

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie Chimique



Mémoire de Master

Thème :

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

Etudié par :

Amine BALI

Soutenu le 13 juin 2015 devant le jury composé de :

Président :	E-H. BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Examineurs :	T. AHMED-ZAID	Professeur	ENP
	Y. TCHOULAK	Maître assistante A	ENP
Promoteurs :	F. SOUABI	Professeur	ENP
	B. ZMIT	Doctorant-Chercheur	ENP

Juin 2015

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier Dieu Tout Puissant de m'avoir donné la force et la patience pour réaliser et achever ce travail.

Ensuite, mes remerciements vont à mes promoteurs Professeur F. Souahi et Monsieur B. Zmit pour avoir proposé ce travail et m'avoir dirigé. Je tiens à les remercier aussi pour la confiance qu'ils m'ont accordée, leur suivi et leurs précieux conseils. Je leur en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier également Professeur A. Bali, Directeur du Laboratoire Construction et Environnement de l'ENP, de m'avoir ouvert les portes de son laboratoire et d'avoir mis ses équipements à ma disposition.

Je remercie aussi Mr Touazi pour avoir fait les analyses DSC et IRTF qui ont été d'un apport, loin d'être négligeable, à la valeur de ce travail.

Ma reconnaissance envers Madame Mohellebi, Directrice du Département de Génie Chimique à l'ENP, pour avoir mis tous les moyens disponibles à la réalisation de ce travail et pour sa gentillesse.

Mes remerciements aussi à E-H. Benyoussef Professeur à l'ENP pour avoir accepté de présider le jury de soutenance et surtout pour son grand intérêt dans ce travail, ses encouragements et ses conseils avisés sur la modélisation du transfert de matière.

Je tiens à remercier les examinateurs : Madame Y. Tchoulak et Professeur T. Ahmed-Zaid d'avoir pris le temps d'évaluer ce travail. Je remercie aussi Professeur T. Ahmed-Zaid pour sa grande disponibilité, son aide et ses conseils en méthodes physiques d'analyse.

Enfin je remercie l'ensemble du personnel de l'ENP pour leur contribution et leur disponibilité, je citerai : Radia technicienne de laboratoire au département de Génie Chimique, Ali technicien à l'ENP et enfin le responsable de l'annexe de la bibliothèque « ammi Douadi » ainsi que son prédécesseur « ammi Salah » pour leur bonne humeur, leur serviabilité et leurs encouragements, ainsi que l'ensemble des bibliothécaires de l'ENP.

Dédicaces

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

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

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

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

A mes professeurs, Mr Belazzougui et Madame Mimoune de l'EPST Alger qui m'ont fait aimer la chimie et grandement influencer mon choix de spécialité. A mes professeurs de l'ENP tous sans exceptions, Mesdames : Souahi, Mohellebi, Kies, Meziani, Haddoum, Derriche, Tchoulak, Mefti, Cherchari et Messieurs : Benyoussef, Ahmed-Zaid, Chitour, Selatnia et Bouarab qui m'ont transmis leur savoir et m'ont fait évoluer et aimer le Génie Chimique. Je leur serais éternellement reconnaissant.

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

دراسة أثر التعبئة بال « PET » على جودة عصائر الفواكه

ملخص:

عصائر الفواكه جد محببة لجودة ذوقها وأهميتها للصحة البدنية. في هذه السنين الأخيرة، ازداد الاستهلاك وأسعار الإنتاج مما أدى بالصناعيين إلى تغليب العصائر في قارورات PET لانخفاض سعرها ولأنها أصلح. لكن هذا التغليب البلاستيكي متهم بأنه يفسد المادة المحتواة فيه، لهذا بدت قوانين و مقاييس من أجل مراقبة صارمة ودقيقة لهذه العبوة. عملنا هذا يهدف إلى دراسة ظاهرة الهجرة الكلية في عصير البرتقال المستهلك في الجزائر. عدة تجارب جهزت وهدفت إلى: دراسة خصائص العصير والPET، تقييم الهجرة الكلية ودراسة تطور انتقال مكونات البلاستيك نحو المادة المحتواة خلال الزمن. النتائج المتحصل عليها تثبت أن العبوة موافقة للقوانين و الشروط الموجودة. من أجل وقاية صحة المستهلكين، تم إبداع نموذج رياضي أساسي يهدف إلى متابعة الهجرة الكلية خلال الزمن من دون الخضوع إلى التجربة، هذا ما يؤدي إلى اقتصاد في الوقت والمال.

كلمات مفتاحية : PET - عصير البرتقال - الهجرة - نمذجة

Etude de l'influence de l'emballage en PET sur la qualité des jus

Résumé :

Les jus de fruits sont très appréciés de par leurs qualités organoleptiques et leur importance pour la santé. Ces dernières années, La consommation ainsi que les coûts de production de jus ont augmenté, ce qui a contraint les industriels à conditionner ce produit dans des bouteilles en polyéthylène téréphtalate, PET, car moins cher et plus pratique. Cependant, cet emballage plastique est contesté pour sa neutralité vis-à-vis de son contenu. Ainsi, des normes et des réglementations ont vu le jour pour un contrôle strict et rigoureux de ce contenant.

Notre contribution consiste à étudier le phénomène de migration globale dans le cas du jus d'orange consommé en Algérie. Plusieurs étapes expérimentales ont été menées en parallèle et ont concerné : La caractérisation du jus et de l'emballage PET, les tests de migration globale et l'étude cinétique de ce transfert de constituants du contenant vers le contenu. Les résultats obtenus ont montré un emballage conforme aux exigences réglementaires en vigueur.

Dans un souci de prévention de santé du consommateur, une modélisation mathématique fondamentale a été développée en vue de suivre la cinétique de migration sans passer par l'expérience, permettant ainsi un gain de temps et d'argent.

Mots clés : PET – Jus d'orange – Migration – Modélisation

Study of the PET packing influence on the juice quality

Abstract :

The fruit juices are really appreciated for their organoleptic qualities and their importance for health. In the last years, the consumption and juice production costs have increased, which forced manufacturers to pack this product into polyethylene terephtalate, PET, because it's cheap and more practical. However, this plastic packing is contested for its inertia to the product. Thus, standards and regulations were established for strict and rigorous control of this container.

Our contribution consists to study the overall migration phenomenon in the case of orange juice consumed in Algeria. Lots of experiments were carried out at the same time and involved: The characterization of the juice and the PET packing, the overall migration tests and the kinetic study of the migrant transfer from the container to the contained product. The results have shown a faithful packing according to regulations criteria.

In the matter of health consumer prevention, a fundamental mathematical modeling was developed in order to follow the kinetic migration without passing by experiment, allowing an economy of time and money.

