dose Journalière Tolérable (DJT).

II.3.5.2 Règlement No. 10/2011

Le présent règlement établit des exigences spécifiques applicables à la fabrication et à la commercialisation de matières et objets en plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Ces exigences complètent les dispositions générales définies dans le règlement (CE) n°1935/2004 concernant les matières et objets utilisés pour le conditionnement et l'emballage des denrées alimentaires.

✓ **Les matières**

Le présent règlement s'applique aux matières et aux objets en matière plastique destinés à être en contact avec les denrées alimentaires. Ces matières et objets ainsi que leurs éléments peuvent être composés:

- uniquement de matière plastique;
- de plusieurs couches de matière plastique; ou bien
- de matières en plastique en combinaison avec d'autres matières.

Le présent règlement ne s'applique pas aux résines échangeuses d'ions, ni aux caoutchoucs, ni aux silicones.

Les dispositions concernant les encres d'imprimerie, les colles ou les revêtements qui sont employés dans des matières et objets en matière plastique s'ajoutent aux exigences prévues dans le présent règlement.

✓ **La mise sur le marché**

Les matières et objets en plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires doivent respecter:

- les exigences en matière d'utilisation, d'étiquetage et de traçabilité énoncées dans le règlement (CE) n° 1935/2004;

- les bonnes pratiques de fabrication définies dans le règlement (CE) n° 2023/2006;
- les exigences en matière de composition et de déclaration énoncées dans le présent règlement.

✓ **Les substances autorisées**

Seules les substances figurant sur la liste établie à l'annexe I peuvent être utilisées intentionnellement pour la fabrication de matières et objets en matière plastique. Cette liste comprend: des monomères; des additifs (à l'exception des colorants); des auxiliaires de production de polymères (à l'exception des solvants); et des macromolécules obtenues par fermentation microbienne.

Par dérogation, des substances qui ne figurent pas sur cette liste peuvent être autorisées sous certaines conditions.

✓ **Les exigences applicables aux substances**

Le présent règlement établit des conditions d'utilisation pour les substances autorisées ainsi que des limites de migration. Ces limites de migration correspondent à la quantité maximale de substances que les matières et objets peuvent transférer aux denrées alimentaires. Elles sont exprimées en mg de substances par kg de denrée alimentaire (mg/kg).

Tous les matières et objets en plastique doivent respecter les **limites de migration spécifiques** et les **limites de migration globales**.

Un matériau ou un objet final composé de plusieurs couches en plastique doit être conforme au présent règlement. Toutefois lorsqu'une couche n'est pas en contact direct avec la denrée alimentaire et elle est séparée par une autre couche ou barrière qui empêche la migration de substances vers les denrées alimentaires, il est possible de:

- ne pas respecter les restrictions et les spécifications du présent règlement.
- la fabriquer avec des substances qui ne figurent pas sur la liste des substances autorisées (toutefois ces substances ne doivent pas être mutagènes, ni cancérogènes, ni toxiques pour la reproduction, ni se présenter sous forme nanométrique).

✓ **La déclaration de conformité**

Le fabricant établit une déclaration écrite contenant les informations qui permettent d'identifier les matières, objets, produits issus de stades intermédiaires de leur fabrication ainsi que les substances. Cette déclaration est renouvelée quand la composition ou la production est modifiée de façon substantielle.

II.3.6 Evaluation de la migration.

II.3.6.1. Les tests de migration.

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 85/572 puis 97/48/CEE précise les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être effectués. Pour cela, des liquides simulant les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions de tests (temps de contact et températures) sont normalisées.

a) Les milieux simulateurs.

Les liquides simulateurs d'aliments, définis par la réglementation européenne sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau II.3 Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration 97/48/CEE).

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Nom du simulateur
Aliments aqueux de pH>4,5	Eau distillée ou de qualité équivalente	A
Aliments acide de pH < 4,5	Acide acétique à 3% (p/V) dans l'eau	B
Aliments alcoolisés	Ethanol à 10% (V/V) ou au titre réel si supérieur à 10%	C
Aliments gras	Huile d'olive si la méthode analytique le permet. Sinon elle peut être remplacée par un mélange de triglycérides Synthétiques (B307, Myglyol) ou de l'huile de tournesol ou de maïs.	D
Aliments secs	Poly (phénylénoxyde)	Néant

b) Les conditions de contacts.

Selon les conditions d'utilisation d'un emballage, la température et la durée du test de migration à prendre en compte sont définies dans les Tableau II-4 et Tableau II-5 :

Tableau II.4 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matières entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).

Durée de contact réel	Durée du test
$t \leq 30 \text{ mn}$	30 minutes
$30 \text{ mn} < t \leq 1 \text{ h}$	1h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2h
$2 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24h
$t > 24 \text{ h}$	10 jours

Tableau II-5 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matières entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).

Température de contact	Température du test de migration
$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	5°C
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20°C
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40°C
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70°C
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100°C
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	121°C
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	130°C
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	150°C
$T > 150^{\circ}\text{C}$	175°C

Les conditions les plus couramment utilisées sont celles d'un emballage utilisé à température ambiante pendant plusieurs jours, semaines ou mois. Par exemple, pour du Jus conservé à l'ambiante, la migration est évaluée à 40°C sur une durée de 10 jours dans le simulateur B. Si la cinétique est linéaire (cas le plus fréquent : diffusion fickienne) en fonction de la racine carrée du temps (cf. cas N°1, Figure II-6), la migration obtenue au bout des 10 jours peut être extrapolée à un an (multiplication par un rapport 6) ou directement comparée à une LMS.

II.4 Le polyéthylène téréphtalate.

II. 4. 1 Synthèse

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure II-7 suivante.

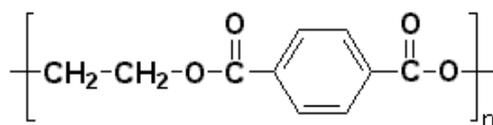


Figure II-7 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate

La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité. Les procédés a) et b) sont les plus utilisés dans l'industrie [53]; [54]. Le schéma réactionnel suivant (figure II- 8) montre les étapes de synthèse du PET au moyen de ces deux procédés: Ces deux réactions se déroulent en deux étapes : la pré-polycondensation et la polycondensation. Mais la dernière voie de synthèse est la plus couramment utilisée car la purification du polymère est plus facile.

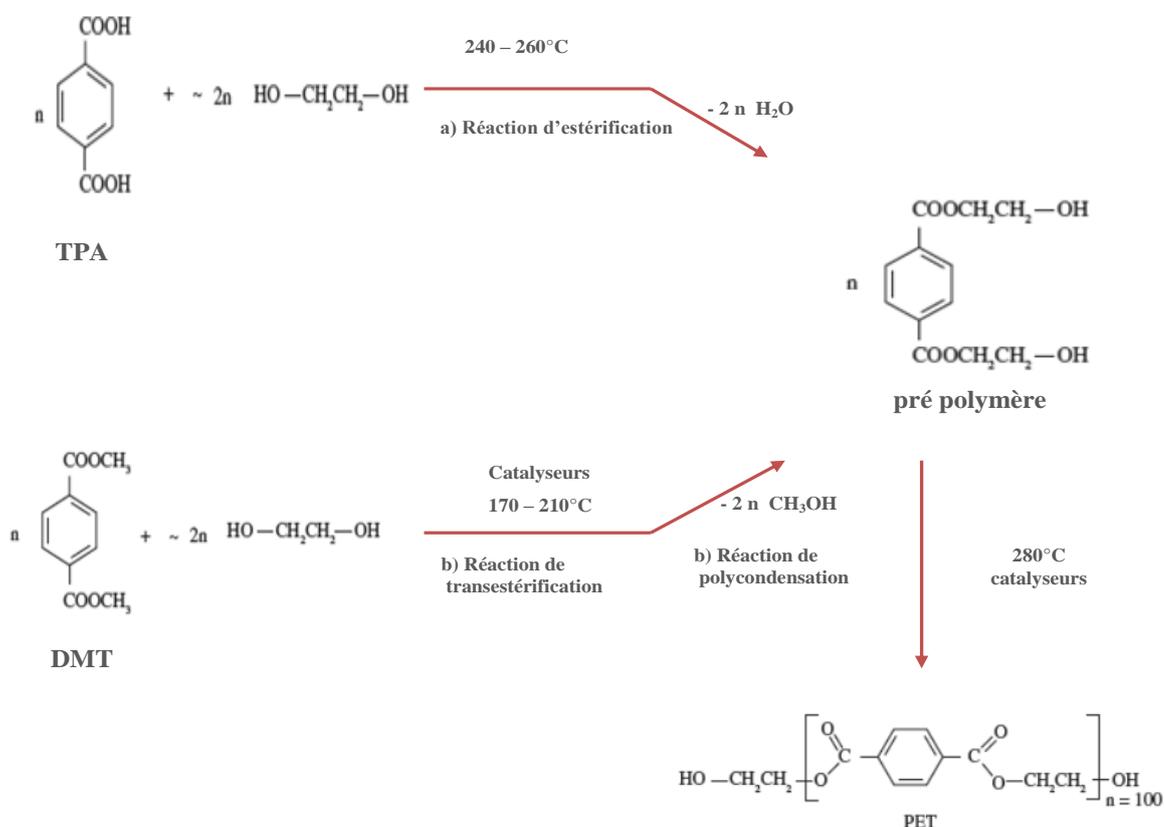


Figure II-8 Méthodes de synthèse du PET [55].

Dans les deux cas, la première étape consiste en la formation du monomère bis (2hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET).

Dans la réaction a) l'eau est générée comme sous produit de réaction ce qui est un avantage par rapport au procédé b) où l'excès d'éthylène glycol génère du méthanol, et ce qui implique que la quantité de méthanol en excès doit être éliminée par la réaction est accélérée par l'addition de catalyseurs organométalliques. Les catalyseurs à base d'antimoine (généralement des acétates et des oxydes) sont utilisés dans 90% de la production mondiale du PET [56], notamment le trioxyde d'antimoine ($Sb_2 O_3$) à cause de son prix peu élevé par rapport à l'acétate et le glycoxyde d'antimoine. D'autres catalyseurs de polycondensation à base de germanium, titane, aluminium et des zéolites existent mais sont beaucoup moins employés à cause de leur prix ou par le fait qu'ils génèrent du PET de moins bonne qualité [57];[58].

Les deux réactions de synthèse a) et b) génèrent un PET de qualité équivalente mais plus de 70% de la production globale de PET est basée sur la polycondensation de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique (réaction a).

Le PET utilisé pour la fabrication des fibres ou des films présente une masse molaire de l'ordre de 20 000 g/mol. Une viscosité plus élevée est nécessaire pour le PET destiné à la fabrication des bouteilles. Dans ce cas, la masse moléculaire est aux alentours de 25 000 g/mol [59].

Durant la synthèse du PET des comonomères tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, l'acide isophtalique, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, l'acide dicarboxylique naphthalène et cyclohexanedimethanol sont ajoutés pour donner certaines propriétés aux bouteilles en PET, notamment celles employées pour le conditionnement des eaux gazeuses. [60] ont mis en évidence la présence des mélanges de copolymères dans le PET commerciaux avec entre 1,3 – 2,6 mol % d'acide isophtalique et entre 2 - 4 mol % de diéthylène glycol. Le rôle de ces substances est de limiter la cristallisation thermique du polymère et d'apporter de la flexibilité durant la fabrication de la préforme et le soufflage des bouteilles. Ces substances améliorent les propriétés mécaniques, les propriétés barrières et l'imperméabilité aux gaz du polymère [60]; [55]. En réduisant les taux de cristallinité des bouteilles on obtient un récipient transparent, qui donne une impression de pureté (caractéristique souhaitable dans le cas de bouteilles d'eau) et permet ainsi d'avoir des bouteilles plus légères [57]. Le comonomère le plus utilisé pour la production du PET destiné au conditionnement de l'eau est le diéthylène glycol [55].

II.4 .2 Morphologie et structure cristalline

La cristallisation d'un polymère semi-cristallin est obtenue par le refroidissement du matériau à partir de l'état fondu jusqu'à son état vitreux ou bien par recuit à une température légèrement supérieure à sa température de transition vitreuse (T_g). Le processus d'arrangement moléculaire se décrit en trois phases distinctes. Tout d'abord la nucléation puis la croissance de germes, et enfin une étape de cristallisation secondaire. Dans le cas du PET, les cristaux issus de la cristallisation secondaire se localisent dans la zone séparant deux lamelles issues de la cristallisation primaire [61]. L'orientation et la taille de ces zones cristallines dépendent énormément des conditions dans lesquelles les cristaux se forment.

II.4.2.1 Conformations et paramètres de maille [62]

La conformation d'un polymère est l'arrangement relatif dans l'espace de ses atomes et de ses segments moléculaires régi par les interactions atomiques et moléculaires. Le PET présente une conformation plane, c'est-à-dire que le cycle aromatique lui-même se trouve dans le plan du zigzag planaire. Les distances entre molécules sont de l'ordre de 3 à 5 Å, les interactions concernées étant de type Van Der Waals. Il n'existe en effet aucune preuve concernant l'existence de liaisons plus fortes entre les chaînes de PET.

Les groupements glycoliques de la chaîne peuvent se retrouver sous la forme de deux isomères de conformation (figure II-9) :

- **la conformation trans** (ou forme étendue) représentée par un zigzag planaire, et seule forme permettant la cristallisation du PET ;
- **la conformation gauche** qui est une forme relaxée.

La phase cristalline n'est constituée que de glycol à conformation *trans*, tandis que la phase amorphe est constituée d'un mélange statistique de conformation *trans* et *gauche*.

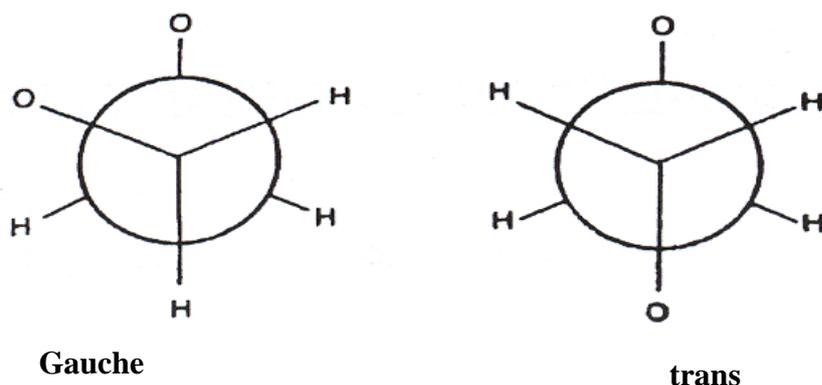


Figure II-9 : Conformations trans et gauche du groupement glycolique [62].

La singularité de l'arrangement moléculaire du PET est l'existence d'une phase partiellement ordonnée dans la phase amorphe, la phase mésomorphe, représentée par des chaînes étirées dont l'enchaînement de monomères est aléatoire. Cette phase est très importante sur des matières mis en forme par étirage. La conformation de ces chaînes est de type *gauch-trans* dans laquelle le dièdre $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ forme un angle de $\pm 80^\circ\text{C}$ [62]. Des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles et de RMN [63] de la phase amorphe du PET ont en effet révélé l'existence de deux types d'arrangement : une phase mobile et une phase rigide présentes lorsque le matériau est à l'état vitreux. De nombreuses études ont ainsi été menées sur l'identification de cette phase ainsi que sur l'évolution de l'arrangement moléculaire après traitement thermique [64].

Les techniques vibratoires telles que la spectroscopie infrarouge permettent d'identifier l'arrangement conformationnel des chaînes. Des spectres de comonomères *trans* et *gauche* purs ont pu être isolés grâce à des techniques numériques, avec identification des absorbances spécifiques de chaque isomère (tableau II-6). A partir de ces données, il est possible de déterminer la composition conformationnelle d'un échantillon après normalisation des pics relatifs aux isomères *trans* et *gauche* [65].

Tableau II-6 : Bandes d'absorption IR caractéristiques des conformations trans et gauche du groupement glycolique D'après [66];[67]

$\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
CH_2 <i>trans</i>	CH_2 <i>gauche</i>
847, 848, 973, 988	898
1340, 1343, 1388	1370, 1372
1473	1454

II.4.3 Propriétés macroscopiques d'un PET semi-cristallin

Le PET est connu pour ses propriétés mécaniques et barrières intéressantes. Sa structure chimique lui confère des propriétés mécaniques et chimiques lui permettant d'être utilisé dans de nombreux domaines, qu'ils soient techniques ou non.

II.4.3.1 Comportement mécanique et thermique

Les propriétés du PET, comme de tout polymère, dépendent énormément des conditions de synthèse et de mise en œuvre. Il est tout de même reconnu que le PET semi-cristallin a un comportement plus fragile que le PET amorphe, les caractéristiques tant physiques qu'organisationnelles de la phase cristalline étant tour à tour évoquées comme cause de cette fragilité.

Nous donnerons donc simplement – en qualité d'exemple – les propriétés générales du PET amorphe et du PET semi-cristallin (tableau II-7).

Tableau II-7 : Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin Données Saint Gobain

Propriétés	PET amorphe	PET semi-cristallin
PHYSIQUES		
Masse volumique (g/cm ³)	1,30 – 1,34	1,47
Absorption d'eau (24H, en %)	0,16	0,1
MECANIQUES		
Contrainte seuil (MPa)	56	75
Allongement au seuil (%)	5	2,5
Module d'Young (MPa)	2000 - 2200	2600 – 2800
Allongement à la rupture (%)	200 - 300	70 – 100
THERMIQUES		
Température de fusion (°C)	-	255
Transition vitreuse (°C)	67	81

II.4.3.2 Propriétés barrières

Le PET semi-cristallin est également connu pour sa faible perméabilité aux gaz – comme le dioxyde de carbone présent dans les boissons gazeuses – et à certains solvants. Son utilisation dans l’emballage alimentaire nécessite des analyses complètes en termes de perméabilité notamment par l’utilisation de solvants comme simulateur d’aliment (eau, éthanol, acide acétique, huile) [68].

Les éléments susceptibles de migrer se retrouvent piégés dans ces solvants puis quantifiés. Cela permet d’éviter toute contamination de l’aliment par l’emballage, susceptible de produire entre autres de l’acétaldéhyde et du formaldéhyde formés au cours de la mise en œuvre par dégradation thermique et pouvant nuire à la qualité du produit emballé. La perméabilité aux gaz est également importante dans le cadre de la fabrication de bouteilles contenant des sodas, dont il faut préserver le plus longtemps possible la nature gazeuse.

Tableau II-8 : Propriétés barrières de PET amorphe et cristallin, T = 25°C D’après [69], [70].

	Coefficient de perméabilité ($\text{cm}^3 \times 10^{13}$)	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^6$)	Solubilité) ($\text{cm}^3 \times 10^6$)
PET amorphe			
Azote N₂	0,011	0,0019	0,55
Oxygène O₂	0,044	0,0045	0,98
Dioxyde de carbon CO₂	0,227	0,0008	28
PET semi-cristallin (40 %)			
Azote N₂	0,005	0,0013	0,45
Oxygène O₂	0,026	0,0035	0,72
Dioxyde de carbon CO₂	0,118	0,0006	20

D’après le tableau II-8 ci-dessus, le PET est un matériau faiblement perméable aux gaz, notamment à l’oxygène. Bien sûr, ces valeurs dépendent des conditions de mesure et notamment de la température. Plus le matériau est cristallin et/ou orienté (par étirage ou soufflage par exemple, plus sa perméabilité sera faible puisque l’organisation des

macromolécules ne laisse que peu d'espace aux molécules de gaz pour pénétrer ou traverser le matériau, même lorsque l'épaisseur du film est faible.

Généralement, l'obtention des propriétés souhaitées à partir d'un certain grade de PET passe par la maîtrise du procédé de mise en œuvre.

II.4.4 Domaines d'applications du PET

La PET se retrouve dans trois domaines d'application principaux : les fibres, les films, les bouteilles. Les propriétés et caractéristiques moléculaires du PET dépendent énormément de son application. Ainsi, la sélection du grade approprié pour telle ou telle application est déterminée par la mesure de sa viscosité intrinsèque, dont la valeur est directement liée à la masse moléculaire du matériau (tableau II-9).

Tableau II-9 : Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application D'après E. MARECHAL *et al.* [71]

PET	$[\eta]$ (dL/g)
Fibres	
• Textiles	0,40 – 0,70
• Techniques	0,72 – 0,98
Films	
• bi orientés	0,60 – 0,70
• pour thermoformages	0,70 – 1,00
Bouteilles	
• pour eau	0,70 – 0,78
• pour boissons gazeuses	0,78 – 0,85

La production de bouteilles (utilisées dans l'alimentaire en grande partie) nécessite l'utilisation d'un PET à haut poids moléculaire. Cela s'explique en partie par le procédé de fabrication (extrusion-soufflage, bi-étirage), et par la nécessité d'obtenir des propriétés barrières suffisantes pour ce type d'application, souvent liée à l'emballage de boissons. Les chaînes de PET à haut poids moléculaires vont permettre un 'maillage' plus fin des chaînes après bi-étirage qui limitera la diffusion de molécules gazeuses de l'extérieur vers le contenu et vice versa. Nous allons détailler spécifiquement ci-après les procédés de mise en œuvre ainsi que les caractéristiques des bouteilles en PET utilisées dans l'emballage de boissons.

II.4.5 Mise en œuvre des bouteilles en PET

La première étape de la transformation à l'état fondu du polymère est l'injection (figure II-10). Le polymère est injecté à haute température (environ 280°C) dans un moule froid constituant une forme de base pour l'élaboration de bouteilles. Au cours de la deuxième étape,

la préforme est bi-étirée par soufflage à chaud et sous pression afin d'obtenir la bouteille définitive (figure II-11).