Key words: PET – Orange juice – Migration – Modeling

SOMMAIRE :

<u>LISTES DES FIGURES</u>	<u>II</u>
---------------------------------	-----------

<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	<u>III</u>
---------------------------------	------------

<u>LISTE DES ABREVIATIONS</u>	<u>III</u>
-------------------------------------	------------

<u>INTRODCUTION GENERALE</u>	<u>1</u>
------------------------------------	----------

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1 DEFINITIONS	3
1.1.1 LE PET	3
1.1.2 LES JUS DE FRUITS	3
1.1.3 LA PULPE (OU PUREE) DE FRUIT	4
1.2 PROCEDE DE FABRICATION DES JUS DE FRUITS	4
1.2.1 PREPARATION DES FRUITS	4
1.2.2 TRANSFORMATION DES FRUITS	5
1.2.3 TRAITEMENT DU JUS	6
1.2.4 CONDITIONNEMENT.....	6
1.3 PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERE	7
1.4 REGLEMENTATION	11
1.5 CONCLUSION	14

Chapitre 2 : Etude expérimentale et modélisation

2.1 CARACTERISTIQUES DU JUS D'ORANGE	16
2.2 CARACTERISATION DU PET	17
2.2.1 DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR MOYENNE DES BOUTEILLES	17
2.2.2 LA SPECTROMETRIE IRTF	18
2.2.3 LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE.....	21
2.3 ÉTUDE DE LA MIGRATION GLOBALE	25
2.3.1 TEST DE MIGRATION GLOBALE.....	25
2.3.2 CINÉTIQUE DE MIGRATION GLOBALE	26
2.4 CONCLUSION	34

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	<u>35</u>
----------------------------------	-----------

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	<u>37</u>
----------------------------	-----------

<u>ANNEXE</u>	<u>39</u>
---------------------	-----------

LISTES DES FIGURES

FIGURE 1.2-1 : IMAGE D'UN EXTRACTEUR DE JUS D'AGRUME <i>FMC TECHNOLOGY</i> (JBT FOODTECH)	5
FIGURE 1.2-2 : IMAGES MONTRANT LA SEPARATION DU JUS ET DE L'ECORCE DANS L'EXTRACTEUR <i>FMC TECHNOLOGY</i> (E.LOZANO, 2006)	6
FIGURE 1.2-3 : SCHEMA GLOBAL DE TRANSFORMATION DES FRUITS (FEMAG INDUSTRIES)	7
FIGURE 1.3-1 : SCHEMA SIMPLE DU PHENOMENE DE DIFFUSION ETUDIE	9
FIGURE 1.4-1 : SYMBOLE TRADUISANT LA MENTION « CONVIENT POUR ALIMENTS » (COMMISSION EUROPEENNE, 2004)	12
FIGURE 2.1-1 : SCHEMA DE L'ESSAI DE VIEILLISSEMENT PHOTO-THERMIQUE ACCELERE	16
FIGURE 2.2-1 : DISTRIBUTION DE L'EPaisseur DE LA PETITE BOUTEILLE	18
FIGURE 2.2-2 : DISTRIBUTION DE L'EPaisseur DANS LA GRANDE BOUTEILLE	18
FIGURE 2.2-3 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN SPECTROMETRE IRTF (HAJJI & S.ZAYDOUN, 2009)	19
FIGURE 2.2-4 : SPECTRE INFRAROUGE DU PET ISSU DE LA PETITE BOUTEILLE DE JUS AVANT CONTACT AVEC L'ALIMENT	19
FIGURE 2.2-5 : SPECTRE INFRAROUGE DU PET ISSU DE LA PETITE BOUTEILLE DE JUS AVANT CONTACT AVEC L'ALIMENT	20
FIGURE 2.2-6 : MOLECULE DU PET	20
FIGURE 2.2-7 : COMPARAISON DES SPECTRES IR DE LA GRANDE BOUTEILLE AVANT ET APRES VIEILLISSEMENT ..	21
FIGURE 2.2-8 : COURBE DSC DE LA PETITE BOUTEILLE AVANT VIEILLISSEMENT PHOTO-THERMIQUE	23
FIGURE 2.2-9 : COURBE DSC DE LA GRANDE BOUTEILLE AVANT VIEILLISSEMENT PHOTO-THERMIQUE	23
FIGURE 2.2-10 : COURBES DSC POUR LA GRANDE BOUTEILLE APRES VIEILLISSEMENT PHOTO-THERMIQUE.....	24
FIGURE 2.3-1 : MODELISATION DE LA MIGRATION GLOBALE POUR LA GRANDE BOUTEILLE.....	28
FIGURE 2.3-2 : MODELISATION DE LA MIGRATION GLOBALE POUR LA PETITE BOUTEILLE	28
FIGURE 2.3-3 : MODELISATION DE LA MIGRATION GLOBALE POUR LA GRANDE BOUTEILLE PAR L'APPROXIMATION DES TEMPS COURTS	29
FIGURE 2.3-4 : MODELISATION DE LA MIGRATION GLOBALE POUR LA PETITE BOUTEILLE PAR L'APPROXIMATION DES TEMPS COURTS	30
FIGURE 2.3-5 : PROFIL DE CONCENTRATION DES MIGRANTS DANS LA PHASE SOLIDE ET LIQUIDE (GRANDE BOUTEILLE).....	33
FIGURE 2.3-6 : PROFIL DE CONCENTRATION DES MIGRANTS DANS LA PHASE SOLIDE ET LIQUIDE (PETITE BOUTEILLE).....	33

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1-1: POURCENTAGE DE JUS OU PULPE DANS LES 3 BOISSONS FRUITEES	4
TABLEAU 1.4-1 : EXTRAIT DE LA LISTE DES SUBSTANCES AUTORISEES A ENTRER DANS LA COMPOSITION D'UN EMBALLAGE ALIMENTAIRE ET LEUR RESTRICTION (COMMISSION EUROPEENNE, 2002).....	12
TABLEAU 1.4-2 : MILIEU SIMULANT ET ALIMENT SIMULE SELON LE REGLEMENT N° 10/2011	13
TABLEAU 2.1-1 : CARACTERISTIQUES DU JUS D'ORANGE AVANT ET APRES EXPOSITION AUX UVA	16
TABLEAU 2.2-1 : EPAISSEUR MOYENNE ET ECART TYPE.....	18
TABLEAU 2.2-2 : RESULTATS DE L'ANALYSE DSC	24
TABLEAU 2.3-1 : RESULTATS DE LA MIGRATION GLOBALE	26
TABLEAU 2.3-2: CINETIQUE DE MIGRATION GLOBALE POUR LA PETITE BOUTEILLE	27
TABLEAU 2.3-3 : CINETIQUE DE MIGRATION GLOBALE POUR LA GRANDE BOUTEILLE.....	27
TABLEAU 2.3-4: DONNEES DE CALCUL POUR EXDIF.....	27
TABLEAU 2.3-5: COEFFICIENTS DE DIFFUSION CALCULES PAR EXDIF.....	29
TABLEAU 2.3-6: COEFFICIENTS DE DIFFUSION CALCULES PAR EXDIF PAR L'APPROXIMATION DES TEMPS COURTS	30
TABLEAU 2.3-7 : DONNEES DE CALCUL POUR L'ALGORITHME	32
TABLEAU 2.3-8: RESULTATS DE L'ALGORITHME.....	32

LISTE DES ABREVIATIONS

A	Surface d'échange
C₀	Quantité maximum extractible des migrants dans le solide
CACQE	Centre Algérien du Contrôle de la Qualité et de l'Emballage
CE	Commission européenne
C_F	Masse du migrant dans l'aliment rapportée au volume de l'aliment
C_{F,0}	Concentration massique des migrants dans l'aliment à l'instant initial
C_L	Concentration des migrants dans les liquides
C_P	Masse du migrant dans le polymère rapportée au volume du polymère.
C_{P,0}	Concentration massique des migrants dans le polymère à l'instant initial
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
C_s	Concentration des migrants dans le solide
D	Coefficient de diffusion
D₀	Facteur pré-exponentiel
D_p	Coefficient de diffusion dans le polymère
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
e	Epaisseur du PET
e_{GB}	Epaisseur du PET de la grande bouteille
e_{PB}	Epaisseur du PET de la petite bouteille
E_a	Energie d'activation
e_{moy}	Epaisseur moyenne
EU	Union européenne
GB	Grande bouteille
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
h	Heures
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
J	Flux de diffusion moléculaire des migrants
j	Jours
k	Coefficient de transfert de matière global
K_{P,F}	Coefficient de partage
l	Demi-épaisseur du morceau de plastique
LMG	Limite de Migration Globale
LMS	Limite de Migration Spécifique
m	Masse des migrants dans le plastique
M	Masse totale du système liquide-solide
m_∞	Masse des migrants à l'équilibre
m_a	Masse du résidu issu du test de migration globale avec immersion du PET, en g.
m_b	Masse du résidu issu du simulant à blanc exposé aux mêmes conditions que celles du test donnant une masse m _a de résidu
m_{F,∞}	Masse des migrants dans l'aliment à l'équilibre

$m_{F,t}$	Masse des migrants dans l'aliment à l'instant t
MG	Migration globale
min	Minutes
m_L	Masse du liquide
m_S	Masse du solide
m_t	Masse des migrants à un temps t
NIAS	Non intentionally added substances
PB	Petite bouteille
PET	Polyéthéréphtalate
q_n	Racines positives de l'équation trigonométrique $\tan q_n = \alpha \cdot q_n$
S	Surface du PET immergé dans le simulant, censée être en contact avec la boisson
t	Temps de contact contenant-contenu
T	Température
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_g	Température dce transition vitreuse
UV	Ultraviolet
V_F	Volume de l'aliment
V_p	Volume du polymère
$\Delta^{\circ}H_f$	Enthalpie de fusion idéale du PET
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ΔH_f	Enthalpie de fusion
σ^*	Estimateur de l'écart type

Introduction générale

Le contrôle qualité des aliments est un sujet qui préoccupe de plus en plus les consommateurs. Avec la grande diversité des produits, la quantité importante de nourriture mise sur le marché et l'apparition de scandales alimentaires, les individus ainsi que les gouvernements sont devenus méfiants vis-à-vis de ces produits, notamment sur leur conditionnement. Des lois et des normes nationales et internationales ont vu le jour dans le but de protéger les consommateurs de tout risque sanitaire lié à la consommation de ces denrées alimentaires.

Le type d'emballage est pointé du doigt comme étant un facteur majeur influant sur la qualité des aliments, notamment le PET utilisé dans la conservation des boissons. Concernant les jus de fruits, l'utilisation du PET comme emballage est récente. Actuellement, à l'échelle mondiale, environ 24% du PET destiné à l'emballage alimentaire sert au conditionnement des jus, car il a été démontré qu'il est inerte et ne dégrade pas l'arôme et les vitamines. Le PET en lui-même ne réagit pas avec l'aliment, c'est plutôt les différents additifs et autres composés ajoutés involontairement (NIAS) lors de la synthèse qui ont un effet dégradant sur les boissons à partir d'une certaine limite de concentration imposée par les normes.

De plus, dans le cas des jus, la contamination peut être due aussi à :

- un mauvais conditionnement du fruit qui peut conduire à son pourrissement
- un mauvais lavage des fruits issus de cultures où l'utilisation de pesticides et engrais chimiques est fréquente
- les conditions de stockage du produit fini peu strictes et négligées des industriels et distributeurs

De plus, la consommation de ces produits peut conduire à des problèmes de santé publique.

L'objectif de ce travail est d'étudier un phénomène particulier de l'interaction contenu-contenant qui est la migration. Les expériences réalisées sont simples mais très importantes, elles permettent d'évaluer la conformité (ou la non toxicité) du PET vis-à-vis du jus de fruit (jus d'orange dans la présente étude) selon les normes européennes et enfin tirer des conclusions intéressantes quant aux mesures à prendre pour un meilleur conditionnement et une meilleure conservation du jus et des aliments en général.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse générale de notre étude bibliographique ayant servi de base à ce travail. Nous avons abordé certaines définitions relatives au PET, au jus de fruits et les procédés de fabrications et de traitement ; nous avons aussi consacré un paragraphe relatif aux phénomènes de transfert de matière qui ont lieu et les équations qui les régissent. Nous terminons par un paragraphe relatif à la réglementation en vigueur à l'échelle nationale et en Europe concernant les interactions contenu-contenant.

1.1 Définitions

1.1.1 Le PET

Le PET est un polymère de la famille des thermoplastes très répandu dans l'industrie agroalimentaire, il est utilisé comme emballage alimentaire pour les boissons et les aliments solides pour son faible coût, sa souplesse, sa transparence et son inertie.

Il existe trois grandes voies de synthèse du PET (Bach Campa, 2011):

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

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

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

Ce sont ces adjuvants qui sont les espèces migrantes du PET vers l'aliment et responsables de la contamination de ce dernier.

Après synthèse, le polymère doit être mis en forme. Plusieurs procédés industriels existent et varient selon la forme que l'on veut donner au plastique. Ils ont pour point commun de tous utiliser l'effet de la pression et de la température (Combette & Ernoult, 2005):

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

1.1.2 Les jus de fruits

Le jus de fruits est le liquide non fermenté, mais fermentescible, tiré de la partie comestible de fruits sains, parvenus au degré de maturation approprié et frais ou de fruits conservés dans de saines conditions par des moyens adaptés et/ou par des traitements de surface post-récolte

appliqués conformément aux dispositions pertinentes de la Commission du Codex Alimentarius. Le jus est obtenu par des procédés adaptés qui conservent les caractéristiques physiques, chimiques, organoleptiques et nutritionnelles essentielles des jus du fruit dont il provient. (Codex Alimentarius, 2005)

Les boissons couramment appelés « jus de fruits » sont en réalité divisés en 3 catégories : les nectars, les boissons aux jus de fruits et les boissons fruitées (Espiard, 2002). Les ingrédients essentiels de ces boissons sont:

- Jus ou pulpe de fruit dont le pourcentage diffère selon la boisson
- Eau potable
- Saccharose
- Acide ascorbique (300 mg/L au maximum)
- Arômes de fruits, dans le cas des boissons fruitées

Tableau 1.1-1: Pourcentage de jus ou pulpe dans les 3 boissons fruitées

Boisson	Pourcentage de jus ou pulpe
Nectar	50%
Boisson aux jus de fruits	20 à 60%
Boissons fruitées	Moins de 10%