A = Lame
 B = Filière d'Extrusion
 C = PET Fondu
 D = Cavité
 E = Goulot
 F = moule
 G = Préforme
 H = Unité de refroidissement

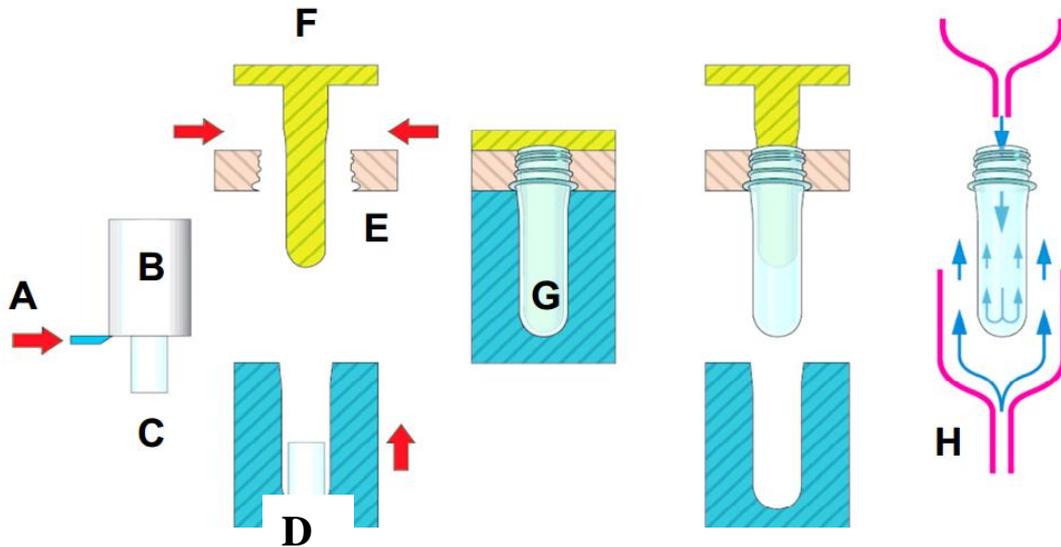


Figure II – 10 : Procédé d'injection des préformes

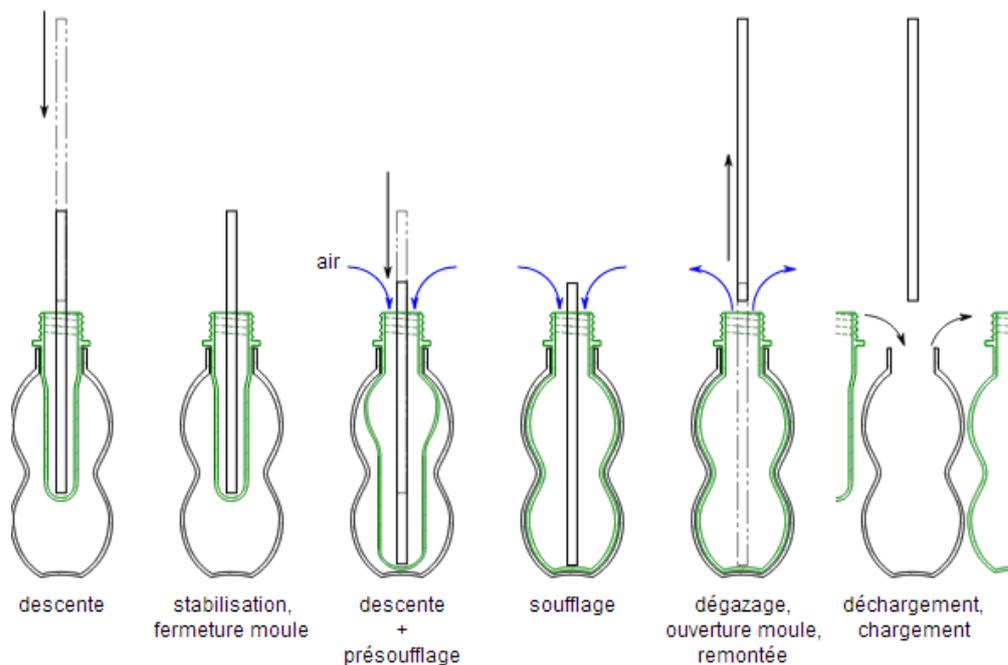
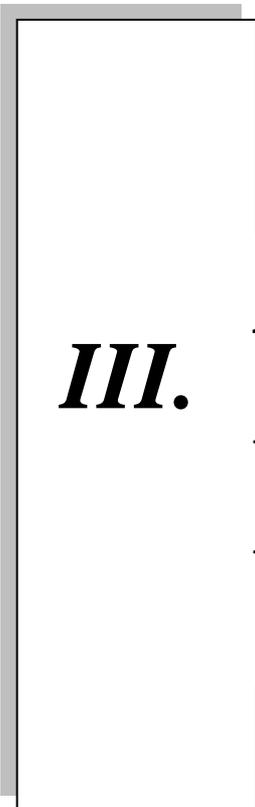


Figure II – 11 : Mise en œuvre des bouteilles en PET

Ainsi, il est possible d'obtenir un matériau transparent car peu cristallin mais résistant chimiquement puisque les chaînes orientées ont un comportement barrière équivalent à celui d'un matériau très cristallin.



***III. MATERIAUX
ET TECHNIQUES
EXPERIMENTAUX***

III.1 Matériaux

III.1.1. Matière première

Le poly téréphtalate d'éthylène glycol, plus généralement connu sous le nom de polyéthylène téréphtalate (PET), que nous avons utilisé dans ce travail vient de l'atelier de soufflage de la société Flash Algérie. Cet emballage est soufflé à partir de préformes fournies par la société PROFORM de Sétif. Les principales propriétés du préforme sont rassemblées dans le tableau III-1 ci-dessous

Tableau III-1 : Principales propriétés du PET vierge NOVAPET LBS SOFT.

Propriétés	Valeurs
Température de fusion	(°C) 242
Humidité (%)	< 0,4
Viscosité intrinsèque (dL/g)	0,82 ± 0,02
Acétaldéhyde (mg/kg)	< 1

III.1.2. Matériel

- Spectromètre FT/IR 6300 type A
 - Accessoire RTA mono réflexion
 - Gamme de balayage 400 – 7000 cm⁻¹
- Calorimètre à balayage différentiel DSC 131 (SETARM instrumentation)
 - Plage de température de travail : -100 °C à 500 °C
 - Volume de remplissage du réservoir d'azote liquide : 2 l
- Fibre pour SPME
 - Polydiméthylsiloxane (100 µm d'épaisseur)
- GC –MS Chromatographe Trace GC Ultra
 - colonne 5MS
 - spectromètre de masse D.S.QII THERMO qui opère en mode impacte électronique (EI)
 - Injecteur automatique effectué en mode splitless

- Balance analytique à affichage digital (précision : 0,0001g)
- Etuve Memmert
- Un certain nombre d'accessoires et de petit matériel spécifique sont aussi utilisé : pipettes, gants et masques pour manipulation de produit chimique, différents types de verreries (fiolle, bécher.....).

III.1.3 Produits chimiques utilisés:

Produit	Formule	Remarque	fournisseur
Etahnol	C ₂ H ₅ OH	99,8 %	SIGMA-ALDRICH
Acide acétique	CH ₃ COOH	99,8 %	BIOCHEN CHENPHARMA
Acétaldéhyde	CH ₃ CHO	99 %	SIGMA-ALDRICH
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	99 %	BIOCHEN CHENPHARMA
Eau distillée		--	

III.2 Méthodes

III.2.1 Caractérisation Physique du PET avant et après contact avec les simulant

III.2.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge a été utilisée pour préciser la nature chimique et l'état structural du polymère. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(t)$ avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale et t nombre d'onde $=1/\lambda$.

La composante principale du spectrophotomètre à transformée de Fourier est l'interférogramme de Michelson. Ce dernier contient un miroir fixe (M_2), un miroir mobile (M_1) et un séparateur de faisceau.

Le séparateur de faisceau réfléchit approximativement la moitié de la radiation incidente au miroir mobile M_1 et transmet l'autre moitié vers le miroir fixe M_2 . Les deux faisceaux sont de nouveau réfléchis par ces miroirs vers le séparateur de faisceau, où ils sont réunis. Les deux faisceaux parcourent des distances différentes dépendant de la position du miroir mobile. Cette différence de trajet optique est appelée le « déphasage ». Les faisceaux interfèrent de façon constructive ou destructive dépendamment de la position du miroir mobile et de la fréquence de la radiation.

Le déphasage diffère en fonction de la position du miroir mobile produisant ainsi le même effet sur l'intensité du signal. Le faisceau modulé est ensuite dirigé du porte échantillon au détecteur.

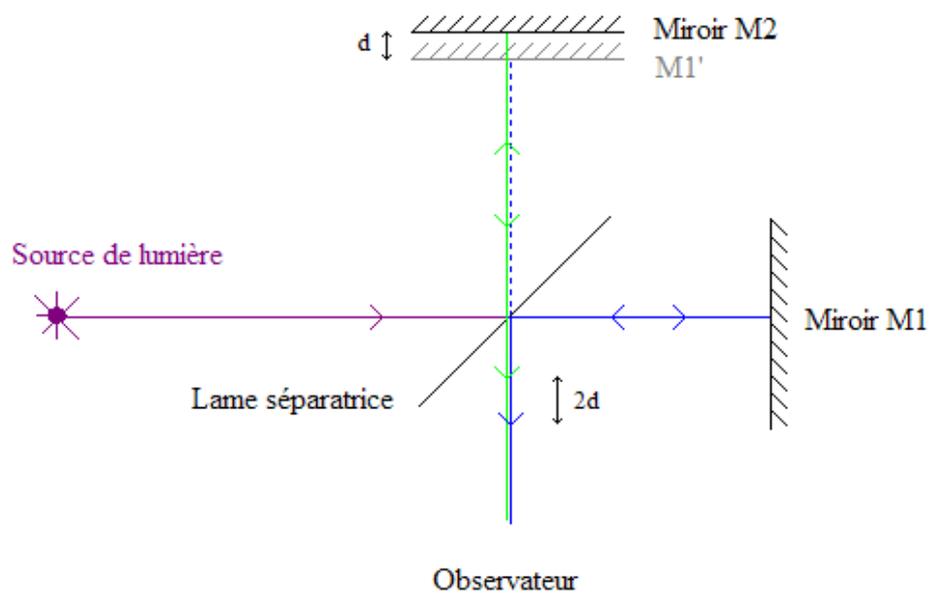


Figure III-1 : Schéma représentant la partie centrale d'un interféromètre de Michelson.

Au niveau du détecteur, le faisceau produit un signal électrique appelé interférogramme. Il s'agit de la signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

La quantification des composés présents dans le polymère peut être réalisée par l'analyse en transmission des lamelles obtenues à partir de l'emballage en polypropylène à l'aide d'un microtome. Dans ce cas, l'échantillon est directement mis dans le faisceau à l'aide d'un porte-échantillon adapté, et son absorbance à une longueur d'onde donnée est mesurée.

De nombreuses études ont été effectuées en utilisant cette technique spectroscopique pour suivre l'évolution de la cinétique de sorption des produits organiques dans un échantillon de polymère [72], [73] .

Pour ce travail, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type : Spectromètre FT/IR 6300 type A, avec une résolution de 4 cm^{-1} et une gamme spectrale de Gamme de balayage $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Ce spectromètre est relié à un ordinateur compatible PC, le traitement du spectre infrarouge est effectué grâce au logiciel qui permet une exploitation complète. Dans nos analyses, les spectres infrarouges sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} .

III.2.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui permet l'étude des transitions d'un polymère lors du chauffage ou du refroidissement de l'échantillon. Cette technique a été utilisée pour déterminer la température de transition.

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), permet d'effectuer des mesures d'enthalpie de fusion, par des variations d'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser par rapport à un témoin. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer les températures de transition (transition vitreuse T_g , cristallisation T_c , ou fusion T_f), ou pour le calcul du taux de cristallinité X_c .

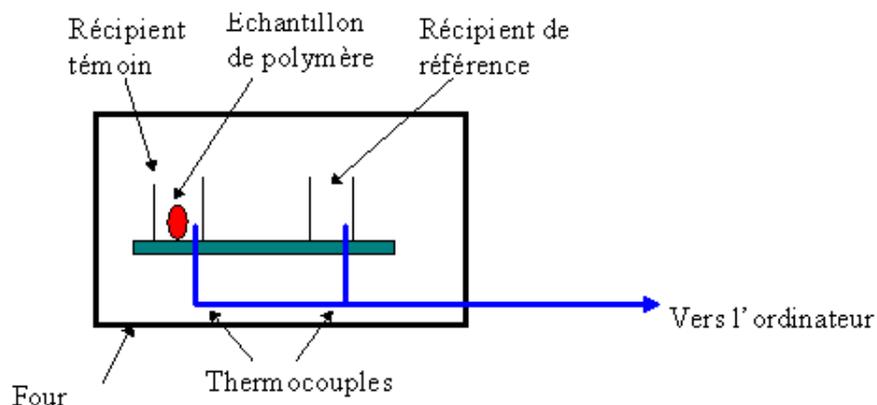


Figure III-2 : Schéma de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La DSC est constituée de deux récipients (figure III-2). Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met l'échantillon de polymère. L'autre, qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à 10°C/min. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son « inertie thermique » (plus il y a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud!) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

La technique est réalisée avec un calorimètre DSC-131 Setaram. Les fragments de PET des bouteilles (environ 3-4 mg) ont été analysés de 20°C à 350°C avec une vitesse de chauffage de 10 K/min. A titre d'exemple, la figure 2-13 montre l'analyse calorimétrique réalisée par DSC pour un échantillon de PET amorphe.

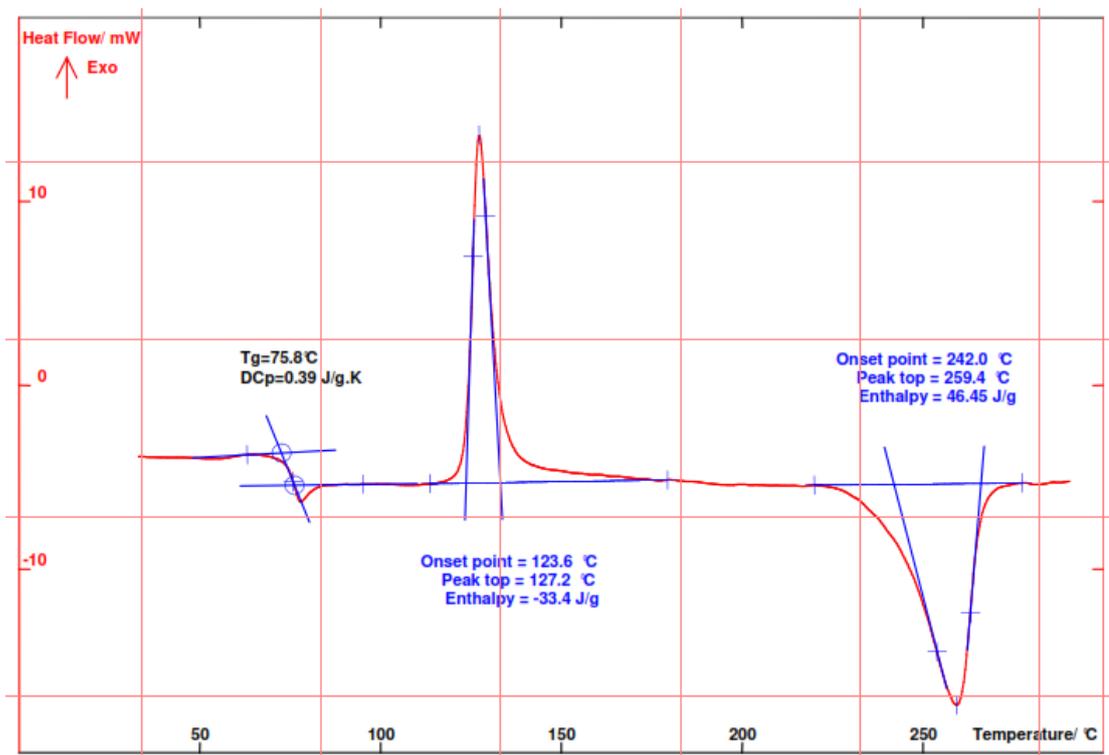
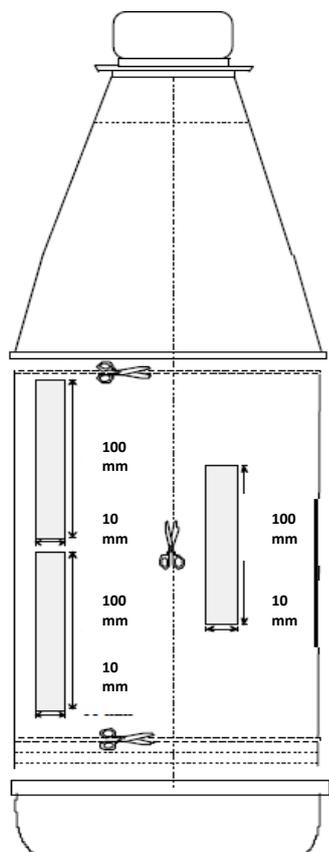


Figure III-3 : Schéma DSC PET semi cristallin.

III.2.2 Etude d'interaction contenu contenant : test de migration global



Des échantillons de polymère ont été prélevés dans le corps sections des bouteilles de PET et ont été coupés suivant des morceaux de 1 dm^2 (100 mm x 10 mm). Chaque morceau est coupé en quatre morceaux d'essai de 25 mm x 10mm, avec une masse de l'ordre de $2,4790 \pm 0,0001 \text{ g}$. le test de migration globale a été effectué en utilisant la méthode d'immersion totale (norme européenne EN 1186 – 3) Un perçage de trous dans les éprouvettes est nécessaire pour accrochage sur le support. Les bandes d'échantillons de PET ont été placés dans un récipient en verre contenant 100 ml de simulateur d'aliment.

Les Simulateurs d'aliments utilisés dans cette expérimentation sont :

- L'eau,
- Acide acétique aqueux 3% (v / v)
- Ethanol aqueux 15% (v / v).
- Ethanol aqueux à 95% (v / v).

Les récipients contenant les échantillons de polymère et les simulateurs d'aliments ont été stockée dans un four thermostaté. Les simulateurs d'aliments et les conditions des tests sont présentées au tableau III-2.

Pour éviter toute perte de simulant alimentaire par évaporation, les bécjers 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 expériences ont été réalisées en triple.

Tableau III-2 : Conditions d'essai pour la migration globale à partir de PET par la méthode d'immersion totale.

Simulateur	Désignation	Temps d'exposition (h)	Température (°C)	Test standard
A	Eau distillée	240	40	EN ⁽¹⁾ 1186-3 1998
B	Acide aqueux 3% (v / v)	240	40	EN ⁽¹⁾ 1186-3 1998
C	Ethanol aqueux 15% (v / v).	240	50	EN ⁽¹⁾ 1186-3 1998
D	Ethanol aqueux 95% (v / v).	24	40	ENV ⁽²⁾ 1186-15 1999

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 est évaporé, 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 à sécher le résidu, puis refroidi 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. La valeur de migration globale est calculée selon l'équation suivante :

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

$$M = 1000 \times (m_a - m_b) / S$$

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; et **S** est la surface (dm²)

III.2.3 Suivi de Sorption de l'acétaldéhyde dans le PET

Cette partie est consacrée à l'étude de transfert de masse par sorption de solution d'acétaldéhyde dans des éprouvettes en polyéthylène téréphtalate.

III.2.3.1 Préparation des échantillons

➤ *Préparation des éprouvettes*

Pour étudier la cinétique de sorption des solutions d'acétaldéhyde dans le polyéthylène téréphtalate, nous avons réalisé des éprouvettes rectangulaires directement issues des bouteilles de polyéthylène téréphtalate. Les dimensions de ces éprouvettes sont : 2,5 cm de longueur, 1 cm de largeur et de 0,25 mm d'épaisseur.

➤ *Préparation des solutions*

A partir de l'acétaldéhyde pur, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations : 0,5%, 1%, 2% et 5%.

➤ *Mise en contact*

La mise en contact des échantillons de polyéthylène téréphtalate avec les solutions d'acétaldéhyde ont été effectuée à deux températures différentes : 5°C et 20°C.

Une éprouvette de polyéthylène téréphtalate est pesée et immergée dans une solution d'acétaldéhyde (0,5%, 1%, 2% et 5%) dans 50 ml

Pendant 1 semaines, les tubes sont soit stockés à 5°C, soit à 20°C. Pour éviter toute perte de produits volatils pendant le stockage, nous avons couvert avec un bouchon en pehd (figure).

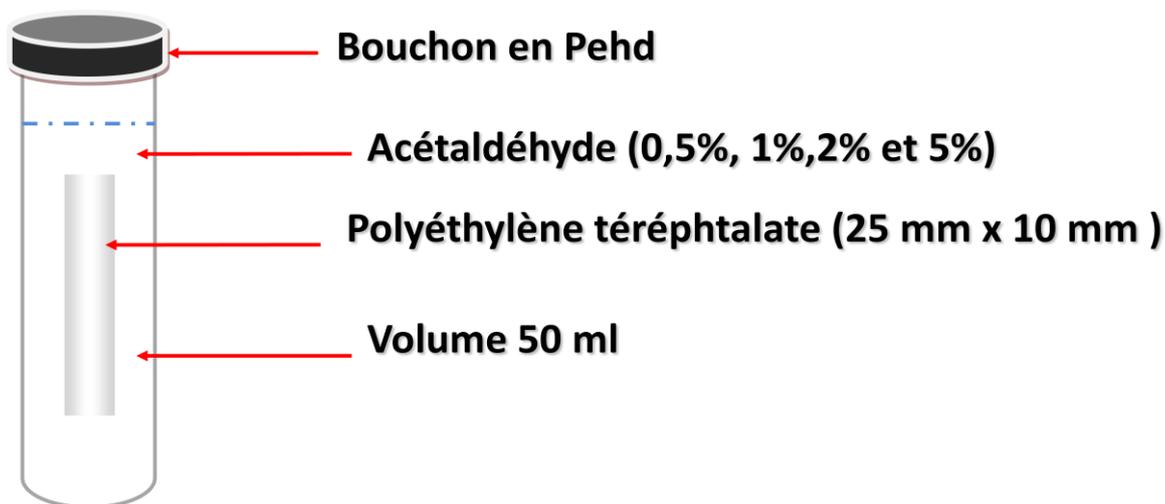


Figure III-4 : Schéma représentatif de la mise en contact d'une éprouvette en PET avec l'acétaldéhyde.

III.3.2.2 Technique de mesure des paramètres de sorption par gravimétrie (D, Kp)

La méthode gravimétrique est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude de la sorption d'un liquide dans un matériau solide, et qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon immergé dans ce milieu [74], [75]. On peut noter que la gravimétrie ne peut être mise en œuvre que dans la mesure où un seul composé est étudié à la fois, mais elle reste universelle vis-à-vis du produit à quantifier.

Le protocole consiste tout d'abord à préparer préalablement les échantillons, puis à les mettre en contact avec la solution choisie. A des moments précis, l'échantillon est retiré, séché, pesé puis retourné immédiatement dans le tube à essai correspondant. La pesée a été effectuée à 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 min, 24h et 48h après l'immersion. Les expériences ont été poursuivies jusqu'à l'obtention d'un équilibre, à savoir pas de gain de masse.