Ajoutons à ces trois, les boissons gazéifiées tel que :

Les sodas : qui sont des boissons fruitées fabriquées à partir d'eau potable gazéifiée, du saccharose, essences naturelles, matières sapides, gélifiants naturels (pectines, gommes...), des acides (acide citrique, ascorbique, phosphorique...) et des colorants alimentaires naturels ou synthétiques. (Espiard, 2002)

Les limonades : sont des boissons, sans alcool, limpides, gazéifiées, sucrées et dont le parfum dominant est le citron. (Espiard, 2002)

1.1.3 La pulpe (ou purée) de fruit

La purée de fruits destinée à la production de jus et de nectars de fruits est le produit non fermenté, mais fermentescible, obtenu par des procédés appropriés, par exemple en passant au tamis ou en broyant la partie comestible du fruit entier ou pelé sans en prélever le jus. Le fruit doit être sain, parvenu à un degré de maturation approprié et frais ou bien conservé par des moyens physiques ou par un ou plusieurs des traitements appliqués conformément aux dispositions pertinentes de la Commission du Codex Alimentarius (Codex Alimentarius, 2005).

1.2 Procédé de fabrication des jus de fruits

1.2.1 Préparation des fruits

- **Triage/parage :** pour l'élimination des fruits pourris et les corps étrangers

- **Lavage** : pour l'élimination des poussières, des déjections d'oiseaux, des résidus de pesticides...etc. Cela se fait dans une cuve d'eau agitée assurée par barbotage d'air comprimé.
- **Séchage** : il se fait par ventilation d'air chaud, pour l'élimination de l'eau.
- **Calibrage** : c'est un tri électronique qui permet la sélection dimensionnelle, pondérale et colorimétrique (pour les fruits tâchés) des fruits. (Espiard, 2002)

1.2.2 Transformation des fruits

Après la phase de préparation, les fruits sont envoyés dans des extracteurs pour y extraire le jus et la pulpe. Il existe plusieurs types d'extracteur selon le fruit utilisé. (Espiard, 2002)

Pour les agrumes en général, l'extracteur utilisé pour 75 % de la production mondiale de jus est l'extracteur d'agrumes de l'entreprise *FMC technology* (E.Lozano, 2006), le principe de fonctionnement est comme suit et illustré par la figure ci-dessous (JBT FoodTech; E.Lozano, 2006; D. Cross, 1987) :

- 1) Les deux hémisphères métalliques se rejoignent comme deux mains, leur rôle est de comprimer le fruit et d'éviter le débordement du jus
- 2) Une lame circulaire se trouvant à la base de chaque hémisphère va percer l'agrumes
- 3) Les deux hémisphères se rapprochent ce qui comprime l'agrumes, le jus et l'écorce sont séparés
- 4) Le jus passe par la passoire située en dessous de l'hémisphère bas puis vers le réservoir de récupération

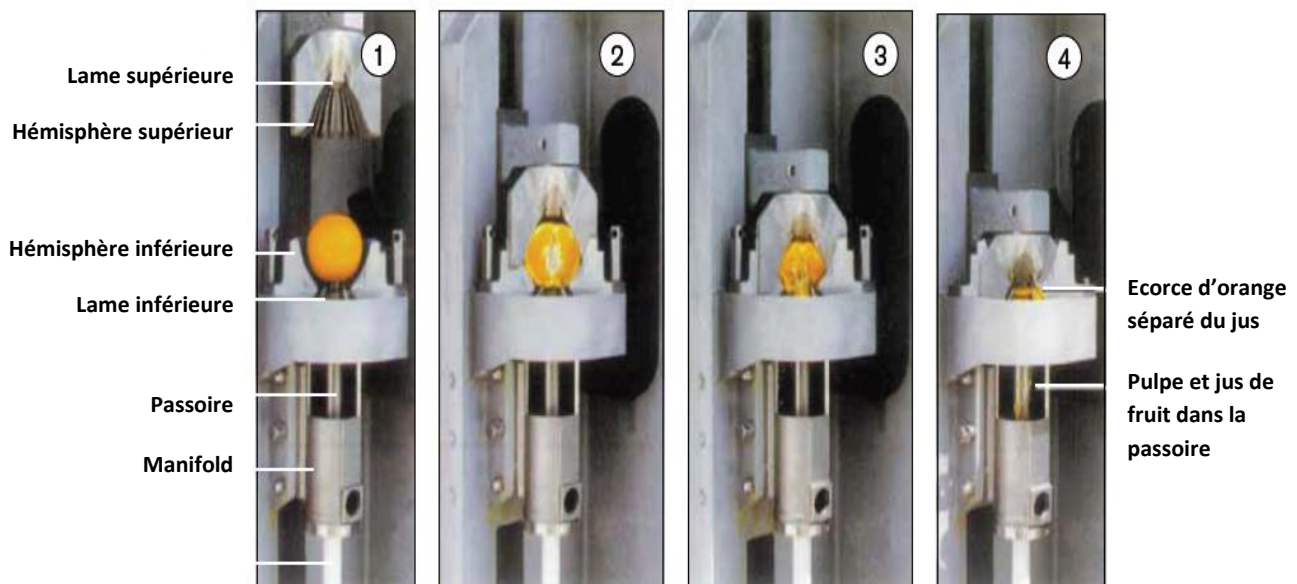


Figure 1.2-1 : Image d'un extracteur de jus d'agrumes *FMC technology* (JBT FoodTech)

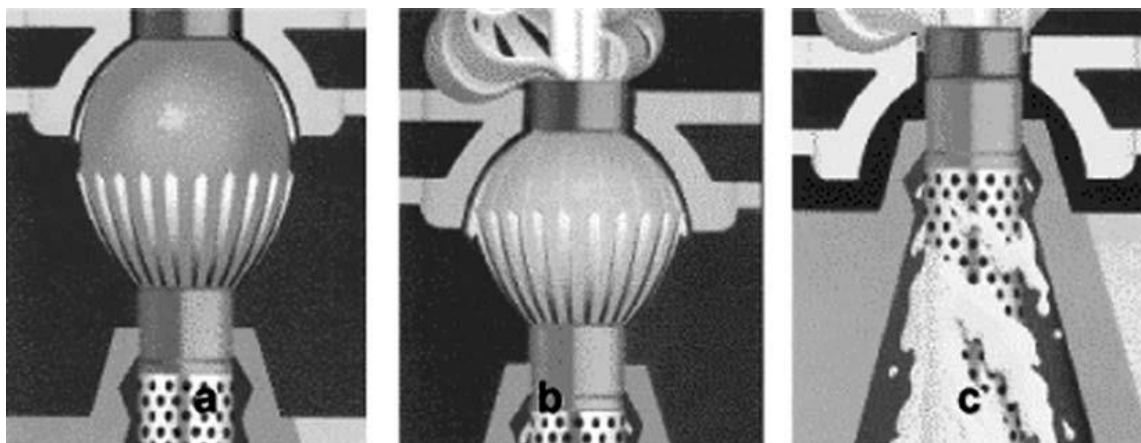


Figure 1.2-2 : Images montrant la séparation du jus et de l'écorce dans l'extracteur *FMC technology* (E.Lozano, 2006)