La quantité d'acétaldéhyde absorbé dans le polymère a été mesurée par le biais de l'équation suivante :

$$\Delta m\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Où

m_0 désigne la masse initiale de l'échantillon.

m_t la masse de l'échantillon après un temps d'exposition t .

La valeur de la masse est relevée lorsqu'elle est stable, ou après une durée fixe (de l'ordre de quelques minutes).

➤ Calcul de coefficient de diffusion

Les résultats expérimentaux nous permettent de calculer *le coefficient de diffusion* en supposant que la diffusion est de type fickien pour les temps courts de diffusion $M_t/M_\infty \leq 0,55$, en traçant $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$. La pente α de cette courbe donne accès au coefficient de diffusion selon l'équation :

$$D = \left(\frac{\alpha l}{4} \right)^2$$

➤ Calcul de coefficient de partage

On appelle coefficient de partage, généralement noté Kp , le rapport de la concentration d'un soluté entre deux phases. Nous avons défini le coefficient de partage à l'équilibre par le rapport de la concentration d'acétaldéhyde dans le polyéthylène téréphtalate sur la concentration d'acétaldéhyde resté en solution :

$$K_p = \frac{C_{p,\infty}}{C_{f,\infty}} = \frac{\frac{\text{Masse de l'acétaldéhyde absorbée en mg}}{\text{Masse initiale de l'éprouvette en mg}}}{\frac{\text{Masse d'acétaldéhyde restant dans la solution en mg}}{\text{Masse initiale de la solution en mg}}}$$

La technique gravimétrique permet d'accéder directement au coefficient de partage tel qu'il est défini par l'équation ci-dessus.

III.2.4 Etude de la migration entre le liquide simulateur et le PET

Nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions qui peuvent exister entre une solution aromatisé d'ananas et le Polyéthylène téréphtalate. La solution aromatisée est composée de l'arôme (1,5 g/l) de l'acide citrique (1 g/l) et 20 ppm comme agent de conservation. La nouvelle préparation joue le rôle du liquide simulateur (ou simulant) dans le test de migration.

III. 2.4.1 Analyse de l'arôme

L'arôme a été analysé par la technique micro-extraction en phase solide dynamique (MEPS).il s'agit d'une technique très répandue dans l'étude des saveurs [76]. Elle est relativement simple à mettre en œuvre et surtout ne nécessite ni préparation de l'échantillon ni l'ajout de solvants.

Cette méthode, qui n'utilise pas de solvants organiques et ne nécessite qu'un très faible volume d'échantillon se décompose en deux étapes :

La première étape, d'extraction, consiste en un équilibre de partage entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide (adsorption ou absorption). Cette phase solide est un film polymère (longueur 1 cm, épaisseur 7 à 100 µm) enrobant une fibre en verre de silice (diamètre 100 µm), l'ensemble étant protégé dans une aiguille creuse amovible. L'aiguille amovible a pour rôle de percer le septum du flacon contenant l'échantillon à analyser ; la fibre est alors déployée hors de l'aiguille et plongée soit directement dans l'échantillon, à l'état liquide ou gazeux, soit au-dessus de l'échantillon (le headspace) à l'état liquide ou solide. Les solutés se concentrent alors dans la phase solide polymérique.

La seconde étape consiste en la désorption thermique des solutés adsorbés. Pour ce faire, la fibre de silice, recouverte du film polymère et protégée dans l'aiguille creuse, est plongée dans un injecteur CPG chauffé. Une fois dans l'injecteur, la fibre est à nouveau déployée hors de l'aiguille protectrice et les solutés sont alors rapidement désorbés et

transférés vers la colonne de CPG pour analyse. Ce système permet une analyse exclusivement qualitative [76]. Différents types de fibres sont présentés dans la figure 7.

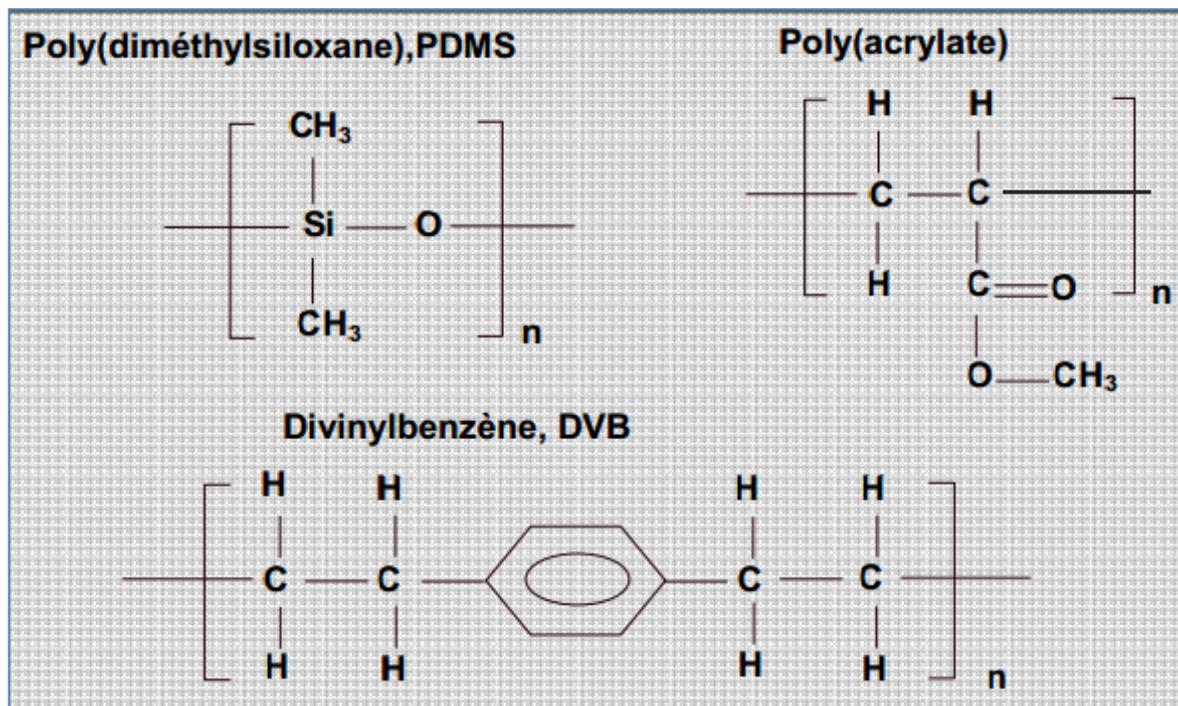


Figure III-5 : différentes phases solides polymériques [77].

L'arôme subi une agitation et un chauffage à 60°C durant 20 mn. Durant cette agitation, la seringue est placée dans le Vial et la fibre de silice couverte d'une phase stationnaire de type polydiméthylsiloxane et plongée dans l'espace de tête qui se concentre dans le temps en produit volatils. Par la suite la fibre est désorbée dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse. La détection des différents composés après séparation sur colonne FFAP (free fatty acid phase) se fait par spectrométrie de masse. la méthode GC-MS utilisée est la méthode classique des analyses des arômes de l'entreprise Givadan.

Afin d'obtenir les meilleurs chromatogrammes possibles pour l'identification des composés de la solution aromatisée, plusieurs paramètres de l'analyse SPME ont été optimisés. Trois différentes fibres ont été testées : une fibre polydiméthylsiloxane (PDMS), une fibre polyacrylate ainsi qu'une fibre divinylbenzène (DVB) / carboxène / polydiméthylsiloxane (PDMS). Divers temps (10, 20 et 40 minutes) et températures (40, 50, 60 et 70°C) d'adsorption ont également été expérimentés.

III. 2.4.2 Etude de la migration

Il s'agit de reproduire exactement le contact entre le PET d'une bouteille standards (9,40 cm de diamètre et 18 cm de hauteur) et une solution aromatisée.

La surface correspondante de PET est de 706,5 cm² pour un volume de 1589 cm³. Ramené à 1 litre cette surface est égale à 468,50 cm². Chaque bouteille en verre contiendra 1 litre de solution aromatisée et 15 films de PET (38 mm de diamètre avec un trou central de 4 mm de diamètre) empilé sur une tige de verre. Toutes ces bouteilles séjournent durant 180 jours (période de marinage) dans une chambre obscure maintenue à une température égale à 20°C et aucune agitation n'est appliquée.

À l'issue de la période de marinage des analyses chimiques sont réalisées sur ces liquides afin d'étudier d'éventuelles modifications dans leur composition.

III. 2.4.3 Etude de l'évolution du liquide au cours du test de marinage

a) Technique d'extraction

Les techniques de préparation en chimie analytique sont nombreuses. On distingue des techniques classiques comme l'extraction liquide-liquide (LLE) et l'extraction sur phase solide (SPE) jusqu'à des protocoles d'extraction plus récents, moins laborieux et sans l'utilisation de solvant, comme par exemple la micro-extraction en phase solide (SPME) et l'extraction en phase solide par agitation d'un barreau adsorbant (SBSE).

En ce qui concerne les outils analytiques, la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la chromatographie en phase liquide (LC) couplées à la spectrométrie de masse sont largement utilisées pour la séparation et l'identification des composés organiques en raison de leur sensibilité et leur sélectivité.

L'extraction liquide-liquide (LLE) a été retenue vu qu'elle est simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'équipements sophistiqués.

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation des constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Cette technique est basée sur la mise en contact de deux phases liquides durant un temps suffisant pendant lequel les solutés sont transférés de la phase aqueuse de l'échantillon, dans le solvant.

L'utilisation d'ampoules à décanter permet la séparation des deux phases liquides (solvant/eau) par décantation gravimétrique. Le processus d'affinité, qui a lieu pour les analytes vis-à-vis de l'une de deux phases, est associé aux coefficients de partage entre un solvant organique (non miscible à l'eau) et l'eau.

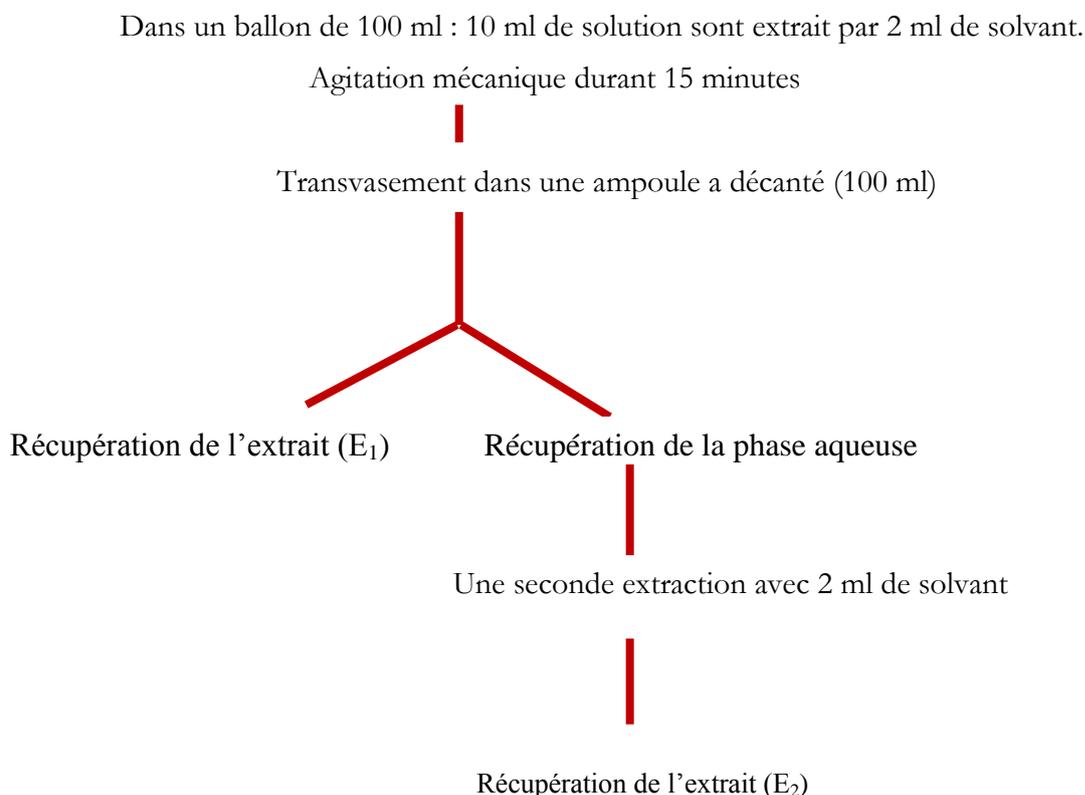
L'extraction des composés organiques au moyen de l'extraction liquide a été retenue sur la base de la norme XP P41-250-2. Celle-ci définit des méthodes d'essais destinées pour évaluer l'effet des matériaux sur la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine par rapport à la migration des micropolluants minéraux et organiques. Cette norme préconise l'extraction des composés organiques dans l'eau par du dichlorométhane, et une concentration de l'extrait obtenu.

Le mode opératoire utilisé au cours de cette étude présente certaines modifications par rapport à celui de cette norme, afin de l'adapter aux moyens et aux équipements du laboratoire (nous avons remplacé l'eau par la solution aromatisée).

Les protocoles analytiques intègrent plusieurs étapes :

- Etape de pré concentration permettant d'isoler et de transférer les molécules cibles dans un solvant approprié pour l'analyse, les échantillons sont traités par des procédés physiques permettant de séparer les solutés du liquide.
- Etape de concentration qui consiste à séparer le solvant d'extraction et le résidu afin de l'analyser.

La technique de séparation adoptée dans notre étude et la technique classique dite Extraction Liquide Liquide (LLE) schématisée comme suit :



b) Les techniques d'analyses

La chromatographie est une méthode analytique, qui permet la séparation des constituants chimiques de mélanges complexes. On distingue une grande diversité de systèmes et de techniques, mais toutes sont basées sur l'utilisation simultanée d'une phase stationnaire (papier, gélatine, silice, polymère, etc.) et d'une phase mobile (liquide, gaz ou fluide supercritique). La tendance actuelle fait que les détecteurs conventionnels utilisés pour ces instruments sont maintenant remplacés par des spectromètres de masse qui permettent l'identification structurale des espèces séparées par le chromatographe. Ces couplages sont devenus courants pour les analyses multi résidus dans des matrices environnementales. Les deux couplages les plus utilisés actuellement sont la spectrométrie de masse avec la chromatographie liquide (LC-MS) ou avec la chromatographie gazeuse (GC-MS). Nous avons effectués notre analyse avec le couple GC-MS

Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

Un chromatographe est constitué de trois organes essentiels, l'injecteur, le four contenant la colonne, le détecteur.

L'injecteur :

Il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne.

La colonne :

Il y a deux types de colonnes : remplies et capillaire Pour les colonnes remplies, la phase stationnaire est immobilisée par imprégnation ou par réaction chimique avec le support poreux.

Pour les colonnes capillaires, une faible épaisseur de phase stationnaire est soit déposée soit greffée sur la surface interne de la colonne. La réussite d'une bonne séparation chromatographique dépend dans une large mesure du choix de la phase stationnaire En général, les phases polaires (polyéthylène glycols, ...) retiennent plus les composés polaires, les colonnes apolaires (polysiloxanes, ...) retiennent plus les composés du même nom.

Le détecteur :

Il permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne. La détection peut être basée sur des techniques de mesures différentes.

Actuellement deux types de détecteur sont utilisés sur la plateforme de chimie analytique :

- **TCD conductibilité thermique appelé catharomètre**

Il est basé sur la mesure des variations de conductibilité thermique des mélanges gazeux en fonction de leur composition. Le catharomètre est à réponse universelle, mais relativement peu sensible.

- **FID, détecteur à ionisation de flamme**

C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, mais il ne donne de réponse qu'aux composés organiques. L'échantillon apporté par le gaz vecteur après séparation sur la colonne est brûlé dans une flamme d'hydrogène-air. Cette combustion forme des ions et particules chargées, responsable du passage d'un courant d'ionisation, entre deux électrodes, que l'on amplifie grâce à un électromètre.

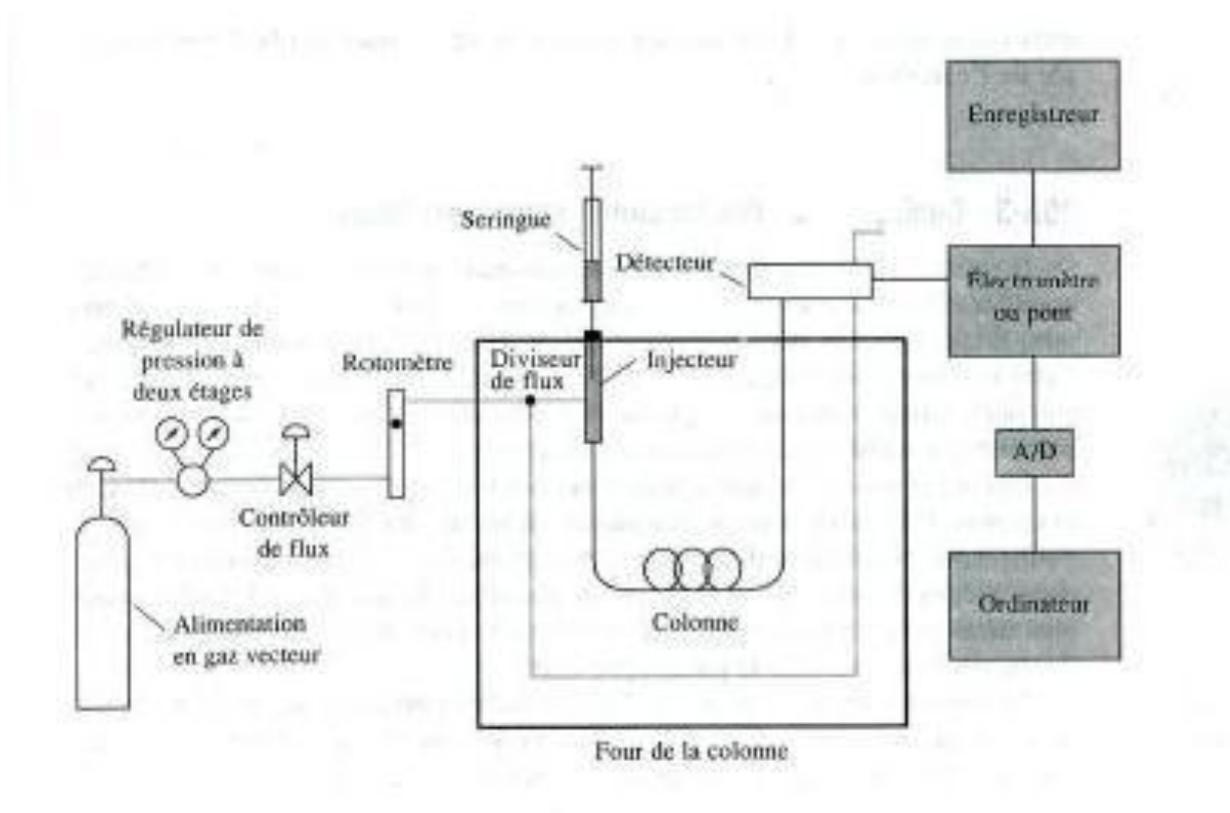


Figure III-6: Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse d'après [78].

Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance ainsi que d'obtenir des données structurales : la substance ionisée se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule. Chacun des ions formés est caractérisé par son rapport masse/charge (m/z) et l'appareil est capable de séparer ces ions (par un champ magnétique) et de les détecter/caractériser (qualitativement et quantitativement).

La spectrométrie de masse a récemment élargi son champ d'application, qui était classiquement limité à l'étude des petites molécules organiques ($PM < 2.000$), pour permettre actuellement d'étudier des macromolécules ($PM > 100.000$), dont il est possible de déterminer le PM à une unité près !

Les appareils peuvent être utilisés soit avec un système d'introduction directe (analyse de substances pures), soit couplés avec un système de chromatographie (TLC, GLC, HPLC, SFC). Certains appareils plus sophistiqués (MS-MS) permettent d'analyser des mélanges sans chromatographie préalable. Le premier étage de MS sert à sélectionner un ion, et le second analysera les ions issus de la fragmentation de celui-ci.

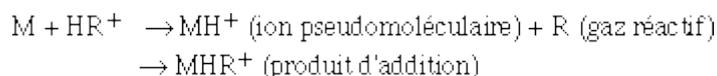
- **Différents modes d'ionisation**

- **EI-MS** : Impact électronique

L'ionisation est réalisée dans une chambre d'ionisation où règne un vide de 10^{-9} à 10^{-7} Torr. Un faisceau d'électrons est utilisé pour l'ionisation, et la collision soit éjecte un électron de la molécule, donnant une espèce M^+ , soit la casse en fragments caractéristiques. Selon l'énergie utilisée pour accélérer les électrons, il y aura plus ou moins de fragmentation.

- **CI-MS** : Ionisation chimique

Cette méthode utilise un gaz réactif (à la pression d'environ 1 mm Hg) qui est ionisé par un faisceau d'électrons et donne une série d'ions qui à leur tour réagissent avec les substances à analyser. On peut utiliser divers gaz, parmi lesquels l'ammoniac, le méthane et l'isobutane. La réaction d'ionisation est la suivante :



Il s'agit d'une méthode "douce", qui casse beaucoup moins les molécules que la précédente.

- **FD-MS** : Désorption de champ

Cette méthode convient bien aux molécules non volatiles et instables à la température. L'ionisation est réalisée dans un champ électrostatique intense (10^7 - 10^8 V.cm⁻¹) : ces conditions amènent les molécules à perdre un électron ($\rightarrow M^+$) sans les chauffer, et l'on n'observe pratiquement pas de fragmentation.

- **FAB-MS** : Bombardement par des atomes rapides

Cette méthode utilise un faisceau d'atomes neutres (Argon) de grande énergie cinétique pour l'ionisation de substances non volatiles, ionisées ou non, présentes soit à l'état solide, soit sous forme de solution dans une matrice de glycérol. L'ionisation s'effectue à température ambiante et fournit en abondance des ions pseudo-moléculaires ($[M+H]^+$ en mode positif ou $[M-H]^-$ en mode négatif).

- **Autres méthodes d'ionisation :**

La désorption par plasma : le faisceau d'atomes rapides est remplacés par des produits de fissions d'atomes de californium (²⁵²Cf), qui produisent un chauffage rapide et l'ionisation des molécules en ions pseudo-moléculaires. La désorption par laser : dans ce cas les photons d'un faisceau laser provoquent une ionisation douce des molécules organiques et des ions pseudo-moléculaires sont alors formés.