1.2.3 Traitement du jus

Après extraction, le jus brut obtenu est trouble, il est nécessaire de le traiter et le stabiliser (Association pour la Promotion Industrie Agriculture, 1971; Espiard, 2002) par:

- **Centrifugation** : pour l'élimination mécanique des bourbes et autres particules solides indésirables
- **La clarification** : elle consiste en un traitement chimique ou enzymatique pour donner au jus la transparence désirée par le consommateur et cela en précipitant des pectines, des tanins et des protéines.
- **Concentration** : Cette étape consiste à concentrer le jus en éliminant l'eau pour porter la valeur Brix à un niveau supérieur de 50% au moins à la valeur Brix établie pour le jus reconstitué du même fruit (Codex Alimentarius, 2005).
- **La pasteurisation** : Elle s'effectue sous l'action de la chaleur, la température du jus est élevée aux alentours de 90°C pour détruire les micro-organismes et ainsi inhiber la dégradation du produit.

1.2.4 Conditionnement

C'est la mise en bouteille du jus, il existe diverses façons de faire (Association pour la Promotion Industrie Agriculture, 1971):

- **Remplissage à chaud** : c'est l'étape qui vient directement après la pasteurisation, la température du jus est baissée entre 55°C et 70 °C et est introduit ainsi dans la bouteille.
- **Remplissage à froid** : Après pasteurisation, le jus est refroidi entre 0°C et 5°C (Castberg, Osmundsen, & Solberg, 1999) puis introduit la bouteille qui est fermée hermétiquement et stérilisée.

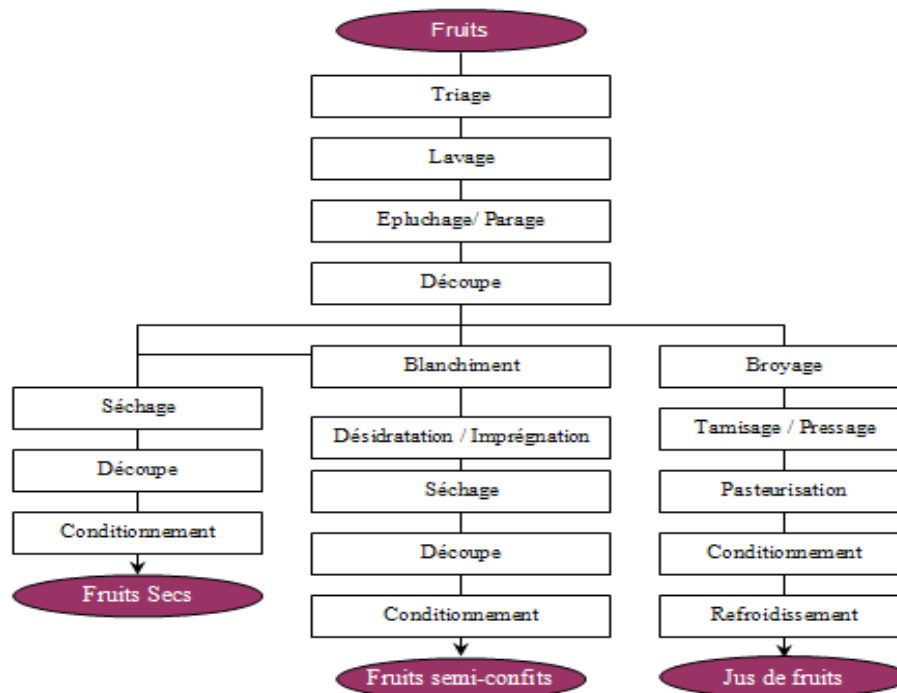


Figure 1.2-3 : Schéma global de transformation des fruits (Femag industries)

1.3 Phénomènes de transfert de matière

De la mise en bouteille jusqu'à la consommation, diverses interactions ont lieu entre le jus et son emballage :

- **La Perméation** : c'est le transfert de matière des gaz de l'atmosphère vers l'intérieur de l'emballage notamment l'oxygène vers l'aliment et le dioxyde de carbone vers l'emballage. Ce phénomène favorise la prolifération de bactéries dans l'aliment et peut induire aussi à une perte d'arôme et la contamination du produit. Pour éviter ce processus, il faut que le polymère ait une bonne propriété barrière (BACH CAMPA, 2011).
- **La sorption** : c'est le transfert de matière de certains constituants de l'aliment vers l'emballage plastique et leur pénétration dans le polymère. Ce processus peut induire une perte d'arôme de l'aliment et une modification structurale du polymère qui peut influencer sur ces propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales (vieillessement du polymère). (BACH CAMPA, 2011)
- **La migration** : C'est le phénomène de transfert de matière des constituants de l'emballage plastique vers l'aliment. Ce phénomène peut induire une modification de la composition de l'aliment et la diffusion de composés chimiques qui peuvent avoir un effet nocif sur la santé, ce phénomène constitue donc un problème de sécurité alimentaire. (BACH CAMPA, 2011)

Ces trois phénomènes sont régis par les deux lois de Fick et l'équilibre thermodynamique à l'interface de deux phases :

➤ 1^{ère} loi de Fick :

$$J = -D \nabla C \quad (1.1)$$

➤ 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (1.2)$$

J : densité de flux de matière

D : coefficient de diffusion du migrant dans le milieu considéré

C : concentration du migrant dans le milieu considéré

➤ Loi de l'équilibre interfacial :

$$K_{P,F} = \frac{C_P}{C_F} \quad (1.3)$$

$K_{P,F}$: coefficient de partage

C_F : concentration massique du migrant dans l'aliment rapportée au volume de l'aliment.

C_P : concentration massique du migrant dans le polymère rapportée au volume du polymère.

Dans notre étude, le transfert de matière se fait entre l'emballage et le jus de fruit. Les hypothèses suivantes sont émises :

- 1) A $t=0$, la concentration C_{P0} du migrant est homogène dans la matrice de polymère
- 2) Le transfert de matière dans la phase liquide est très grand comparé au transfert de matière dans le polymère. On considère donc que la concentration dans le liquide ne dépend que du temps et non pas de la distance par rapport à l'interface polymère-jus, c'est-à-dire on néglige la résistance au transfert dans la phase liquide.
- 3) L'interaction entre l'emballage et l'aliment est négligeable (gonflage et absorption).
- 4) La quantité totale de migrant dans le polymère et l'aliment est supposée constante durant la migration.

$$m_{P,0} = m_{P,t} + m_{F,t} = m_{P,\infty} + m_{F,\infty} \quad (1.4)$$

$$V_P C_{P,0} = V_P C_{P,t} + V_P C_{F,t} = V_P C_{P,\infty} + V_P C_{F,\infty} \quad (1.5)$$

$m_{P,0}$: masse du migrant initialement présente dans le plastique

$m_{P,t}$: masse du migrant dans le plastique à un instant t

$m_{F,t}$: masse du migrant dans l'aliment à un instant t

$m_{P,\infty}$: masse du migrant dans le polymère à l'équilibre

$m_{F,\infty}$: masse du migrant dans l'aliment à l'équilibre

V_P : volume du polymère

V_F : volume de l'aliment

$C_{P,0}$: concentration massique initiale du migrant dans le polymère

$C_{F,t}$: concentration massique du migrant dans l'aliment à l'instant t

$C_{P,t}$: concentration massique du migrant dans le polymère à l'instant t

$C_{F,\infty}$: concentration massique du migrant dans l'aliment à l'équilibre

$C_{P,\infty}$: concentration massique du migrant dans le polymère à l'équilibre

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

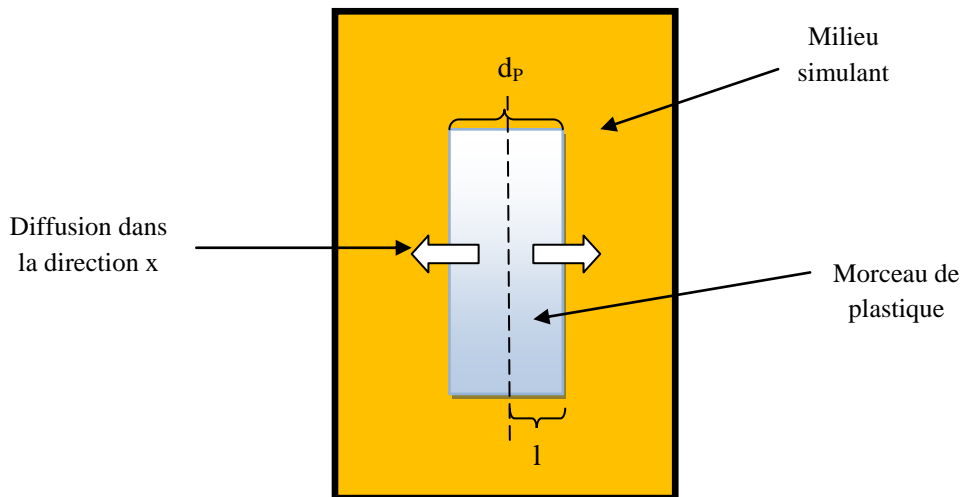


Figure 1.3-1 : Schéma simple du phénomène de diffusion étudié

En tenant compte des :

➤ Conditions initiales :

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

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

➤ Conditions aux limites :

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

La résolution de l'équation de Fick d'après (Crank, 1975) donne :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-q_n^2 \theta) \quad (1.6)$$

Tel que :

$$\alpha = \frac{1}{K_{P,F}} \frac{V_F}{V_P} \quad (1.7)$$

$$\theta = \frac{D_p t}{l^2} \quad (1.8)$$

D_p : coefficient de diffusion dans le polymère

d_p : épaisseur du polymère

l : demi épaisseur du polymère ($l = d_p/2$)

t : le temps

V_F et V_p volumes de l'aliment et du polymère respectivement.

A : surface d'échange

q_n sont des racines positives de l'équation trigonométrique :

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (1.9)$$

En remplaçant les équations (1.3) et (1.7) dans (1.5) :

$$\frac{m_{F,\infty}}{m_{P,0}} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \quad (1.10)$$

Dans le cas où le volume de l'aliment est beaucoup plus grand que le volume du polymère (au moins 20 fois plus) α tend vers l'infini, ce qui implique :

$$m_{F,\infty} = m_{P,0} \quad (1.11)$$

Et l'équation (1.6) devient :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp(-q_n^2 \theta) \quad (1.12)$$

Avec :

$$q_n = (2n - 1)\pi/2 \quad (1.13)$$

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

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} \leq 0.5$$

$$K_{P,F} \leq 1$$

Elle a pour expression :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = \frac{2}{l\sqrt{\pi}} (D_P t)^{1/2} \quad (1.14)$$

1.4 Réglementation

L'avènement de ces nouveaux emballages alimentaires que sont les plastiques a été suivi par l'élaboration de nombreuses lois, normes et directives nationales et internationales sur le contact aliment-emballage dans le but de protéger les consommateurs.

En Europe de nombreux règlements ont été créés par la communauté économique européenne tel que la DIRECTIVE 2002/72/CE DE LA COMMISSION du 6 août 2002 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, elle définit les critères qu'un emballage en contact alimentaire doit répondre en terme d'inertie tel que :

- Les différentes substances et additifs pouvant entrer dans la composition d'un emballage alimentaire
- la limite de migration globale (LMG) qui ne doit pas excéder les 10 mg par dm² de plastique ou 60 mg par kg de denrée alimentaire
- la limite de migration spécifique (LMS) pour chaque composé listé
- la quantité maximale permise de substance dans le matériau ou objet fini (QM)
- les procédures d'évaluation et de contrôle avant la mise sur le marché.

Tableau 1.4-1 : Extrait de la liste des substances autorisées à entrer dans la composition d'un emballage alimentaire et leur restriction (**Commission européenne, 2002**)

N° Ref.	N° CAS	Dénomination	Restrictions et/ou spécifications
15700	005124-30-1	4,4'-Diisocyanate de dicyclohexylméthane	QM (T) = 1 mg/kg (exprimé en NCO)
15760	000111-46-6	Diéthylène glycol	LMS (T) = 30 mg/kg
15790	000111-40-0	Diéthylènetriamine	LMS = 5 mg/kg
15820	000345-92-6	4,4'-Difluorobenzophénone	LMS = 0.05 mg/kg
15880	000120-80-9	1,2-Dihydroxybenzène	LMS = 6 mg/kg
15910	000108-46-3	1,3-Dihydroxybenzène	LMS = 2.4 mg/kg
15940	000123-31-9	1,4-Dihydroxybenzène	LMS = 0.6 mg/kg
15970	000611-99-4	4,4'-Dihydroxybenzophénone	LMS (T) = 6 mg/kg
16000	000092-88-6	4,4'-Dihydroxyphényle	LMS = 6 mg/kg
16090	000080-09-1	4,4'-Dihydroxydiphénylsulfone	LMS = 0.05 mg/kg
16150	000108-01-0	Diméthylaminoéthanol	LMS = 18 mg/kg
16240	000091-97-4	4,4'-Diisocyanate de 3,3'-diméthylbiphényle	QM (T) = 1 mg/kg (exprimé en NCO)

Un autre règlement existe, c'est le RÈGLEMENT (CE) No 1935/2004 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 octobre 2004 abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE, concernant aussi les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, est une mise à jour de la directive 2002/72/CE, elle définit en plus l'étiquetage des matériaux et objets destinés à être en contact des aliments avec la mention « convient pour aliments » ainsi que toute information relative à la traçabilité du produit.