C) Analyse qualitative en GC-MS

Les extraits E1 et E2 sont recueillis et c'est le mélange des deux extraits obtenus que nous analysons par GC-MS et qui sont réalisées par un chromatographe TRACE GC ULTRA THERMO, équipé d'une colonne 5MS (longueur 30m, diamètre intérieur 0,25 mm et épaisseur du film 0,25 mm), couplé à un spectromètre de masse D.S.Q.II THERMO. Durant l'analyse, la température est maintenue à 50°C pendant une minute, programmée ensuite à 300°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min; la température est maintenue à 20°C pendant 11 min. Les températures de l'injecteur et de la ligne de transfert sont respectivement de 250°C et 315°C. L'injection est effectuée en mode splitless et le volume d'injection est fixé à 1µL. L'hélium qui est de pureté N60, est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 1mL/min. Le spectromètre de masse opère en mode impacte électronique (EI), dont la température de la source est fixée à 230°C. Les spectres de masse sont enregistrés au standard de 70eV dans la gamme de m/z 50-650 et ceci en mode Full Scan.

III.2.4.4 Etude de l'évolution du PET après l'opération de marinage

Pour étudier les éventuelles interactions entre le PET et la solution aromatisée il suffit de comparer les chromatogrammes des différents extraits obtenus au début ($J = 0$) et à la fin ($J = 180$) par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge.

III.2.4.5 Etude de l'analyse sensorielle

Parallèlement un test sensoriel est effectué sur cette solution qui consiste à réaliser des tests de proximité du nez destiné à évaluer des différences entre solutions aromatisées ayant été en contact du PET et la solution témoin restée uniquement au contact du verre ainsi que le test dit triangulaire.

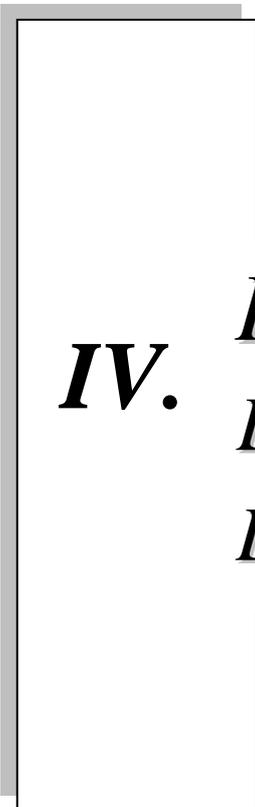
Nous utiliserons pour évaluer l'impact organoleptique du marinage: le test triangulaire (Norme ISO 4120, 1983).

Les testeurs sont confrontés à 3 échantillons dont 2 sont identiques. Ces trois échantillons sont organisés dans les six combinaisons possibles AAB, ABA, BAA, BAB, BBA, ABB. On demande à chaque testeur d'indiquer, dans chaque combinaison qui lui est présentée, le produit qui lui paraît se distinguer des deux autres. Chaque testeur n'a pas, bien entendu, à répondre pour chacune des 6 combinaisons, ce qui l'amènerait à tester 18 échantillons. On prépare plutôt un nombre équivalent des 6 combinaisons que l'on répartit aléatoirement sur le groupe des testeurs, à raison d'une ou 2 combinaisons par testeur.

L'analyse des réponses obtenues permet de se prononcer sur la différence ou la similitude réelle entre les deux produits représentés, à un certain niveau de risque. On utilise pour cela le test de la loi binomiale avec $p=1/3$. En effet, si les deux produits ne peuvent pas être distingués (hypothèse nulle $H_0 : A=B$), chaque échantillon a une probabilité de 1 sur 3 d'être désigné comme l'échantillon différent des deux autres. La table ci-après (que la norme Afnor fournit également) indique le nombre de bonnes réponses nécessaires pour conclure à la présence effective d'une différence, avec un degré de certitude de 95%, 99% ou 99,9%. Le risque de se tromper (respectivement de 5%, 1% ou 0,1%) en rejetant H_0 et en affirmant donc que les échantillons A et B sont bien différents correspond au risque α (ou erreur de type 1).

Nombre de réponses obtenues	Nombre de réponse pour une différenciation pour le test triangulaire au seuil de :		
	95%	99%	99,9%
10	7	8	9
11	7	8	10
12	8	9	10
13	8	9	11
14	9	10	11
15	9	10	12
20	11	13	14
30	15	17	19
40	19	21	24
50	23	26	28
60	27	30	33
70	31	34	37
80	35	38	41
90	38	42	45
100	42	49	49

C'est là le risque de l'industriel qui peut, par exemple, conserver à tort une formule donnée alors qu'il aurait pu proposer un produit identique avec une formule moins coûteuse. Le risque inverse de se tromper en ne rejetant pas l'hypothèse H_0 est le risque β (ou erreur de type 2), assimilé au risque du consommateur qui perçoit une différence sans s'y attendre et en avoir été informé, puisque l'industriel a conclu que les deux produits étaient identiques et qu'il pouvait changer de formule sans le signaler au consommateur. C'est peut-être un mauvais dosage entre le risque du consommateur et le risque de l'industriel qui a été récemment à l'origine de la polémique lancée par 60 millions de consommateurs sur les pratiques « douteuses » des industriels, accusés de remplacer les ingrédients onéreux par d'autres moins chers, afin de préserver leurs marges en cette période de hausse des prix des matières premières.



IV. ***RESULTATS***
ET
DISCUSSION

IV .1 Test de migration globale

Les résultats de test de migration globale représentent la moyenne d'une série de trois essais obtenue par la méthode d'immersion totale avec le PET sont présentés dans le tableau IV-1 :

Tableau IV-1 Résultats test de migration globale

simulant	Eau	Ethanol 15%	Acide Acétique 3%	Ethanol à 95%
Temps de contact (h)	240	240	240	24
Température T (°C)	40	40	40	40
Volume de simulant (ml)	100	100	100	100
Surface de l'échantillon (dm ²)	1	1	1	1
Migration (mg/dm ²)	0,1	0,2	0,25	0,3

Les résultats obtenus montrent que :

- Les espèces migratrices varie entre 0,1 à 0,3 mg/dm². L'ensemble de migration total de l'échantillon PET a été en dessous de la limite supérieure qui est 10 mg/dm² autorisé par la directive 90/128/CEE (directive de la commission 1990).
- L'éthanol 95% a une plus grande solubilité dans le polymère.
- Les résultats indiquent une tendance à la migration croissante globale dans l'ordre : Eau < Ethanol aqueux 15% < Acide acétique 3% < Ethanol aqueux 95%. (Figure IV.1)

Les résultats obtenus dans la présente étude sont en accord avec les résultats de migration rapportés par Galotto et Guarda (1999) et O'Brien et al (2000) qui a révélé que l'acide acétique 3% a montré une plus grande capacité d'extraction de migrants provenant des échantillons polymères que l'éthanol aqueux 15% d'éthanol aqueux et de l'eau.

Il convient de souligner que la valeur de migration la plus basse correspond à l'eau qui est le simulant alimentaire le moins agressif. Des résultats similaires ont été rapportés par Galotto et Guarda (1999) et O'Brien et al. (2000).

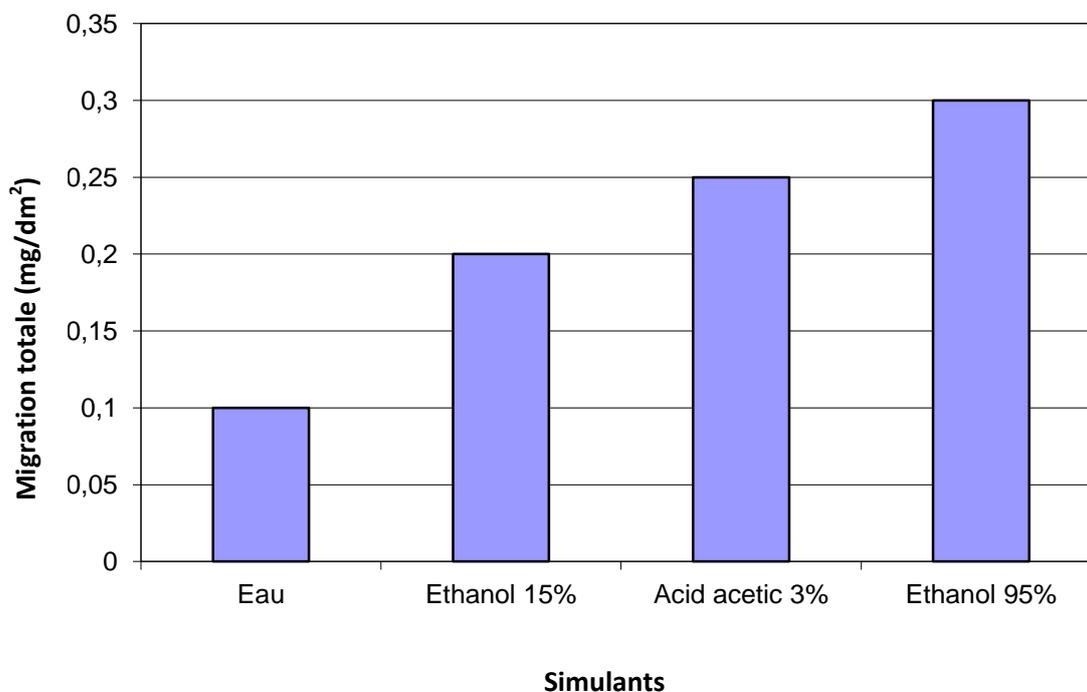


Figure IV-1 représentation graphique du test de migration

IV.2 résultats de la caractérisation du PET

IV.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

A partir des données collectés sur la figure VI-1 , nous constatons la présence de :

- La bande à $\bar{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ est relative au groupement carbonyle - C=O et celles aux nombres d'onde 1250 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} caractérisent respectivement les élongations asymétrique et symétrique de la liaison C-O-C.
- La bande d'absorption 1408 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation du groupement CH_2 de la chaîne éthylène glycol.
- On constate aussi l'apparition des deux bandes caractéristiques du PET à 1340 cm^{-1} correspondantes à la conformation *trans* et *gauche* des unités d'éthylène qui forment les chaînes du polymère, respectivement. La conformation *trans* est favorisée par la cristallisation induite par l'étirage de la phase amorphe tandis que la conformation *gauche* est caractéristique de l'état amorphe.

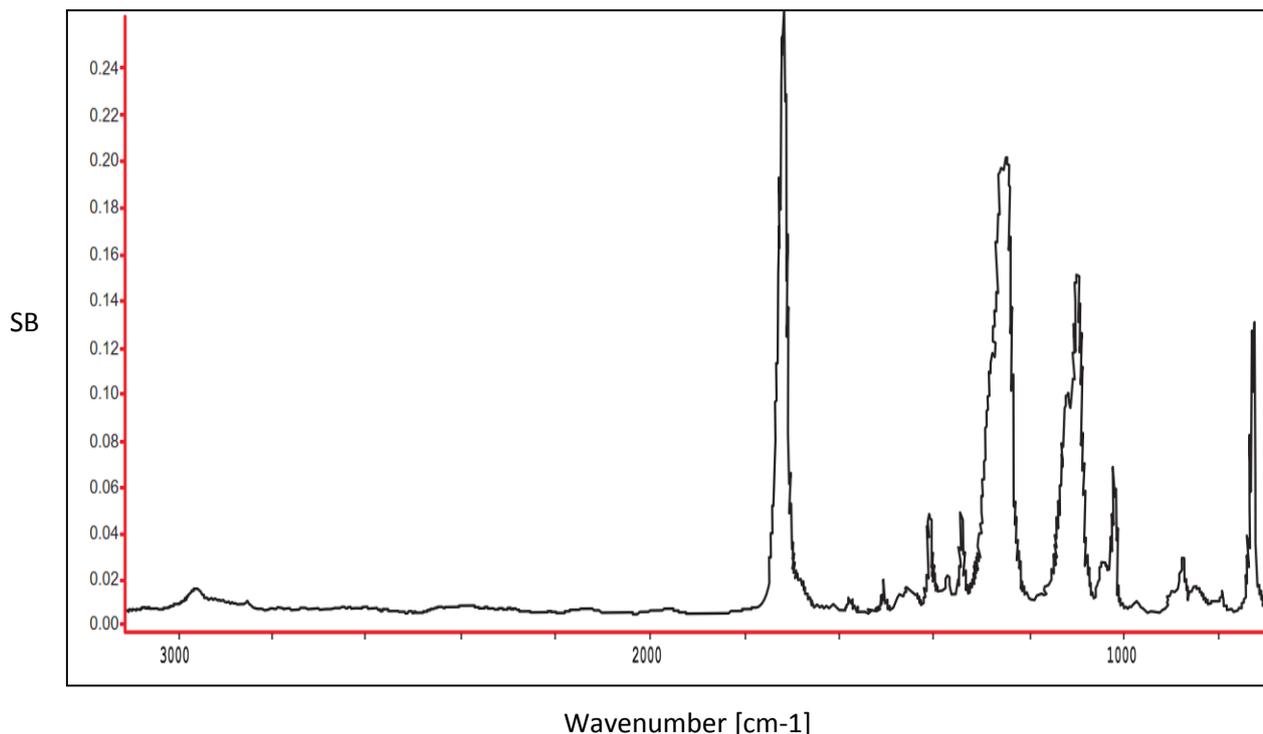


Figure IV-2 : Spectre d'absorption IRTF du PET avant contact.

IV.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage

La mesure par DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour étudier les transitions thermiques des polymères. Elle permet la détermination des paramètres physiques et consiste à analyser les changements d'états (fusion, cristallisation et dégradation) obtenus sous l'action de la température, en fonction du temps ou de la température d'un échantillon.

Les thermogrammes sont ensuite comparés à celui de la référence.

Pour un PET semi cristallin chauffé à 10°C/min entre 25 °C et 290 °C, le thermogramme obtenu est présenté sur la figure III.1, ces différentes transitions se manifestent par :

- Le passage de la transition vitreuse du matériau vers 70 °C ;
- Un pic exothermique vers 150 °C correspondant à la cristallisation statique du matériau à partir de l'état vitreux ;
- Un pic endothermique ($T_f = 250$ °C) associé à la fusion de la phase cristalline développée au cours du chauffage

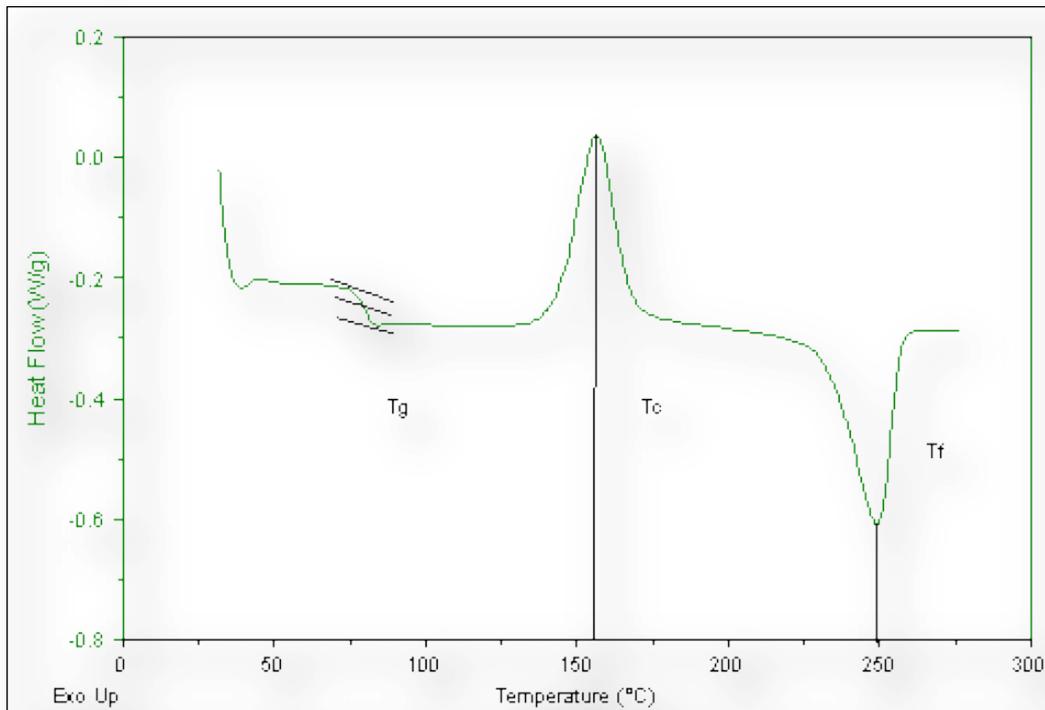


Figure IV-3 : thermogramme DSC du PET cristallin.

Les mêmes analyses sont effectuées sur les bouteilles en PET avant contact représentée sur la figure IV-4

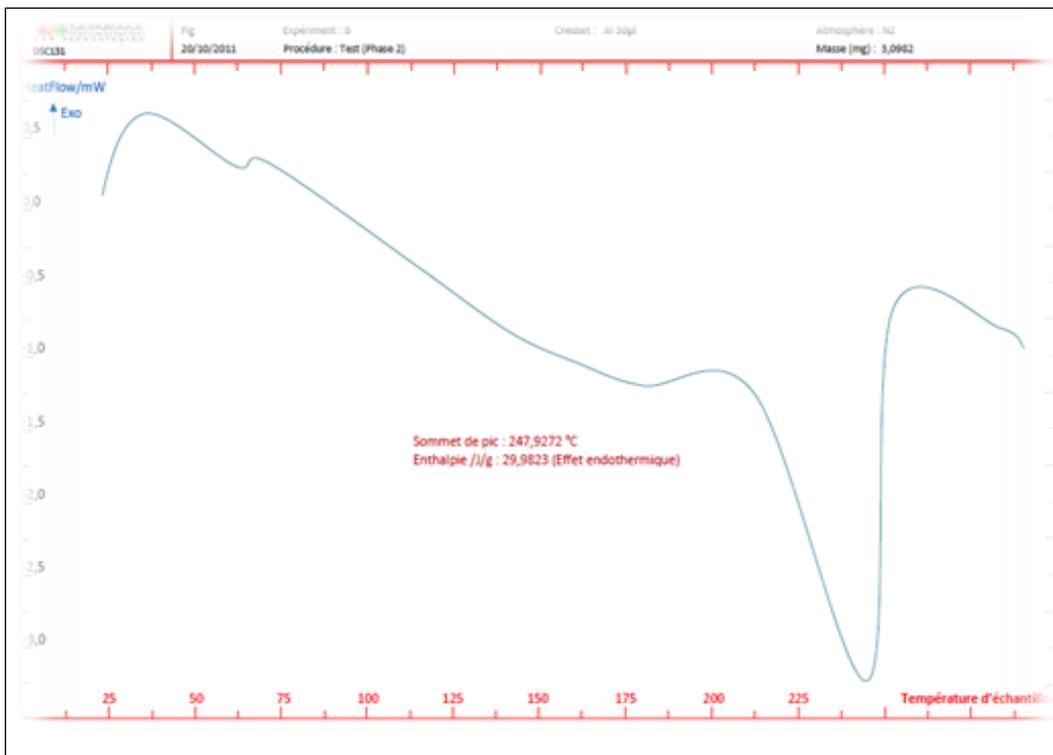


Figure IV.4 Thermogramme de bouteille en PET avant contact

Le thermogramme obtenu lors de l'identification du PET par DSC (figures IV.3), montre clairement les deux transitions thermiques: le passage de la transition vitreuse ($T_g=66.7\text{ °C}$), et le pic endogène ($T_f=247.9\text{ °C}$). En le comparant avec celui de la référence (figure IV.3), nous pouvons déduire qu'il s'agit bien du polyéthylène téréphtalate (PET) semi-cristallin.

IV.2.3 Caractéristique du PET après contact avec les solutions de simulation

Une analyse thermique a été réalisée par DSC dans le but de déterminer les transitions thermiques du polymère (PET) après mise en contact avec les solutions de simulation et la solution aromatisée. Les thermogrammes suivants représentent les échantillons de PET après contact avec les solutions de simulation et la solution aromatisée.

Les figures (III .3) et (III.4) représentent les thermogrammes obtenus respectivement pour :

- Echantillon en PET après contact avec l'éthanol 15% à 40 °C pendant 240 h
- Echantillon en PET après contact avec l'acide acétique à 15% à 40 °C pendant 240 h
- Echantillon en PET après contact avec la solution aromatisée à 40°C pendant 240 h

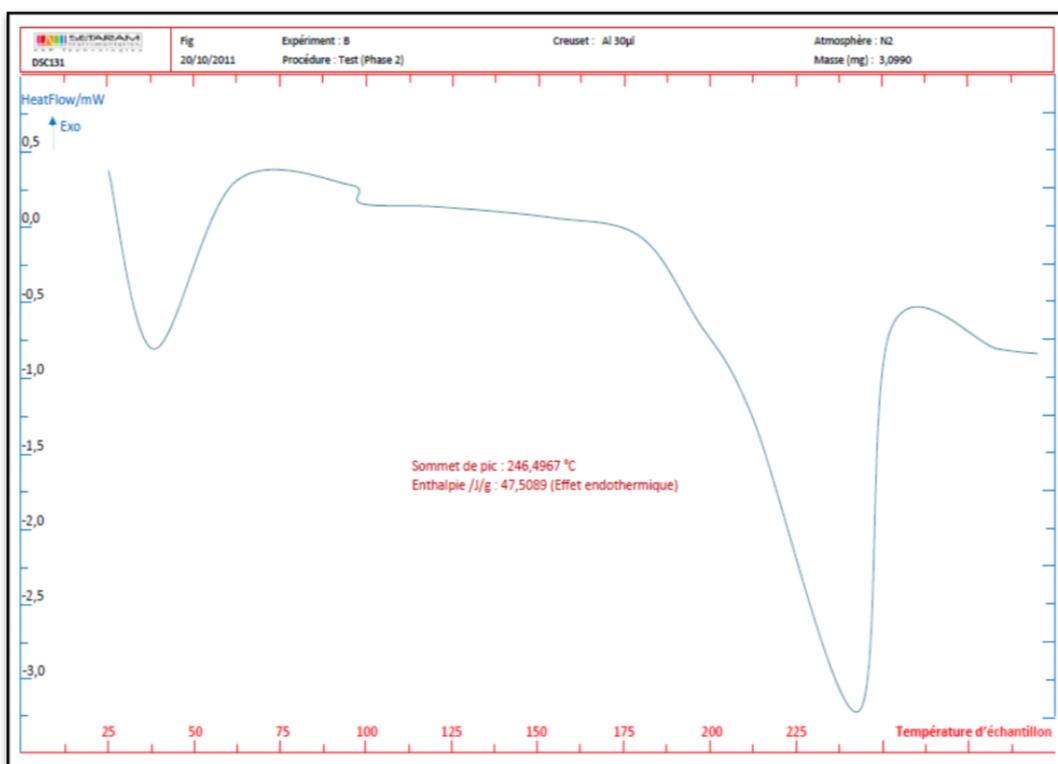


Figure IV.5 Thermogramme d'échantillon en PET après contact avec l'éthanol 15%

à 40 °C pendant 240 h

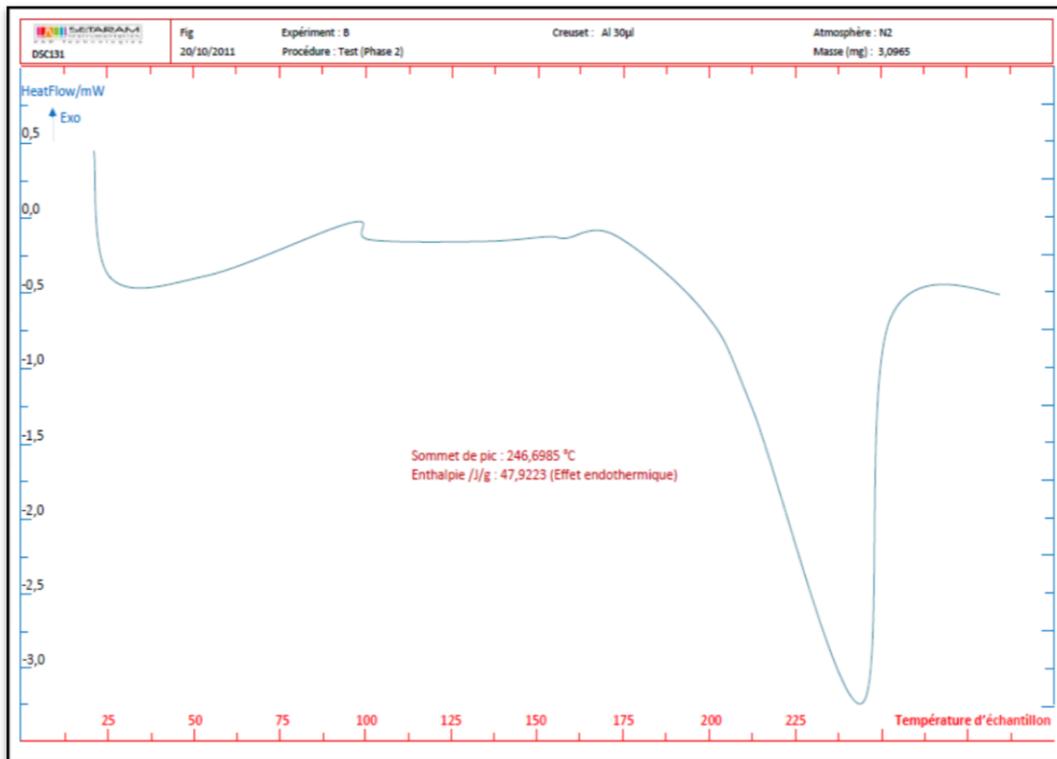


Figure IV. 6 Thermogramme d'échantillon en PET après contact avec l'acide acétique 3% à 40 °C pendant 240 h .

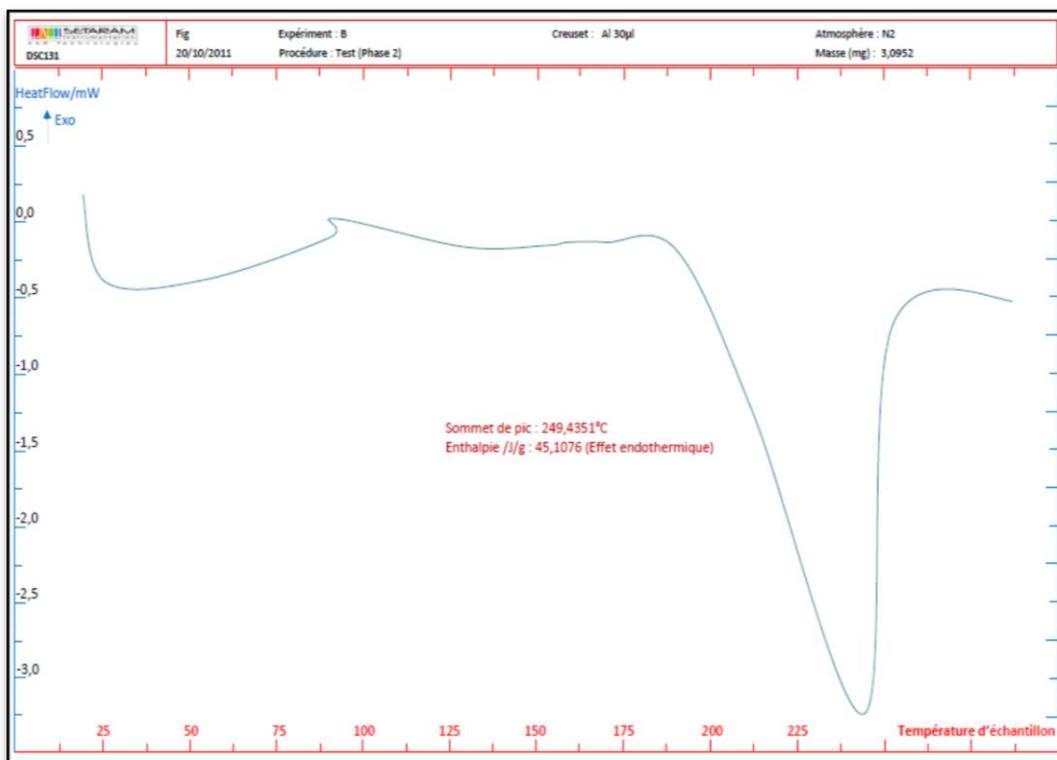


Figure IV. 7 Thermogramme bouteille en PET après contact avec la solution aromatisée à 40°C pendant 240 h

Les différentes transitions thermiques du PET pur (référence), le PET avant contact, et des échantillons des bouteilles en PET en contact avec les solutions simulant et la solution aromatisée à 40°C pendant 240 heures, sont regroupées dans le tableau suivant IV-2:

Tableau IV-2 : Résultats analyse par DSC.

Les différentes transitions thermiques	PET pur (Réf)	Echantillon PET avant contact	Echantillon PET après contact		
			Acide Acétique à 3%	Ethanol à 15%	Solution aromatisée
Température de fusion (Tf °C)	250	247,9	246,7	246,5	249,4
Transition vitreuse (Tg °C)	70	66,7	92,5	92,5	92,4

D'après le tableau nous pouvons déterminer les températures de fusion qui sont pratiquement proches (Tf = 250 °C), la température de transition vitreuse pour l'échantillon de PET avant contact présente un écart de 3,3 °C par rapport à celle observée pour la référence, cet écart même n'est pas important mais il donne un signe de présence d'additif avant contact. Par contre après contact les écarts sont comme suit : 22,5 °C pour l'acide acétique et l'éthanol et 22,6 °C pour la solution aromatisée cette différence est probablement due à l'interaction entre le matériau plastique (contenant) et les stimulant.

IV.2.4 Calcul du taux de cristallinité du PET avant contact avec les solutions de simulation

A partir de ces thermo grammes, nous pouvons déterminer les températures de fusion Tf (pic endothermique) et la transition vitreuse ainsi que les enthalpies de fusion (ΔH_f) du matériau donnée par l'appareillage.

La connaissance de l'enthalpie de fusion ΔH_f permet d'obtenir le taux de cristallinité X_C en (%) du matériau à l'aide de l'équation suivante:

$$X_C(\%) = (\Delta H_f / \Delta H_0) \times 100$$

Où ΔH_0 est l'enthalpie de fusion d'un PET totalement cristallin ($\Delta H_0 = 100 \text{ J/g}$) [19].

Le taux de cristallinité en % des éprouvettes en PET avant contact avec les solutions de simulation, est de 29,98.

L'absence du pic exotherme de cristallisation sur les mesures pour la partie étirée de la bouteille (cf. figure IV-4) confirme la cristallisation par étirage du PET durant le processus de soufflage de la bouteille.

IV.2.5 Calcul du taux de cristallinité du PET après contact avec les solutions de simulation

Les taux de cristallinité des éprouvettes en PET après contact avec les solutions de simulation et la solution aromatisée à 40°C pendant 240 heures, sont portés sur le tableau ci-dessous :

- L'échantillon 2 présente le flacon en PET (transparent) après contact avec l'éthanol.
- L'échantillon 3 présente le flacon en PET (transparent) après contact avec l'acide acétique
- L'échantillon 4 présente le flacon en PET (transparent) après contact avec la solution aromatisée.

Tableau IV.3 : Les taux de cristallinité du PET après contact avec les solutions de simulation et le liquide alimentaire.

Echantillons	1	2	3	4
Taux de cristallinité X_c (%)	29,98	47,5	47,9	45,1

Après contact le calcul du taux de cristallinité (X_c %) présente des valeurs comprises entre 45% et 47%, ceci s'explique par la présence d'interaction entre le matériau et les solutions étudiées et nous permet de conclure que le taux de cristallinité nous renseigne sur la pureté du corps.

IV.3 Suivi de la sorption de l'acétaldéhyde dans le PET

Cette partie est consacrée à l'étude de transfert de masse par sorption de solution d'acétaldéhyde dans des échantillons en polyéthylène téréphtalate.

Des éprouvettes rectangulaires de PET, directement issues des bouteilles, de 2,5 cm de longueur, 1 cm de largeur et 0,25 mm d'épaisseur ont été trempées dans des solutions à 0,5%, 1%, 2% et 5% d'acétaldéhyde maintenu à 5°C et 20°C.

A un moment précis, l'échantillon est retiré, séché et pesé avec une balance électronique et retourné immédiatement dans le tube à essai correspondant. La pesée des échantillons a été effectuée à 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 min et 1, 2, 3, 4 jours après

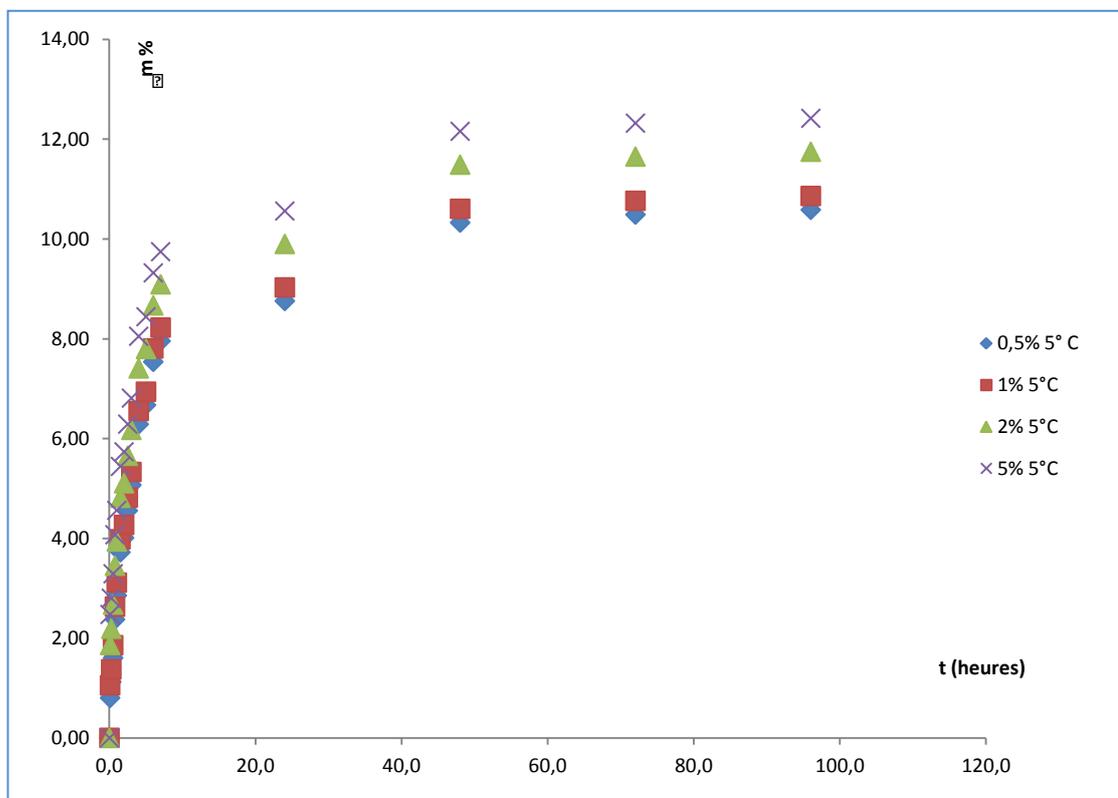
immersion. Les expériences ont été poursuivies jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint, à savoir pas de gain de masse.

La quantité d'acétaldéhyde absorbée dans le polymère a été mesurée par la méthode gravimétrique qui est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude de la sorption d'un liquide dans un matériau solide, et qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon immergé dans ce milieu par le biais de l'équation suivante :

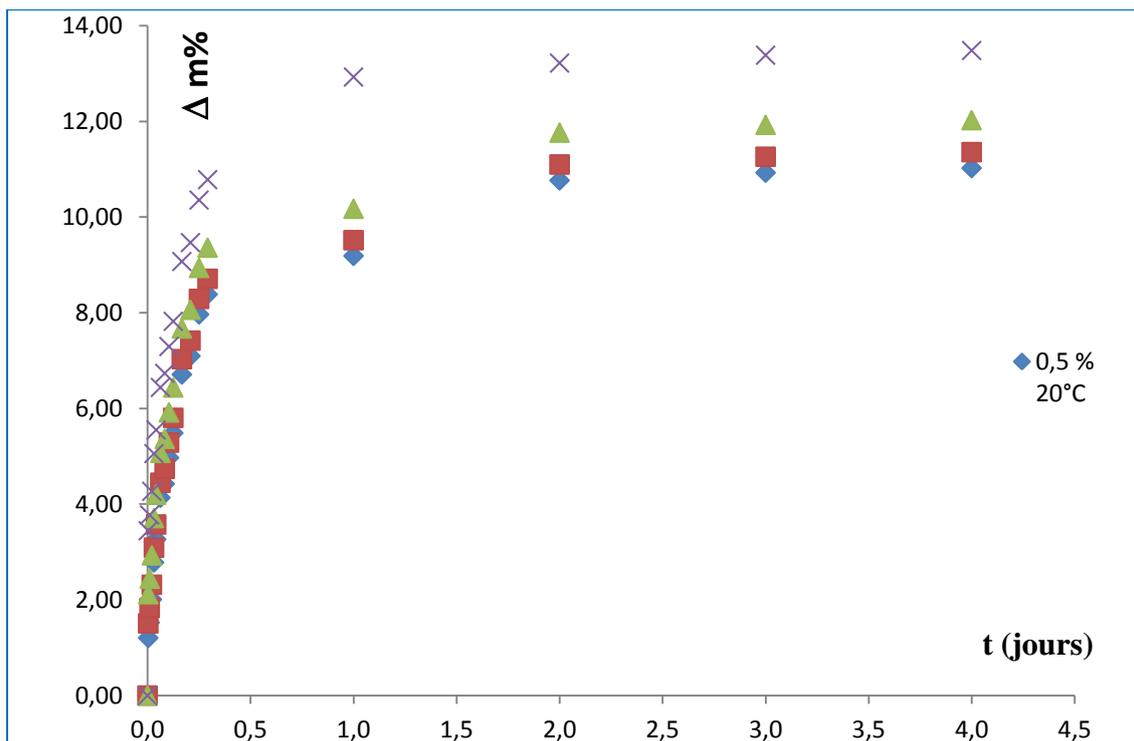
$$\Delta m\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Où m_0 désigne la masse initiale de l'échantillon et m_t la masse de l'échantillon après un temps d'exposition t . La valeur de la masse est relevée lorsqu'elle est stable, ou après une durée fixe (de l'ordre de quelques minutes).

Sur les figures suivantes, nous avons tracé l'évolution de la quantité Δm d'acétaldéhyde qui a diffusé dans le polyéthylène téréphtalate en fonction du temps de contact, pour les concentrations de 0,5%, 1%, 2% et 5% et aux températures de stockage de 5°C et 20°C respectivement



Figures IV 8 : Cinétique de sorption d'acétaldéhyde à différentes concentrations dans le polyéthylène téréphtalate à T = 5°C.



Figures IV 9 : Cinétique de sorption d'acétaldéhyde à différentes concentrations dans le polyéthylène téréphtalate à $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Sur les figures Figure IV-8 et Figure IV-9, nous avons tracé l'évolution de la quantité d'acétaldéhyde qui a diffusé dans le PET en fonction du temps de contact, pour les concentrations de 0,5%, 1%, 2% et 5% et aux températures de stockage de 5°C et 20°C respectivement.

A partir de ces deux figures, nous remarquons que la masse d'acétaldéhyde dans le PET augmente en fonction du temps de contact et de la concentration de la solution.

Plus la concentration est grande, plus la quantité de l'acétaldéhyde dans le polymère est élevée. Ceci est dû en partie à une augmentation de mouvement moléculaire du solvant et des chaînes de polymère. par conséquent, l'acétaldéhyde absorbé dans le PET atteint l'équilibre plus rapidement à des températures plus.

Pour les essais à la température de 5°C , la sorption atteint son plateau d'équilibre à partir de 2 jours de contact; alors qu'à la température de 20°C , elle atteint ce plateau à partir de 1 jour. Ces essais mettent également en évidence l'influence de la température de l'acétaldéhyde sur la cinétique de sorption.

L'effet de l'augmentation de la température sur la diffusion de l'acétaldéhyde dans le PET est double : elle favorise d'une part la sorption qui est plus importante à 20°C qu'à 5°C, et ceci quelle que soit la concentration de l'acétaldéhyde ; elle accélère d'autre part la diffusion et l'établissement de l'équilibre. Ces effets sont principalement dus à la mobilité des macromolécules constituant le polymère qui favorise l'apparition de sites actifs.

Les deux figures montrent aussi la linéarité de début du graphe qui un mécanisme de transport Fickien, les mêmes résultats ont été observé pour un PET semi cristallin en contact avec le chlorure de mythélene (Aminabhavi and Munnoli 1994).

un léger changement dans l'allure du graphe est observé indiquant une déviation du mécanisme de Fick vers un mode de transport non Fickien.

Pour identifier le type de sorption, nous adoptons une représentation plus adéquate et qui consiste à tracer l'évolution du rapport entre la masse M_t de l'acétaldéhyde dans le polymère à l'instant t de vieillissement et celle à l'équilibre M_∞ , en fonction de la racine carrée du temps de contact.

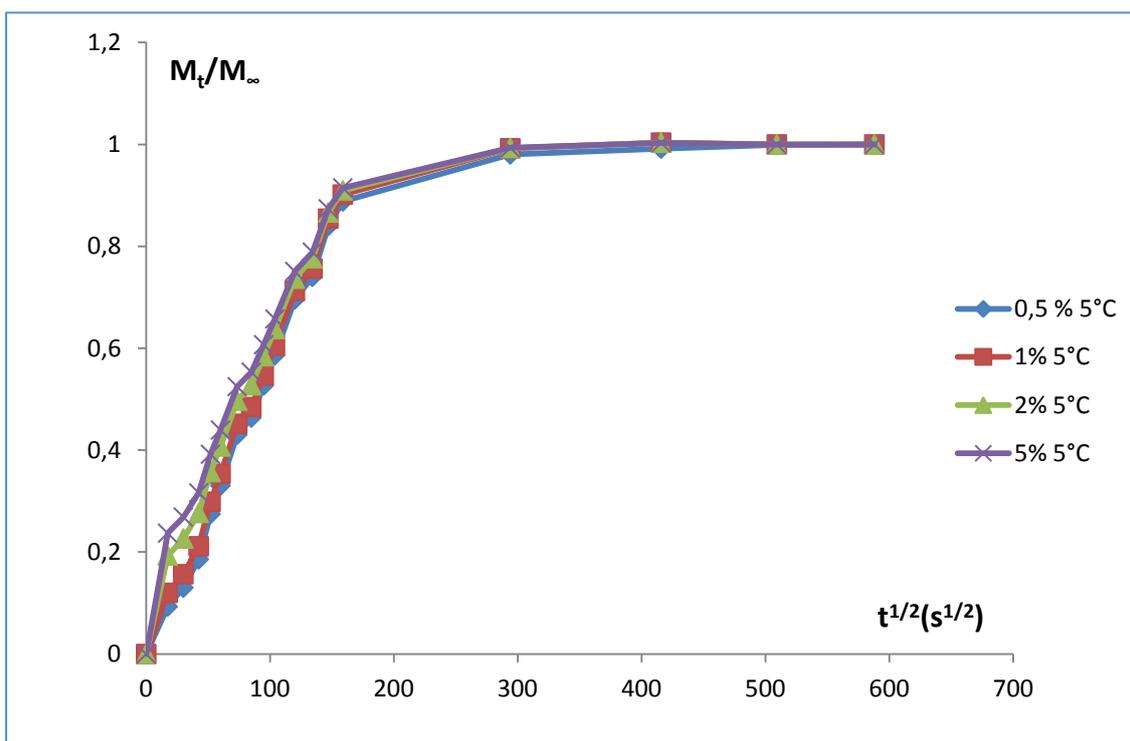


Figure IV-10 : Cinétique de sorption de l'acétaldéhyde dans le PET en fonction de $t^{1/2}$ à différentes concentrations à 5°C

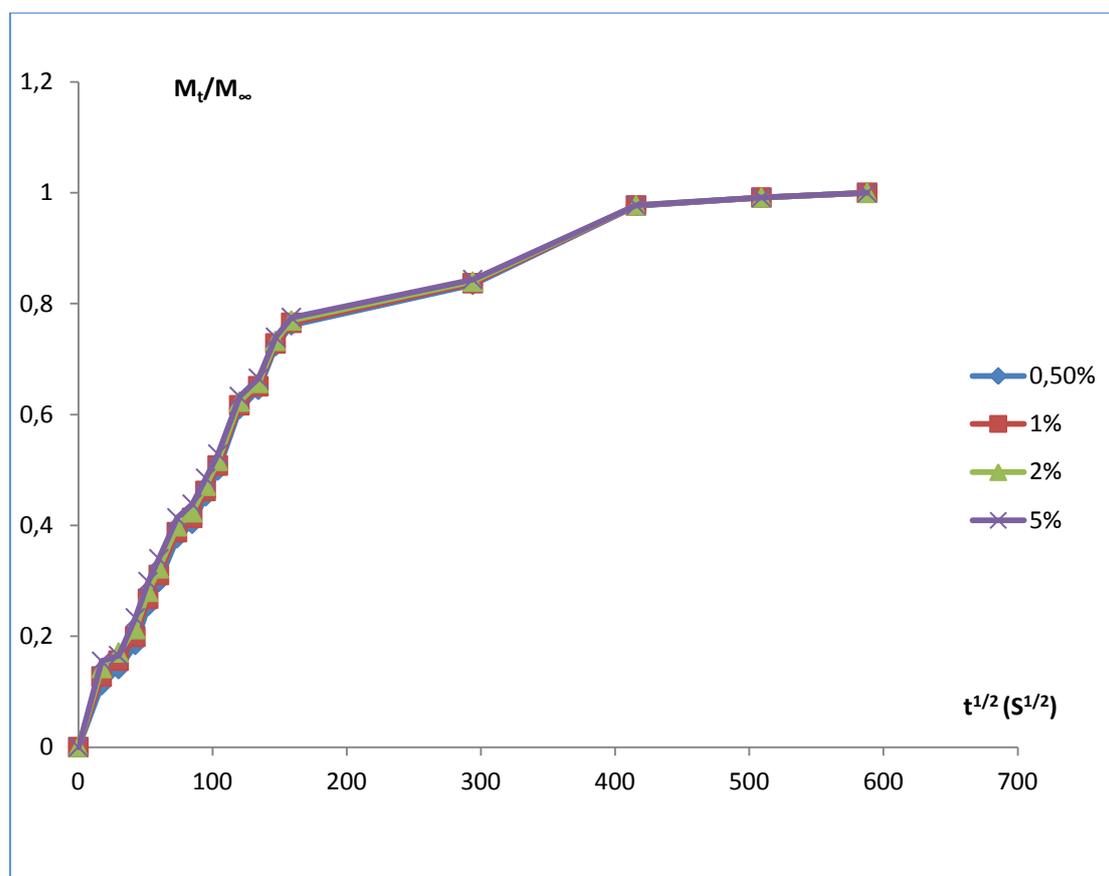


Figure IV-11 : Cinétique de sorption de l'acétaldéhyde dans le PET en fonction de $t^{1/2}$ à différentes concentrations à 20°C.