Figure 1.4-1: Symbole traduisant la mention « convient pour aliments » (**Commission européenne, 2004**)

Le RÈGLEMENT (UE) No 10/2011 DE LA COMMISSION du 14 janvier 2011 abrogeant Les directives 80/766/CEE, 81/432/CEE et 2002/72/CE, toujours dans la même thématique, est une actualisation des règlements précédents avec l'élaboration d'une nouvelle liste de composés positifs, en y ajoutant ainsi les composés ajoutés involontairement lors de la synthèse de l'emballage plastique issus notamment de réactions parasites, et une modification des simulants utilisés pour les tests de migration par rapport aux directives antérieurs 82/711/CEE et 85/572/CEE :

Tableau 1.4-2 : Milieu simulant et aliment simulé selon le règlement N° 10/2011

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

Dans notre étude, le simulant utilisé pour les expériences de migration est le simulant B car le jus d'orange est une solution acide à PH<4.5.

En Algérie, la réglementation concernant le contact emballage-aliment est quasi inexistante, les textes actuels concernent essentiellement l'étiquetage des produits tel que :

- l'arrêté du 26 juillet 2000 relatifs aux spécifications des eaux préemballées et aux modalités de leur présentation.
- le Décret exécutif n° 04-210 du 28 juillet 2004 définissant les modalités de détermination des caractéristiques techniques des emballages destinés à contenir directement des produits alimentaires ou des objets destinés à être manipulés par les enfants.

La loi N° 89-2 du 07 février 1989 portant sur les règles générales de protection du consommateur qui traite d'une manière générale des mesures administratives et préventives concernant la conformité des produits alimentaires et de leurs emballages ainsi que les différentes dispositions pénales pour tout abus ou transgression de la présente loi.

Un dernier décret existe et il s'agit du Décret exécutif n° 89-147 du 8 août 1989, modifié par le décret exécutif N° 03-318 du 30 septembre 2003, portant sur la création, l'organisation et le fonctionnement du Centre Algérien du Contrôle de la Qualité et de l'Emballage (C.A.C.Q.E.), dont le but est d'élaborer des normes et des règles relatives aux emballages notamment les emballages alimentaires, mais à l'heure actuelle leur axe de recherche est essentiellement tourné vers l'étiquetage et la traçabilité des produits, rien n'est fait en ce qui concerne les interactions contenu-contenant.

1.5 Conclusion

En plus d'expliquer le procédé de fabrication du jus d'orange, l'étude bibliographique avait pour but essentiel de mettre en évidence les différentes équations décrivant le phénomène de migration et qui seront utilisés dans la suite de ce travail. Elle a permis aussi de faire une petite synthèse des différents règlements européens relatifs à l'interaction contenu-contenant et surtout de montrer qu'à l'heure actuelle, il n'y a pas de réglementation de ce type en Algérie malgré l'existence d'un centre spécialement dédié aux emballages.

Chapitre 2 : Etude expérimentale et modélisation

Dans ce chapitre, nous parlons des différentes expériences réalisées dans le but d'étudier le phénomène de migration en fonction de divers paramètres : la température, l'épaisseur du plastique (petite et grande bouteille) et le temps de contact. Nous parlons aussi de l'effet du vieillissement photo-thermique, équivalent à une durée de stockage de 6 mois en condition ambiante, sur certaines propriétés du jus d'orange et des différentes analyses réalisées afin de montrer l'impact sur la structure et la composition chimique du polymère.

2.1 Caractéristiques du jus d'orange

Le jus d'orange de cette étude est un produit local, acheté dans une bouteille de 2 L, fabriqué et mis en vente depuis 5 mois. Nous lui faisons subir un vieillissement accéléré sous les conditions suivantes : 3 jours à 65°C et une exposition UVA de l'ordre de 50 W/m² pendant 1h au lieu de 9h comme préconisé dans des travaux antérieurs (Bach Campa, 2011) car au moment de réaliser l'expérience, le jus dont la durée de validité est de 6 mois, était à un mois de sa date de péremption et nous avons estimé qu'une heure d'exposition aux UV équivaut à un stockage d'un mois aux conditions ambiantes.

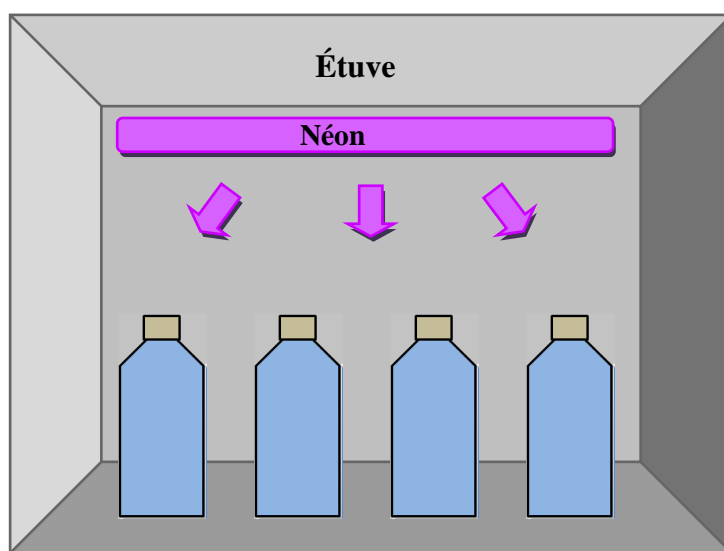


Figure 2.1-1 : Schéma de l'essai de vieillissement photo-thermique accéléré

Tableau 2.1-1 : Caractéristiques du jus d'orange avant et après exposition aux UVA

	pH	Conductivité (ms/cm)	Colorimétrie (% transmittance)
Avant vieillissement	2.93	1.5	5%
Après vieillissement	3.33	2.25	7.5%

La variation de ces paramètres est due à la photo-dégradation à la fois des composés du jus d'orange et du polymère :

- **Le pH :** après vieillissement il y a eu augmentation du pH, nous expliquons cela essentiellement par la dégradation des vitamines qui ont un caractère acide notamment la vitamine C (acide ascorbique), présente en grande proportion dans le jus d'orange et qui est sensible aux rayons UV.
- **Conductivité :** l'augmentation de la conductivité serait due à la formation d'ions issus de la dégradation photochimiques de certains composés du jus d'orange et du relargage de certains composés du PET solubilisé dans le jus.
- **Colorimétrie :** Après vieillissement le jus devient plus clair dû à la dégradation des caroténoïdes tel que le colorant β -carotène, molécule responsable de la couleur jaune/orange du jus, sous l'action des rayons UV (Cvetkovic & Markovic, 2008)

2.2 Caractérisation du PET

L'objectif de la caractérisation du PET est de déterminer sa structure microscopique et sa composition chimique avant contact avec l'aliment et après contact et vieillissement photo-thermique, car celle-ci influe sur le transfert de matière. Pour la caractérisation, deux techniques sont employées : la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

2.2.1 Détermination de l'épaisseur moyenne des bouteilles

Etant donné que l'étude se fera sur les deux formats de bouteilles : petites et grandes, et que l'épaisseur n'est pas non plus uniforme sur toute la longueur des bouteilles, il est nécessaire de déterminer une épaisseur moyenne pour chaque bouteille pour la détermination du coefficient de diffusion plus tard.

Nous procédons à une découpe transversale de la bouteille et au moyen d'un pied à coulisse électronique nous mesurons l'épaisseur tout le long la bouteille avec un pas $\Delta h = 1\text{cm}$:

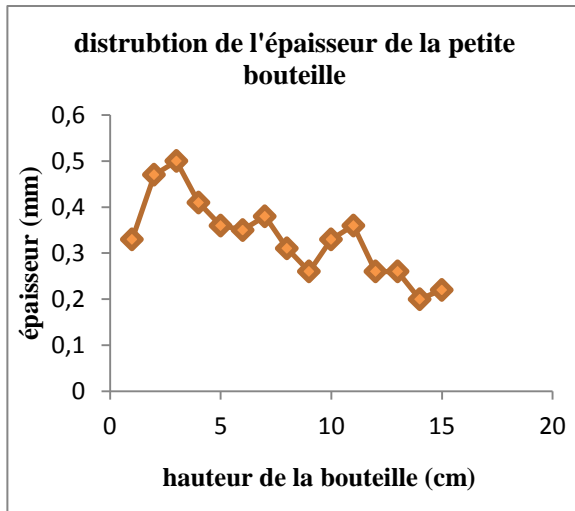


Figure 2.2-1 : Distribution de l'épaisseur de la petite bouteille

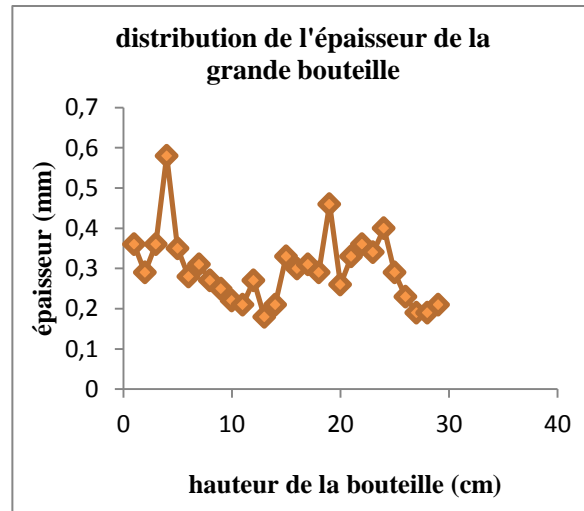


Figure 2.2-2 : Distribution de l'épaisseur dans la grande bouteille

Le calcul de la moyenne arithmétique et de l'écart type nous donne :

Tableau 2.2-1 : Epaisseur moyenne et écart type

bouteille	e_{moy} (mm)	σ^*
Petite	0.33	0.09
grande	0.30	0.09

Sachant que :

$$e_{\text{moy}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} e_i}{n} \quad (2.1)$$

$$\sigma^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (e_i - e_{\text{moy}})^2}{n - 1}} \quad (2.2)$$

2.2.2 La spectrométrie IRTF

Elle consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur un composé donné pour en définir sa structure chimique à partir du spectre d'absorption obtenu. La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques, car chaque liaison ou chaque groupement chimique possède un spectre d'absorption propre à lui à une longueur d'onde définie dans le domaine de l'infrarouge, cela correspond aussi à l'énergie nécessaire à exciter la molécule, c'est-à-dire à créer des vibrations au niveau des différentes liaisons (HAJJI & S.ZAYDOUN, 2009; Mouni).

Le spectromètre IRTF est constitué des éléments suivants (HAJJI & S.ZAYDOUN, 2009) :

- Une source lumineuse
- Un interféromètre
- Un compartiment échantillon
- Un détecteur
- Un convertisseur analogique numérique

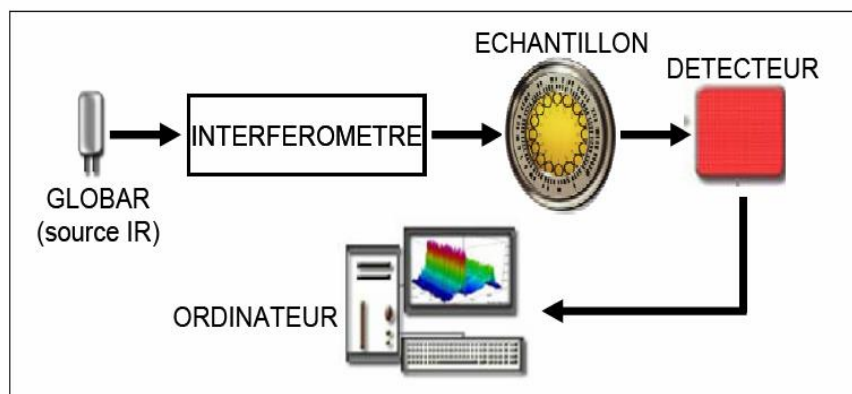


Figure 2.2-3 : Schéma de principe d'un spectromètre IRTF (HAJJI & S.ZAYDOUN, 2009)

La spectrométrie infrarouge des échantillons de PET a donné les résultats suivants :

- Avant contact :

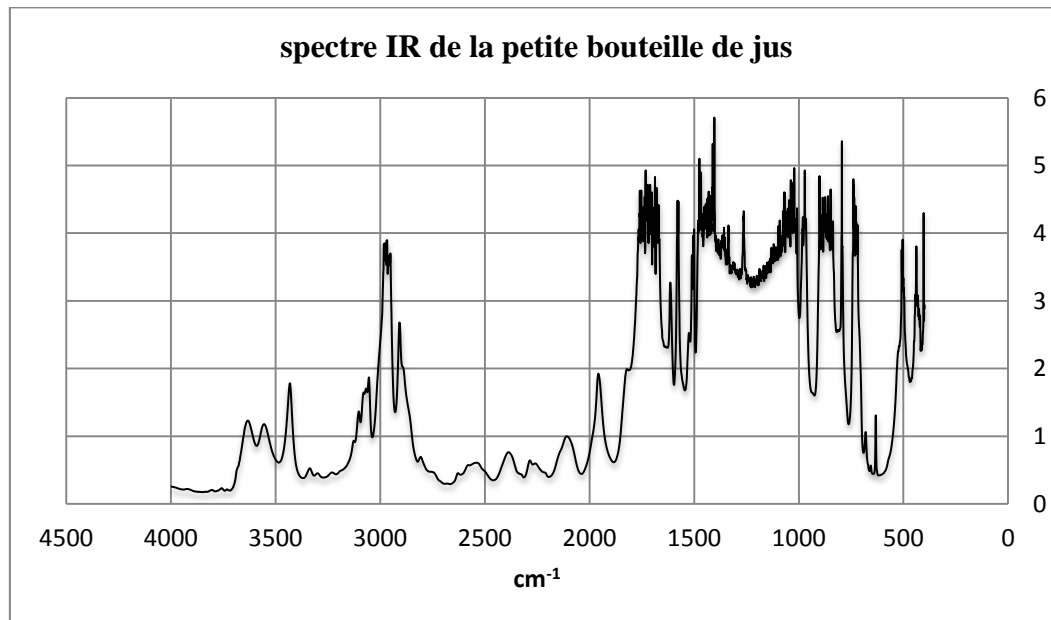


Figure 2.2-4 : Spectre infrarouge du PET issu de la petite bouteille de jus avant contact avec l'aliment