Les deux figures montrent que la cinétique de sorption de est de type sigmoïdale pour les deux températures. Dans ce cas, nous parlons :

- Une limitation de la cinétique de sorption à l'interface du polymère.
- L'absence de fortes interactions entre l'acétaldéhyde et le PET.

IV.4 Calcul des paramètres de sorption de l'acétaldéhyde dans le PET

IV.4.1 Calcul de coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est calculé à partir des résultats expérimentaux obtenus par la méthode gravimétrique en supposant que la diffusion est de type fickien pour les temps court de diffusion $M_t/M_{\infty} \leq 0,55$.

En traçant M_t/M_{∞} en fonction de $t^{1/2}$, la pente α de cette courbe donne accès au coefficient selon l'équation : $D = \left(\frac{\alpha l}{4}\right)^2$

Le tableau suivant représente les valeurs du coefficient de diffusion D calculées expérimentalement à partir des données gravimétriques.

Tableau IV- 4 : Valeurs des coefficients de diffusions à 5°C et 20°C.

	T = 5°C	T = 20 °C
Concentration %	D (cm ² /S) x 10 ⁹	D (cm ² /S) x 10 ⁹
0,5	2,82	4,13
1	2,81	4,71
2	2,51	4,13
5	2,64	4,86

Les valeurs trouvées à partir des mesures expérimentales d'un pat sont plus élevées par rapport à celles données par d'autres études qui ont utilisé le solvant comme vapeur au lieu de la phase liquide. Sadler *et al* (1996) indique que la valeur du coefficient de diffusion de la sorption vers le PET varie entre 10⁻⁹ à 10⁻⁶ pour les solutions (10%-60%), et d'autre part sont proches des résultats rapportés par Niret *al* (1996) et Miltz *et al* (1997).

Ces valeurs sont 2,9 10⁻⁹cm² s⁻¹ et 15 10⁻⁹ cm² s⁻¹ respectivement pour le toluène et le benzylealcool dans le PET à une température de 34°C.

On remarque aussi une claire dépendance du coefficient de diffusion à la température. Les valeurs élevées du coefficient de diffusion dans le présent travail sont généralement dues au contact direct du PET avec l'acétaldéhyde qui entraîne un gonflement du polymère.

Nous pouvons dire que le coefficient de diffusion est quasi-constant sur la plage des concentrations étudiées.

IV.4.2 Calcul du coefficient de partage

On appelle coefficient de partage, généralement noté K_p , le rapport de la concentration d'un soluté entre deux phases.

Nous avons défini le coefficient de partage à l'équilibre par le rapport de la concentration d'acétaldéhyde dans le PET resté en solution.

$$K_p = \frac{\frac{\text{Masse de l'acétaldéhyde absorbée en mg}}{\text{Masse initiale de l'éprouvette en mg}}}{\frac{\text{Masse d'acétaldéhyde restant dans la solution en mg}}{\text{Masse initiale de la solution en mg}}}$$

Les résultats de l'évolution de K_p en fonction de la concentration pour les deux températures sont représentés sur la figure suivante :

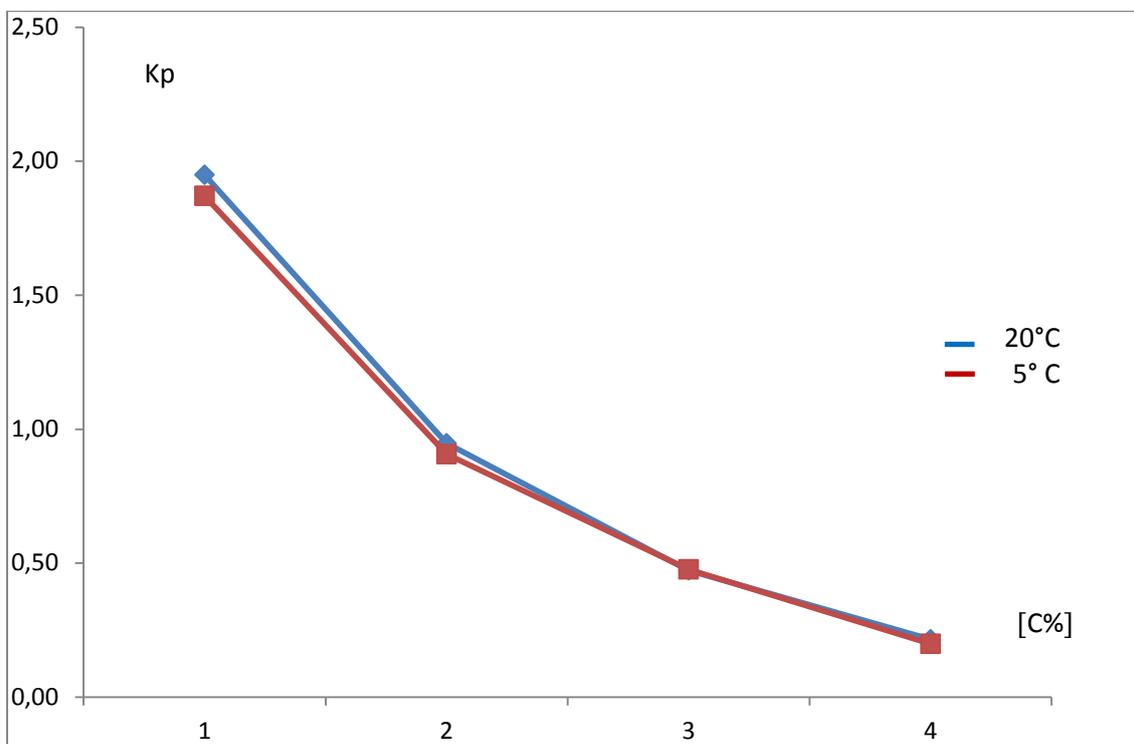


Figure IV -12 : Evolution du coefficient de partage en fonction de la concentration de l'acétaldéhyde aux températures 5°C et 20°C.

On observe une variation du coefficient de partage surtout à faible concentration. Plus la solution aqueuse est diluée plus le partage est en faveur du polyéthylène téréphtalate. Cet effet est d'autant plus marqué quand la température augmente. Lorsque la concentration en solution croît, le coefficient de partage devient faible, ce qui semble indiquer une saturation du polymère.

IV. 5 Etude de la migration entre le PET et le simulant

La solution aromatisée joue le rôle de simulant dans le test de migration

IV.5.1 Analyse de la solution aromatisée d'ananas

La solution subit une agitation et un chauffage à 60°C durant 20 mn. Durant cette agitation, la seringue est placée dans le vial et la fibre de silice couverte d'une phase stationnaire de type polydiméthylsiloxane et plongée dans l'espace de tête qui se concentre dans le temps en produit volatils.

Par la suite la fibre est désorbée dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse. La détection des différents composés après séparation sur colonne FFAP (Free Fatty Acid Phase) se fait par spectrométrie de masse.

Par la suite la fibre est désorbée dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse. La détection des différents composés après séparation sur colonne FFAP (free fattyacid phase) se fait par spectrométrie de masse.

IV. 5. 2 Identification des composés volatils de l'arôme d'ananas

Le chromatogramme suivant présente les composés identifiés en GC-MS dans l'arôme d'ananas. Les paramètres SPME utilisés sont ceux optimisés durant l'étape précédente (fibreDVB/carboxène/PDMS, adsorption 60 minutes à 60°C).

Ci-après le chromatogramme obtenu dans les conditions opératoires pré définies :

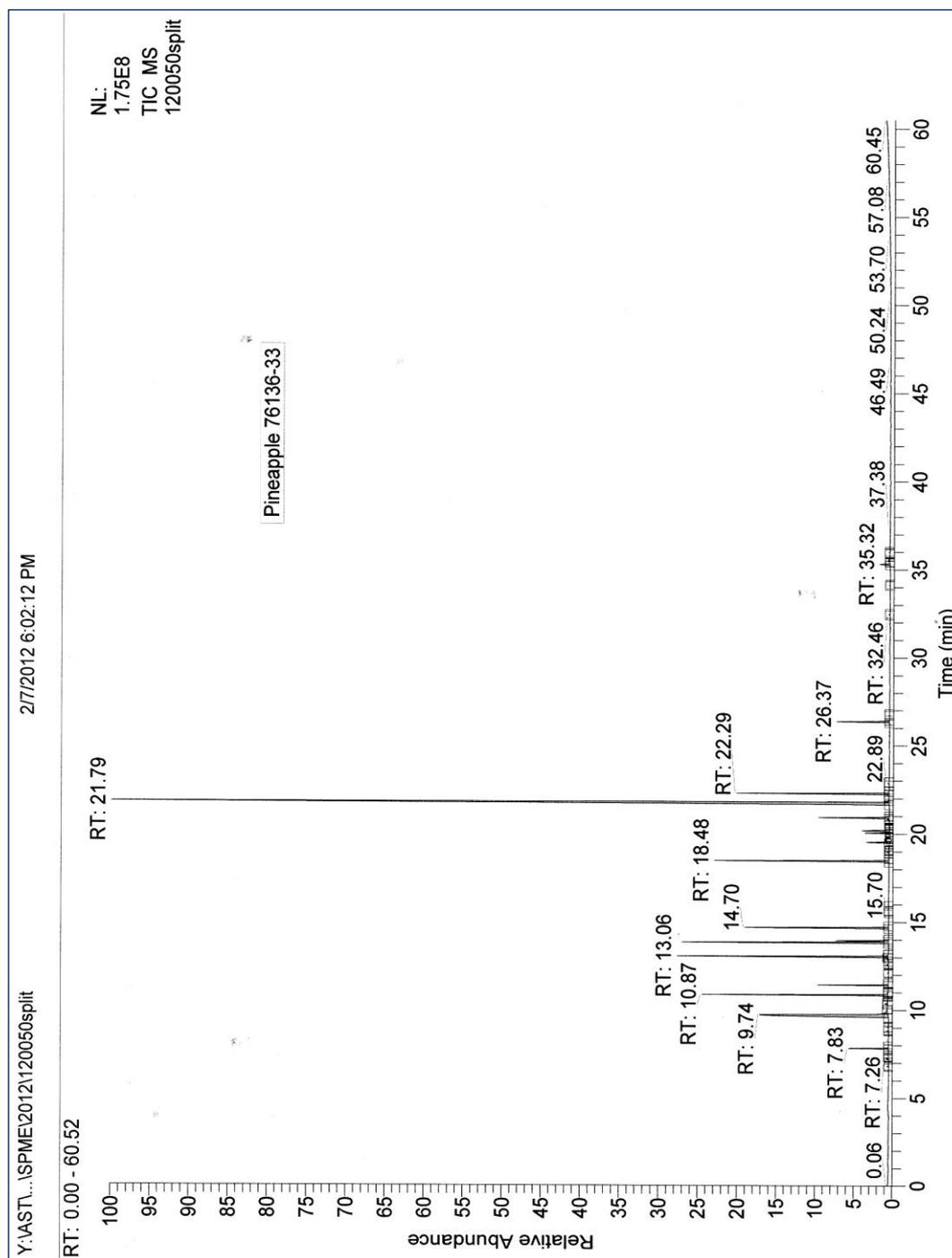


Figure IV-13 chromatogramme solution aromatisée par SPME

Dans cette étude, un total de trente composants ont été identifiés à partir de la solution aromatisée d’ananas où on trouve des esters, des acides carboxyliques et des huiles essentielles.

Les esters tels que l'ester méthylique de l'acide hexanoïque (allylhexanoate), Pentyl butyrate, Methyl 2-MethylButyrate, l'ester méthylique et l'acide octanoïque, sont les éléments prédominants dans la solution aromatisée qui correspondent aux résultats donnés dans la littérature (Preston et al., 2003; Elss et al, 2005).

IV.5.3 Etude de l'évolution de la solution aromatisée d'ananas au cours du test de marinage par GC-MS

Le test de migration est réalisé dans les conditions suivantes :

- L'ensemble des bocaux contenant les solutions sont maintenu à 20°C dans l'obscurité et n'est soumis à aucune agitation
- Les éprouvettes du PET ont été en contact de la solution aromatisée durant 180 jours
- A l'issue de cette période des analyses chimiques sont réalisées sur ces liquides afin d'étudier d'éventuelles modifications dans leur composition d'une part et, d'autre part, faire des analyses sur les échantillons de polyéthylène téréphtalate resté en contact avec la solution aromatisé afin de déceler des éventuelles changements dans la morphologie du polymère et parallèlement à ces analyses, des tests sensoriels sont effectués sur ces solutions.

Les extractions liquides liquides sont envisagées car l'analyse directe par chromatographie en phase gazeuse (CPG) est délicate et non compatible avec la spectroscopie de masse. Le solvant choisi pour réaliser ces extractions est le dichlorométhane (solvant à très fort pouvoir d'extraction).

Des extractions sont réalisées le jour du lancement du test ($j = 0$) et d'autres sur les solutions de marinage (la période de conditionnement 180 jours).

Interprétation des résultats de la GC-MS.

Les figures montrent que les chromatogrammes obtenus sont denses et nécessitent des interprétations minutieuses.

L'identification des molécules est basée sur une simple comparaison spectrale à partir de la bibliothèque fournie avec l'instrument.

- Pour ces deux chromatogrammes on a deux approches :

1) Voir s'il y a changement de la composition de la solution aromatisée en comparant les chromatogrammes.

2) Identification des molécules susceptibles de migrer du PET vers la solution aromatisée à partir de la bibliothèque spectrale fournie avec l'appareil.

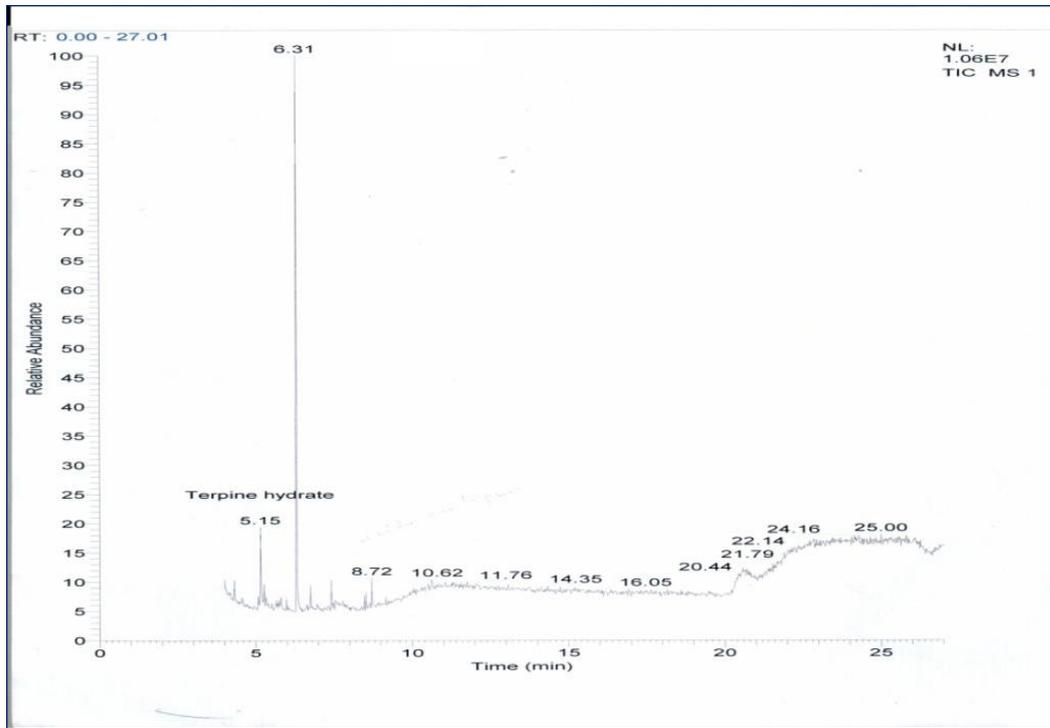


Figure IV. 14 : Chromatogrammes des extraits de la solution aromatisée d'ananas au début du marinage avec le PET (j=0).

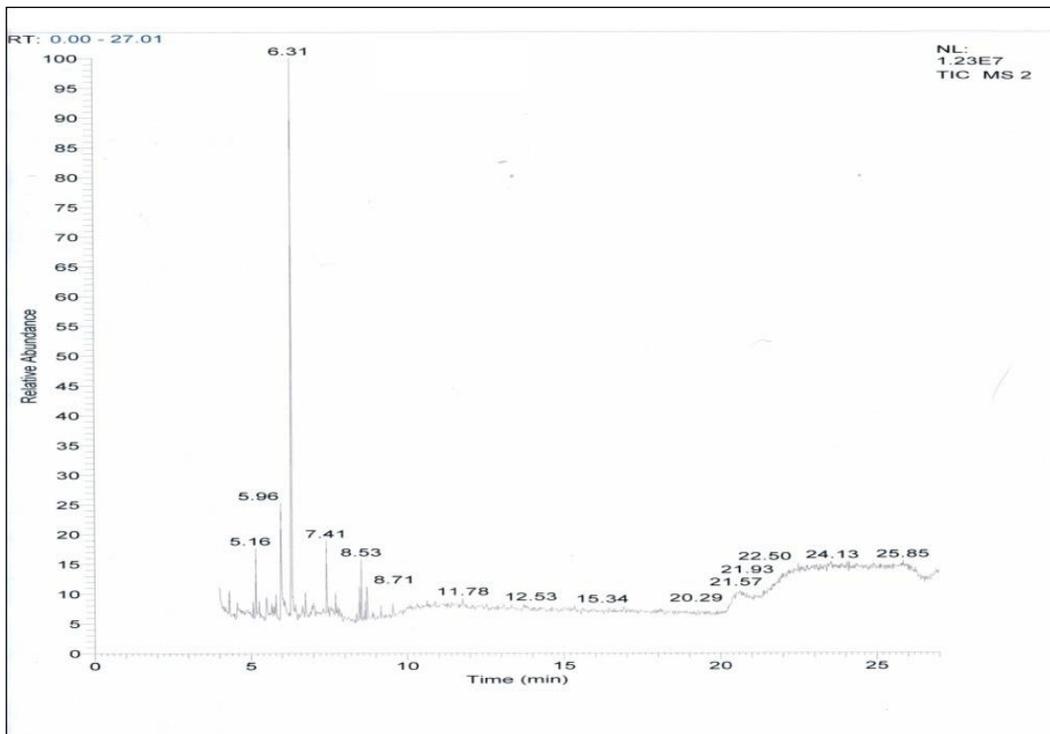


Figure IV. 15 : Chromatogrammes des extraits de la solution aromatisée d'ananas à la fin du marinage avec le PET (j=180).

➤ Pour le Chromatogramme avec le protocole LLE à $j = 0$ les composés qui ont été détectés sont :

- 2,4-tert-Butyl phénol qui est une structure phénolique proche de celles des antioxydants Type Irganox et Irgafos. Brocca et al (2002) proposent deux hypothèses pour expliquer la présence de ces composés:

- la première est que ces composés sont des produits de dégradation formés pendant la procédure d'extrusion des granulés.
- La deuxième est que ces molécules seraient des NIAS, c'est-à-dire des impuretés produites lors de la synthèse de l'additif utilisé.

- Benzophénone : stabilisant UV connu pour être utilisé dans la synthèse du PET.

➤ Pour le chromatogramme à $j = 180$, plus des composés détectés à $j = 0$ d'autres ont pu être reconnus :

- 7,9-di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8 dione un anti oxydant produit de la dégradation de BHT (13)

- 2-hydroxy-4-méthoxyphényl et 2-ethylhexyl ester, deux composés stabilisant UV pour lesquels il n'existe pas de données bibliographiques signalant leur présence dans le liquide alimentaire.

La terpine hydrate est majoritairement détectée à $j = 0$ et $j = 180$. C'est un composé aromatique volatil présent dans la composition de l'arôme.

IV.5.4 Analyse de l'échantillon de PET suivant leur morphologie après l'opération de marinage

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'analyse des différents échantillons du PET restés en contact avec la solution aromatisée. L'utilisation de l'infrarouge a permis de déceler des changements dans la morphologie du polymère à l'issue de la période de contact.

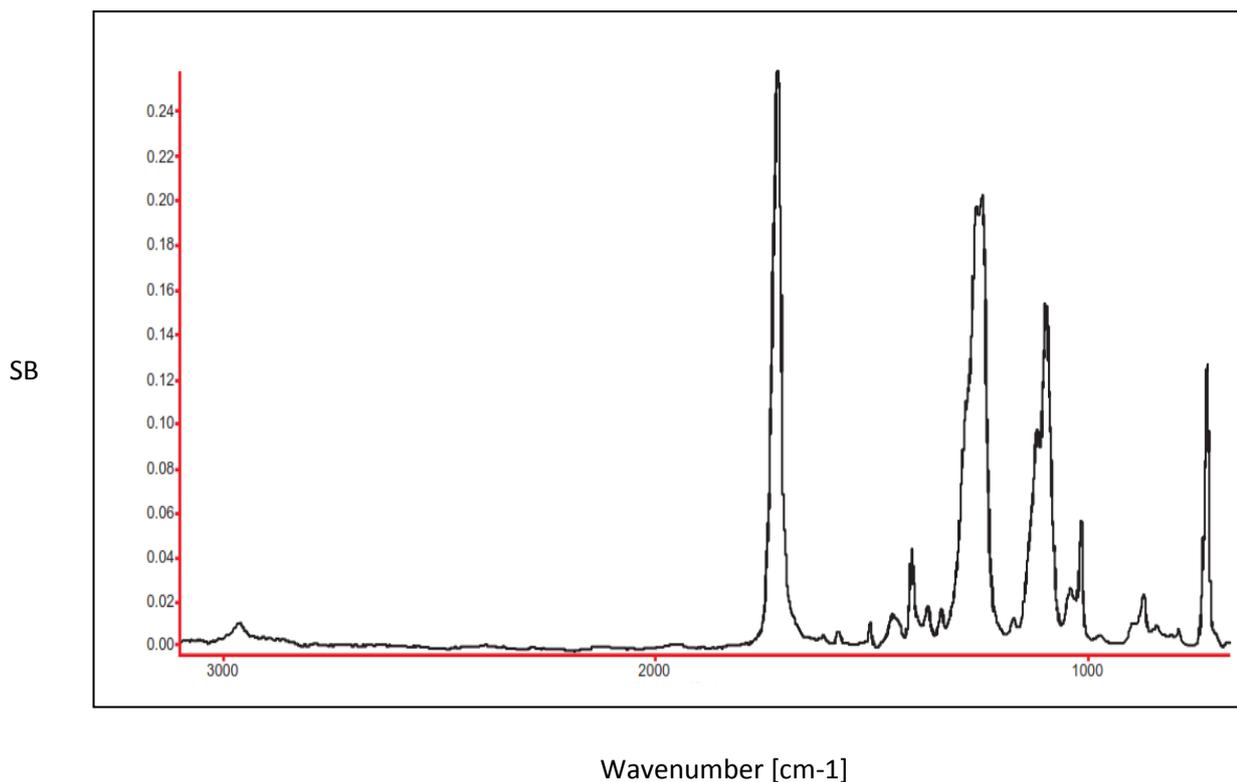


Figure IV. 16 : spectre IRTF du PET après contact de la période de marinage (j=180).

D'après la comparaison des deux figures donnant les résultats d'analyse avant et après contact du PET avec la solution aromatisée, nous constatons une légère différence entre les spectres avant et après le test de migration, ce qui signifie que le contact avec le liquide aromatisé a provoqué de changement dans la structure du polymère qui aurait pu favoriser la migration de petites molécule du paroi vers l'arôme et qui reste dans la limite de la législation en vigueur.

IV.5.5 Résultats des Analyses sensorielles

Test triangulaire

Les hypothèses

H_0 : les deux produits ne peuvent pas être différenciés

H_1 : les deux produits sont différenciés

Le test est unilatéral : nous désirons savoir s'il est possible de distinguer les deux produits.

Le seuil de significativité :

Il a été fixé à 5 %.

Décision statistique

Si le nombre de réponses correctes est supérieur ou égal au chiffre figurant dans la table (norme ISO 4120 : 2004), on en déduit qu'une différence entre les deux produits a été perçue. Il s'en suit que l'hypothèse nulle H_0 est rejetée au profit de H_1 .

Résultat : les résultats de la comparaison du jus d'ananas en contact avec le polymère et celui sans contact. (avec le verre) sont représentés dans le tableau IV-5 :

Tableau IV-5 résultat test triangulaire

Produits à tester	jus d'ananas en contact avec le polymère et celui sans contact
Nombre de sujets (34 minimums)	60
Nombre de réponses positives :	23
Les produits sont différents Niveau significatif ($\alpha=0,05$)	Non (Nombre de réponses > 27)
Les produits sont similaires Max. P(d)30% $\beta= 0,1$	Oui (Nombre de réponse < 26)

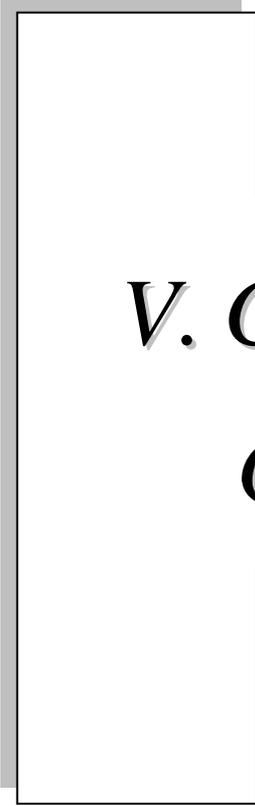
Nombre de sujets 60

Nombre de réponses positives 23

Nombre de mauvaises réponses 37

A l'issue de ce test, aucune différence significative sensorielle a été perçue par les consommateurs entre le jus en contact avec le polymère et celui sans contact.

Les résultats des tests de proximité au nez indiquent que la solution au contact du PET ne présente pas de différence avec la solution témoin restant en contact du verre. Ainsi le PET a été jugé acceptable dans l'absolu au nez par l'ensemble des dégustateurs.



V. CONCLUSION
GENERALE

L'objectif de ce travail a été d'aborder la question des interactions contenu contenant afin de répondre à certaines questions et interrogations posées par des consommateurs de plus en plus soucieux de l'impact de leur alimentation sur leur santé.

La recherche bibliographique nous a permis de faire une analyses sur les emballages plastiques, en particulier le polyéthylène téréphtalate, les interactions contenu contenant avec les facteurs influençant ces phénomènes, la réglementation et la législation en vigueur et en fin les migrants potentiels des bouteilles en Polyéthylène téréphtalate.

Durant la partie expérimentale, différentes analyses qualitatives et quantitatives ont été utilisées pour l'étude des interactions entre le polyéthylène téréphtalate et un liquide alimentaire. Les tests de spectroscopie infrarouge et l'analyse différentielle calorimétrique ont permis de caractériser le PET avant et après contact avec les liquides simulateurs.

Une méthode gravimétrique a été aussi utilisée pour quantifier le transfert de matière de l'acétaldéhyde dans le PET et pour calculer les deux paramètres de transports : le coefficient de diffusion et le coefficient de partage qui a montré une dépendance à la température et non à la concentration.

Les valeurs de test de migration globale obtenues pour le PET testé par la méthode d'immersion totale varient entre 0,1 à 0,3 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.

Les résultats indiquent aussi une tendance à la migration globale dans l'ordre Ethanol aqueux 95% > Acide Acétique 3% > Ethanol Aqueux 3% > Eau.

A température ambiante, la caractérisation du PET a permis d'établir que le polymère présente un taux de cristallinité de 30%. La cristallisation est faite par étirage du PET durant le processus de soufflage de la bouteille.

Les échantillons de PET en interaction avec l'acétaldéhyde présentent un comportement de transport allant d'un pseudo-Fickian à un mécanisme Super Case II où un comportement Fickien dans la première phase de sorption, Nous remarquons aussi que la masse d'acétaldéhyde dans le PET augmente en fonction du temps de contact et de la concentration de la solution.

V. Conclusion Générale

Le calcul du coefficient de diffusion montre une claire dépendance du coefficient de diffusion à la température. Les valeurs élevées du coefficient de diffusion dans le présent travail sont généralement dues au contact direct du PET avec l'acétaldéhyde qui entraîne un gonflement du polymère. Par contre Nous pouvons dire que le coefficient de diffusion est quasi-constant sur la plage des concentrations étudiées.

On observe après calcul du coefficient de partage une variation de ce dernier surtout à faible concentration. Plus la solution aqueuse est diluée plus le partage est en faveur du polyéthylène téréphtalate. Cet effet est d'autant plus marqué quand la température augmente.

Lorsque la concentration en solution croît, le coefficient de partage devient faible, ce qui semble indiquer une saturation du polymère.

Pour le test de migration entre le polyéthylène téréphtalate et le liquide simulant, les différentes techniques mises ont permis de mettre en évidence ces interactions contenu contenant mais toujours dans la limite de la législation en vigueur.

A l'issue de l'évaluation sensorielle, certains testeurs ont noté une très faible variation du goût de l'arôme après marinage. Cette variation du goût impliquerait de très faibles interactions entre le polymère et le liquide simulateur. De telle interactions sont indétectables par les techniques analytiques employées et nécessitent de longues étapes préalables d'extraction et de concentration sur les solutions aromatisées et le polyéthylène téréphtalate.

En conclusion, nous pouvons dire que le polyéthylène téréphtalate étudié est resté inerte vis-à-vis de la solution aromatisée d'ananas avec lequel il a été mis en contact et dans tous les cas de figures, les LMG (limite de migration globale) n'ont jamais été dépassés. Il répond ainsi à la fonction principale dont est chargé un matériau destiné à l'emballage des denrées alimentaires.

Cette étude mérite d'être approfondie et compléter par l'utilisation d'autres techniques d'analyses tels que : LCMS pour prendre en considération les molécules autres analysées par GC, et l'analyse thermogravimétrique pour mesurer exactement la variation de masse de l'échantillon de PET avant et après contact avec les solutions de simulant, afin d'étudier les phénomènes d'interactions remarqués sans oublier de faire une comparaison avec les emballages issues de plastique recyclée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

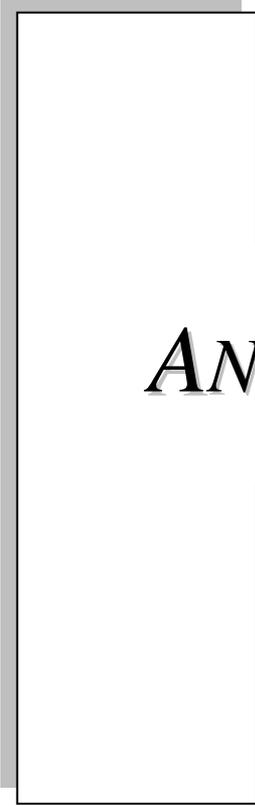
- [1] **Nathalie, G.**, 1999, « Bulletin du Réseau TPA » n°16.
- [2] **Groupe français d'études et d'applications des polymères**, 1982, « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire », 4, 235-254.
- [3] **Elipso.**, 2009, Rapport, « les emballages plastiques, les entreprises de l'emballage plastique et souple ».
- [4] **Amalou, Z.**, 2006, « Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi rigides », laboratoire de Physique des polymères, Thèse, université libre de Bruxelles.(Belgique).
- [5] **MONASSE, B.**, 1990, « Les théories de la cristallisation des polymères ». Annales de la Chimie Française. Vol. 15, 173-220.
- [6] **LAU, O., WONG, S.**, 2000, « Contamination in food from packaging material ». Journal of Chromatography A, Vol. 882, 255-270.
- [7] **CARETTE, L., DEFOSSE.**, 1996, R.Techniques de l'ingénieur, Vol. A32.
- [8] **Souccar T.**, 1997, « Emballage alimentaire et Santé », L'aliment santé, Axis industrie, 38-39.
- [9] **Nielsen, T. et Jägerstad, M.**, 1994. « Flavour scalping by food packaging » . Trends in FoodScience & Technology 5(11), 353-356.
- [10] **Feigenbaum, A., Dole, P., Aucejo, S., Dainelli, D., Garcia, C.D.L.C., Hankemeier, T., N'gono, Y., Papaspyrides, C.D., Paseiro, P., Pastorelli, S., Pavlidou, S., Pennarun, P.Y.,Saillard, P., Vidal, L., Vitrac, O. et Voulzatis, Y.**, 2005, « Functional barriers: Properties and evaluation ». Food Additives and Contaminants 22(10), 956 - 967.
- [11] **Konkol, L.**, 2004, « Contaminants levels in recycled PET plastic », Swinburne University of Technology, Victoria (Australia).
- [12] **Zaki, O.**, 2008, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène », Thèse, Université de Paris-Est, Paris (France).
- [13] **Severin, I., Riquet, A.M. et Chagnon, M.C.**, 2011, « Évaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire ». Cahiers de Nutrition et de Diététique 46(2), 5966.
- [14] **Verdu, J.**, 1990,. « Traité des matières plastiques: Vieillesse chimique ». Techniques de l'ingénieur A3150.
- [15] **Sax, L.**, 2010, « Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors ». Environmental Health Perspectives 118(4), 445-448.
- [16] **FEIGENBAUM A.**, 1998, « Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation », 2eme édition, BUREAU G. et MULTON J.L., Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, 71-103.

- [17] **REYNIER A.**, 2000, « Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires », Thèse, Reims.
- [18] **MOISAN J.Y.**, 1980, « Diffusion des additifs du polyethylene-I, Influence de la nature du diffusant », *European Polymer Journal*, Vol. 16, 979-987.
- [19] **ZIMMERMANN H.**, 1984, « Degradation and stabilisation of polyesters, Polymer stabilisation and degradation », Vol. , 79-119.
- [20] **PILATI F.**, 1989, « Comprehensive polymer science: Step polymerization », Pergamon Press, Vol. 5, 305-307, Wheaton & Co Ltd, Exeter.
- [21] **ALLEN G., BEVINGTON J.C., AGGARWAL S.L.**, « Comprehensive Polymer Science. The synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers », Pergamon Press, Vol. 7, 253-256.
- [22] **ZIMMERMAN H. and KIM N.T.**, 1980, « Investigation on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate) », *Polymer Engineering Science*, Vol. 20, 680-683.
- [23] **KIM H., GILBERT S.G.**, 1987, « Determination of potential migrants from commercial PET », *Frontiers of flavors, Proceedings of the 5th International Flavor Conference*, Porto Karras, Chalkidiki, Greece, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 259.
- [24] **BAYER F.L.**, 1997, « The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics », *Food Additives and Contaminants*, Vol. 14, 661-670.
- [25] **FEIGENBAUM, LAOUBI, VERGNAUD**, 1997, « Kinetics of diffusion of a pollutant from a recycled polymer through a fonctionnal barrier: recycling plastics for food packaging », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, 597-607.
- [26] **LAOUBI S. and VERGNAUD J.M.**, 1995, « Process of contaminant transfer through a food package made of a recycled film and a functional barrier », *Packaging Technology and Science*, Vol. 8, 97-110.
- [27] **FRANZ R., HUBER M. and PIRINGER O.**, 1997, « Presentation and experimental verification of a physico-mathematical model describing the migration across functional barrier layers into foodstuffs », *Food Additives and Contaminants*, Vol. 14, 627-640.
- [28] **FRANZ R., HUBER M., PIRINGER O., DAMANT, JICKELLS R., CASTLE L.**, 1996, « Study of functional barrier properties of multilayer recycled PET bottles for soft drinks », *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, Vol. 44, 892-897.
- [29] **Simoneau, C.**, 2008, Chapter 21 Food Contact Materials, pp. 733-773.
- [30] **ROGERS C.E.**, 1965, « Solubility and diffusivity », *Physics and chemistry of the organic solid state* », Vol. 2, Interscience Publishers, New York, 509-635.
- [31] **NAYLOR T. deV.**, 1989, « polymer properties: Permeation properties », *Comprehensive Polymer Science*, Eds Pergamon, Vol. 2, 643-667, Wheaton & Co Ltd, Exeter.
- [32] **CRANK J.**, 1975, « The mathematics of diffusion », Clarendon Press, 2 Edition, Oxford. nd
- [33] **VERGNAUD J.M.**, 1991, « Liquid transport processes in polymeric materials. Modeling and industrial applications », Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey, USA.
- [34] **CROSBY N.T.** «Aspects of analysis and migration of contaminants», *Applied Science Publishers LTD, LONDON*, 108-149.

- [35] **PEROU A.L.**, 1997, «Etude des transferts de matière et de chaleur dans des matériaux polymériques », Thèse, Saint-Etienne.(France).
- [36] **ROSCA I.D., VERGNAUD J.M.**, 1997, «Transfer of contaminant into solid from a bottle made of bilayer polymers with a recycled and a virgin layer - effect of the thicknesses of these polymer layers », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 1291-1301.
- [37] **FRISCH H.L., WANG T.T., KWEI T.K.**, 1969, « Diffusion in glassy polymers ». II, Journal of Polymer Science: part A2, Vol. 7, 879-887.
- [38] **ALFREY T., JR, GURNEE E.F. and LLOYD W.G.**, 1966, « Diffusion in glassy polymers », Journal of Polymer Science: part C, Vol. 12, 249-261.
- [39] **BERENS A.R.**, 1989, « Transport of plasticizing penetrants in glassy polymers », ACS-Polymer division - Dallas Conference, 5-6.
- [40] **OUYANG H., CHEN C.C., LEE S., YANG H.**, 1998, « Acetone transport in Poly(ethylen Terephthalate) and related phenomena », Journal of Polymer Science: part B, Vol. 36, 163-169.
- [41] **KWEI T.K., ZUPKO H.M.**, 1969, « Diffusion in glassy polymers », Journal of Polymer Science, part A-2, Vol. 7, 867-877.
- [42] **WANG T.T., KWEI T.K., FRISCH H.L.**, 1969, « Diffusion in glassy polymers », Journal of Polymer Science : part A2, Vol. 7, 2019-2028.
- [43] **HAMDANI M., FEIGENBAUM A. and VERGNAUD J.M.**, 1997, « Prediction of worst case migration from packaging to food using mathematical models, Food Additives and Contaminants », Vol. 14, 499-506.
- [44] **MILTZ J., RAM A., NIR M.**, 1997, « Prospects for application of post-consumer used plastics in food packaging » , Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 649-659.
- [45] **KOMOLPRASERT, HARGRAVES, ARMSTRONG.**, 1994, « Determination of benzene residues in recycled PET by dynamic Head-space-gas chromatography » , Food Additives and Contaminants, Vol. 11, 605-614.
- [46] **FRANZ R., HUBER M. and PIRINGER O.**, 1994, « Testing and evaluation of recycled plastics for food packaging use-possible migration through a functional barrier », Food Additives and Contaminants, Vol. 11, 479-496.
- [47] **KIM H., GILBERT S.G.**, 1987, « Determination of potential migrants from commercial PET, Frontiers of flavors », Proceedings of the 5th International Flavor Conference, Porto Karras, Chalkidiki, Greece, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 259.
- [48] **BEGLEY T.H., HOLLIFIELD H.C.**, 1990, « High-performance liquid chromatographic determination of migrating PET oligomers in corn oil », Journal of Agricultural Food Chemistry, Vol. 38, 145-148.
- [49] **METOIS P., SCHOLLER, BOUQUANT J., FEIGENBAUM A.**, 1998, « Alternative test methods to control the compliance of polyolefin food packaging materials with the European Union regulation : the case of aromatic antioxidants and bis(ethanolamine) antistatics based on ¹H-NMR and UV-visible spectrophotometry », Food Additives and Contaminants, Vol. 15, 100-111.
- [50] **BARSON CA, DONG YM.**, 1990, « Diffusion and swelling studies of ethanol and ethyl laurate with dry polypropylene and polyethylene terephthalate films using a radiotracer technique », European Polymer Journal, Vol. 26, 449-451.

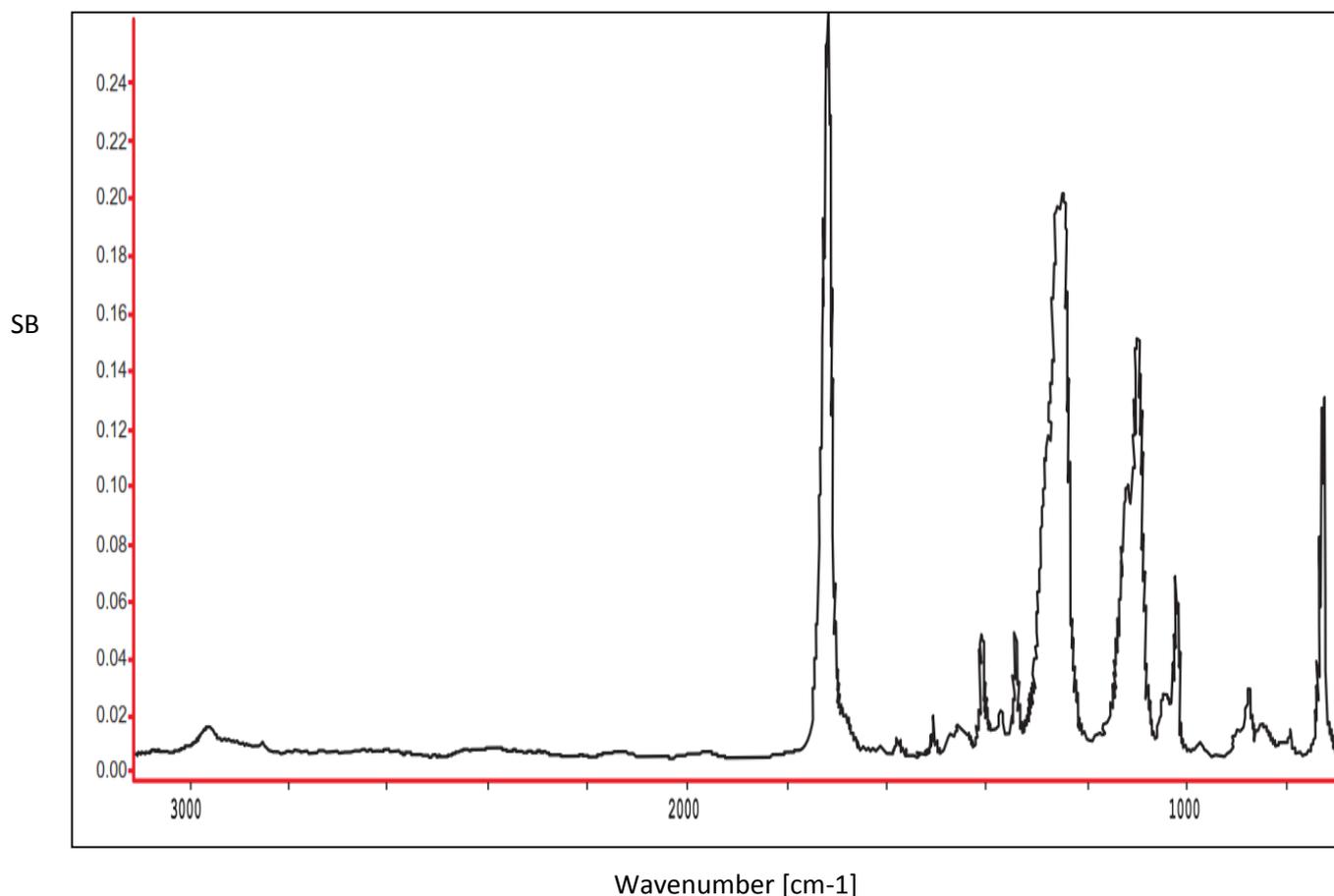
- [51] **RUVOLO-FILHO A. DE CARVALHO G.M.**, 1996, « Correlation between crystallinity, sorption properties, and some Infrared bands in the spectra of poly(ethylene terephthalate) films. », *Journal of Macromolecular Science: part Physics*, Vol. B35, 255-264.
- [52] **NIELSEN T., DAMANT A.P. and CASTLE L.**, 1997, « Validation studies of a quick test for predicting the sorption and washing properties of refillable plastic bottles », *Food Additives and Contaminants*, Vol. 14, 685-693.
- [53] **Pennarun, P.Y.**, 2001, « Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of functional barriers », University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France).
- [54] **Naït-Ali, K.L.**, 2008, « Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation », Thèse Université Montpellier II.(France)
- [55] **Romão, W., Franco, M.F., Corilo, Y.E., Eberlin, M.N., Spinacé, M.A.S. et De Paoli, M.A.**, 2009, « Poly (ethylene terephthalate) , thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms ». *Polymer Degradation and Stability* 94, 1849-1859.
- [56] **Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E. et Hillaireau, A.**, 2008, « Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water ». *Water Research* 42(3), 551-556.
- [57] **ILSI.**, 2000, « Packaging materials: 1. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications ». International Life Science Institute. Bruxelles (Belgique).
- [58] **El-Toufaily, F.A.**, 2006, « Catalytic and mechanistic studies of polyethyleneterephthalate synthesis », These, Université de Berlin, Berlin (Allemagne).
- [59] **Etienne, S. et David, L.**, 2002, « Introduction à la physique des polymères » , Dunod, Paris (France).
- [60] **Holland, B.J. et Hay, J.N.**, 2002a, « Analysis of comonomer content and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate) ». *Polymer* 43(6), 1797-1804.
- [61] **R.P. DAUBENY, C.W. BUNN.**,1954, « The crystal structure of polyethylene terephthalate », in *Proceedings of the Royal Society of London*, 226A, pp. 531-542.
- [62] **P. DUMAZET.**, 1991, « Cristallisation et comportement rhéologique d'un composite PET/fibres de verres », Thèse, Université Lyon I, (France).
- [63] **F. AURIEMMA, P. CORRADINI, C. DE ROSA, G. GUERRA, V. PATRACCONI, R. BIANCHI, G. DI DINO.**, 1992, « On the mesomorphic Form of Poly(ethylene terephthalate) », In *Macromolecules*, volume 25, pp. 2490-2497.
- [64] **W. GABIËLSE, H. ANGAD GAUR, F.C. FEYEN, V.S. VEEMAN.**, 1994, « Solid-state NMR studies of differently processed poly(ethylene terephthalate) yarns », in *Macromolecules*, volume 27, pp. 5811-5820.
- [65] **R.S. MOORE, J.K. O'LOANE, J.C. SHEARER.**, 1959, « Fourier transform infrared characterization of conformational changes in amorphous poly(ethylene terephthalate) during volume recovery », in *Polymer Engineering and Science*, volume 21, N° 14, mi-octobre 1981, pp. 903-906. *Journal of Polymer Science*, volume 38, pp. 479-495.
- [66] **F. VILLAIN, J. COUDANE, M. VERT.**, 1995, « Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate: Study of Polymer Stabilization, in *Polymer degradation and stability* », volume 49, pp. 393-397.

- [67] **B. WUNDERLICH.**, 1980, « Crystal melting », in *Macromolecular Physics* », volume 3, p. 68.
- [68] **R. FRANZ, F. WELLE.**, 2002, « Recycled poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications : challenge test of an inline recycling process », in *Food Additives and Contaminants*, volume 19, N° 5, pp. 502-511.
- [69] **A.S. MICHAELS, W.R. VIETCH, J.A. BARRIE.**, 1963, « Solution of gases in poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Applied Physics*, volume 34, pp. 1-12.
- [70] **A.S. MICHAELS, W.R. VIETCH, J.A. BARRIE.**, 1963, « Diffusion of gases in poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Applied Physics*, volume 34, pp. 13-20
- [71] **E. MARECHAL, P.H. GEIL, V.B. GUPTA, Z. BASHIR.**, 2002, « Handbook of thermoplastic polyesters. Volume 1: Homopolymers and copolymers », Edité par Stoyko FAKIROV, WILEY-VCH, Allemagne, 753 p.
- [72] **MOYLAN, C. R., BEST, M. E., REE, M.**, 1991, « Solubility of water in polyamides. Quartz crystal microbalance measurements ». *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 29, N° 1, 87-92
- [73] **LUTZOW, N., TIHMINLIOGLU, A., DANNER, R. P., DUDA, J. L., DE HAAN, A., WARNIER, G., ZIELINSKI, J. M.**, 1999, « Diffusion of toluene and n-heptane in polyethylenes of different crystallinity ». *Polymer*, Vol. 40, N° 7, 2797-2803
- [74] **KUMARA, H., SIDDARAMAIAHB.**, 2005, « A study of sorption/desorption and diffusion of substituted aromatic probe molecules into semi interpenetrating polymer network of polyurethane/polymethyl methacrylate. *Polymer* », Vol. 46, 7140–7155
- [75] **IGWE, I. O., EWULONU, C. M., IGBOANUGO, I.**, 1985–1989, « Studies on the Diffusion Characteristics of Some Aromatic Solvents into Polypropylene Film ». *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, Vol. 102,
- [76] **Tawfik, M. S.; Huyghebaert, A.** 1999, *Food Chem.* 64, pp 451-459
- [77] **Janusz PAwliszyn,** 2000, « Optimisation and Quantification with Solid Phase Microextrusion », Département de Chimie, University of Waterloo, Waterloo.
- [78] **Skoog, D.A., West, D.M. et Holler, F.J.**, 1997, *Chimie Analytique*, 7ème édition, De Boeck & Larcier, Paris (France).



ANNEXES

Annexe 1 : Spectre infrarouges à transformée de Fourier du Polyéthylène téréphtalate avant période de marinage



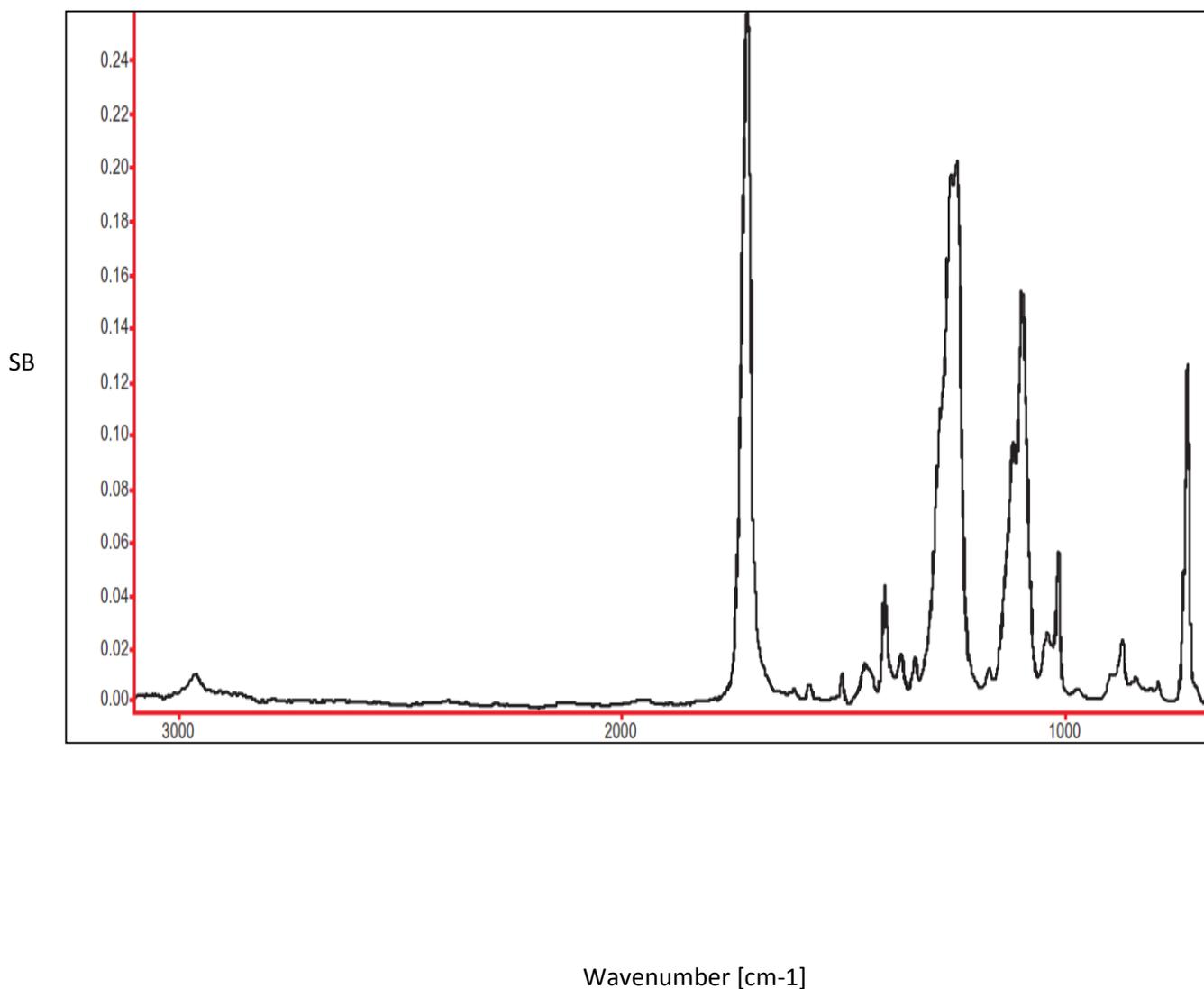
[Measurement Information]

Model Name FT/IR-6300typeA
 Serail Number A001361024
 Accessory IRT-1000
 Objective Lens X8 Objective Lens
 Light source Standard
 Detector TGS
 Path of Microscope Reflection
 Resolution 4 cm-1
 Scanning speed Auto (2 mm/sec)

[Data Information]

creation date 10/08/2011 11:51
 Data array type Linear data array
 Horizontal Wavenumber [cm-1]
 Vertical SB
 Start 347,124 cm-1
 End 4000 cm-1

Annexe 2 : Spectre infrarouges à transformée de Fourier du Polyéthylène téréphtalate après période de marinage



[Measurement Information]

Model Name FT/IR-6300typeA
 Serial Number A001361024
 Accessory IRT-1000
 Objective Lens X8 Objective Lens
 Light source Standard
 Detector TGS
 Path of Microscope Reflection
 Resolution 4 cm-1
 Scanning speed Auto (2 mm/sec)

[Data Information]

creation date 12/02/2012 10:21
 Data array type Linear data array
 Horizontal Wavenumber [cm-1]
 Vertical SB
 Start 347,124 cm-1
 End 4000 cm-1

Annexe 3 : Exemple de calcul de coefficient de Partage

T = 5°C

Concentration %	Masse de l'acétaldéhyde absorbé (mg)	Masse de l'acétaldéhyde resté dans la solution (mg)	Masse initiale de l'éprouvette (mg)	Masse initiale de la solution (mg)	Kp
0,5	27,3	222,7	2478	39,4	1,95
1	28,1	471,9	2478	39,4	0,95
2	28,9	971,1	2478	39,4	0,47
5	33,4	2466,6	2478	39,4	0,21

T=20°C

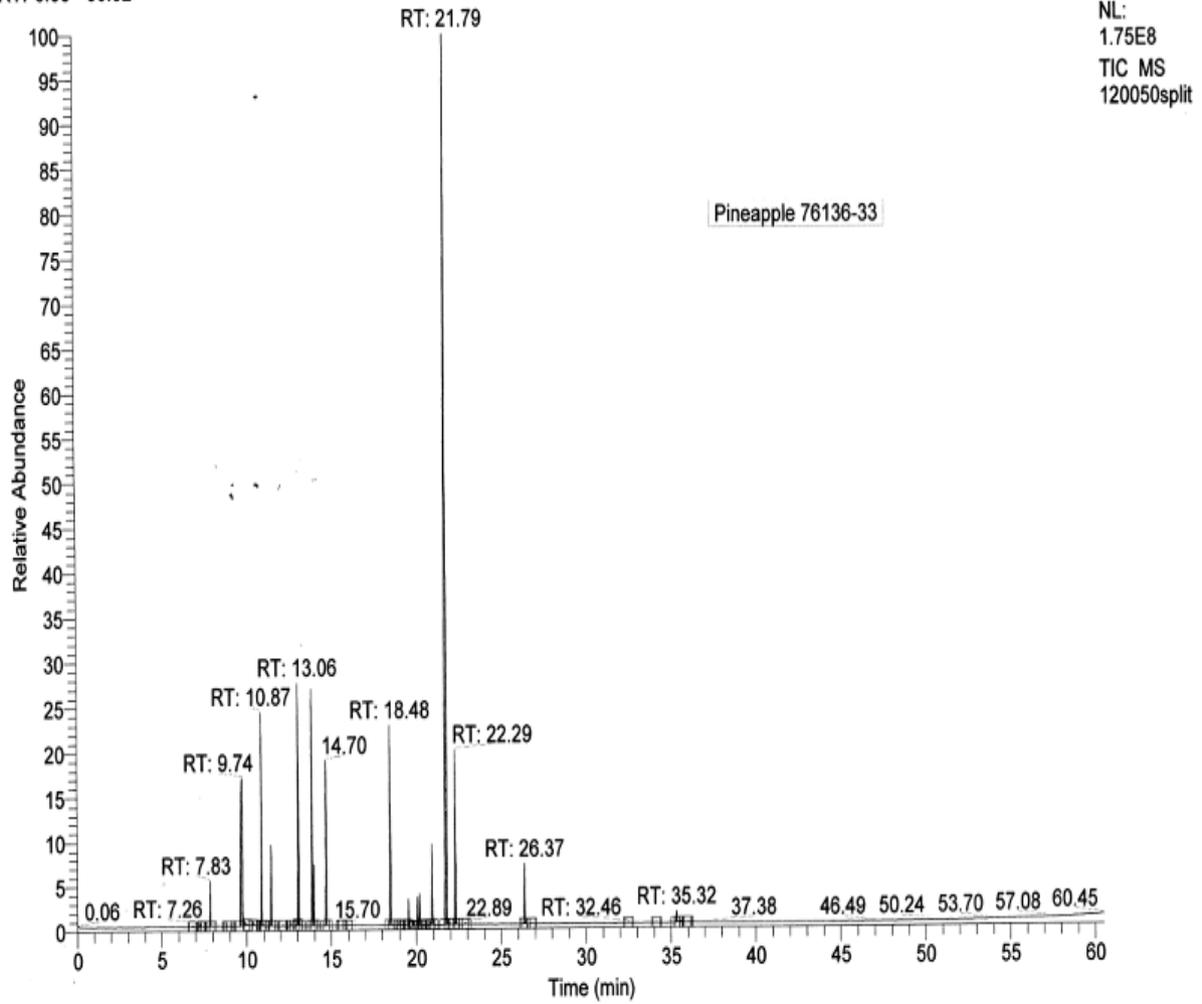
Concentration %	Masse de l'acétaldéhyde absorbé (mg)	Masse de l'acétaldéhyde resté dans la solution (mg)	Masse initiale de l'éprouvette (mg)	Masse initiale de la solution (mg)	Kp
0,5	26,2	222,7	2478	39,4	1,87
1	26,9	471,9	2478	39,4	0,91
2	29,1	971,1	2478	39,4	0,48
5	30,8	2466,6	2478	39,4	0,20

Annexe 4 : Analyse SPME Solution d'ananas

Y:\ASTL...\SPME\2012\120050split

2/7/2012 6:02:12 PM

RT: 0.00 - 60.52



Analytical report
Naarden analytical service team

Givaudan[®]

Date: 8 februari 2012
 Proj/OM No: 10209454
 Request No: 120050split
 Requester: M v Gestel

Analyst: Kees Wolswinkel
 Data File No:
 Preparation: SPMEsplit of 25mg

Project: Pineapple 76136-33

RT	Group Code	Name	Area/ug	Remarks
7.50	0617001	ACETIC ACID	16	
7.83	0295001	ETHYL ACETATE	671	
8.85	2403618	ACETALDEHYDE PROPYLENE GLYCOL A	23	
9.03	2403618	ACETALDEHYDE PROPYLENE GLYCOL A	18	
9.73	8473001	PROPYLENE GLYCOL	7540	
10.37		SILANE, TRIETHYLMETHOXY-	70	
10.87	6893183	METHYL 2-METHYLBUTYRATE	3290	
11.44	3060001	ETHYL BUTYRATE	1272	
12.13	9536003	METHYL PENTANOATE	15	
12.62		HEXAMETHYLCYCLOTRISILOXANE	52	
12.96	0852203	2-METHYLBUTYRIC ACID	83	
13.01	6892801	ETHYL 2-METHYLBUTYRATE	4202	
13.86	1971335	3-METHYLBUTYL ACETATE	4211	
13.96	0391001	2-METHYLBUTYL ACETATE	1046	
14.70	9527953	ETHYL PENTANOATE	2915	
15.58	3257003	METHYL HEXANOATE	12	
15.70		ACETOL PROPYLENE GLYCOL KETAL	43	
18.48	3254001	ETHYL HEXANOATE	3854	
18.99		PROPYLENE GLYCOL DIACETATE	62	
19.54	5356001	GAMMA-HEXALACTONE	612	
19.80	7949001	P-CYMENE	100	
20.08	5731403	ETHYL TRANS-2-HEXENOATE	569	
20.20	1755563	LIMONENE	680	
20.80	6140001	3-METHYLBUTYL BUTYRATE	42	
20.92	2420273	2-METHYLBUTYL BUTYRATE	1557	
21.72	3245001	ALLYL HEXANOATE	30179	
22.28	3030001	PENTYL BUTYRATE	3505	
22.88	2405418	3-METHYLBUTYL 2-METHYLBUTYRATE	31	
26.37	3274001	ETHYL OCTANOATE	1243	
32.46		CYCLOHEXASILOXANE, DODECAMETHY	27	
35.32	4357803	ETHYL TRANS-2-DECENOATE	267	
35.47	4353001	GAMMA-DECALACTONE	167	
36.00	4349403	ETHYL 2E,4Z-DECADIENOATE	19	

BRITISH STANDARD

**BS ISO
4120:2004**

**Sensory analysis —
Methodology —
Triangle test**

ملخص :

يستخدم البولي إيثيلين تيرفثالات على نطاق واسع لتغليف المواد الغذائية. وينظم تقييم البلاستيك في اتصال مع الغذاء من قبل الاتحاد الأوروبي تحت تنظيم رقم 2011/10، والتي تضمن سلامة المواد. الهدف من هذا العمل هو دراسة التفاعل الممكنة بين البوليمر ومشروب معطر بنكهة الأناناس. الدراسة تطلبت تنفيذ اختبار الهجرة التي تعكس الاتصال بين البوليمر والمواد الغذائية والذي تم استبداله بالسائل صيغته أقل تعقيدا. البحث المرجعي سمح لنا التعرف على التقنيات المختلفة المستخدمة لتوصيف ظاهرة التفاعل محتوى. محتوى ودراسة الهجرة الكاملة. وذلك بأداء سلسلة من التجارب على سلوك بولي إيثيلين تيرفثالات قبل وبعد الاتصال مع بواسطة و موازاة مع ذلك، أجرينا تحليلا بواسطة السوائل المحاكاة كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة على المواد الغذائية، الطرق الطيفية والحرارية

كلمات البحث :

البولي إيثيلين تيرفثالات - الهجرة - تفاعل محتوى محتوى - الطرق الطيفية والحرارية - كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة

Résumé :

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est largement utilisé pour le conditionnement des denrées alimentaires. L'évaluation de l'inertie des matières plastiques au contact de denrées alimentaires est régie par la réglementation européenne N°10/2011 qui permet d'assurer la sécurité sanitaire des matériaux. L'objectif de ce travail est d'étudier les échanges éventuels entre le polymère et une solution aromatisée d'arôme d'ananas. L'étude a nécessité la mise en œuvre d'un test de migration qui traduit le contact entre le polymère et le produit alimentaire remplacé par un liquide simulateur de formule moins complexe. Une recherche bibliographique a permis de mettre en évidence les différentes techniques utilisées pour caractériser les phénomènes d'interaction contenu-contenant et l'étude de la migration globale. Ceci a conduit à une série d'expérimentations sur le comportement du polyéthylène téréphtalate avant et après contact avec les liquides simulateurs par des méthodes spectroscopiques (FTIR) et thermiques (DSC). En parallèle, nous avons procédé à une analyse par GC-MS du produit alimentaire.

Mots clés :

PET - migration - interaction contenu contenant - analyse spectroscopique IRTF - analyse thermique DSC - Chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse.

Abstract

Polyethylene terephthalate (PET) is widely used for the manufacture of packaging for food stuff. The chemical safety of plastic materials intended to come into contact with food is strictly regulated by the European regulation No. 10/201, which establishes a positive list of authorized compounds for the production of plastic packaging. The objective of this work is to study the possible exchange between the polymer and aroma of pineapple. The study requires the implementation of a migration test that reflects the contact between the polymer and the food replaced by a less complex formulation called: simulator or simulating liquid.. We detail the different techniques used to characterize the interaction phenomena containing content-as well as the study of global migration, then we proceeded firstly to analyze the behavior of PET before and after contact with fluids simulator by spectroscopic methods (FTIR) and thermal (DSC) and secondly the analysis of liquid food.

Keywords:

PET -migration - interaction content containing - FTIR spectroscopic analysis - thermal analysis DSC -Gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS).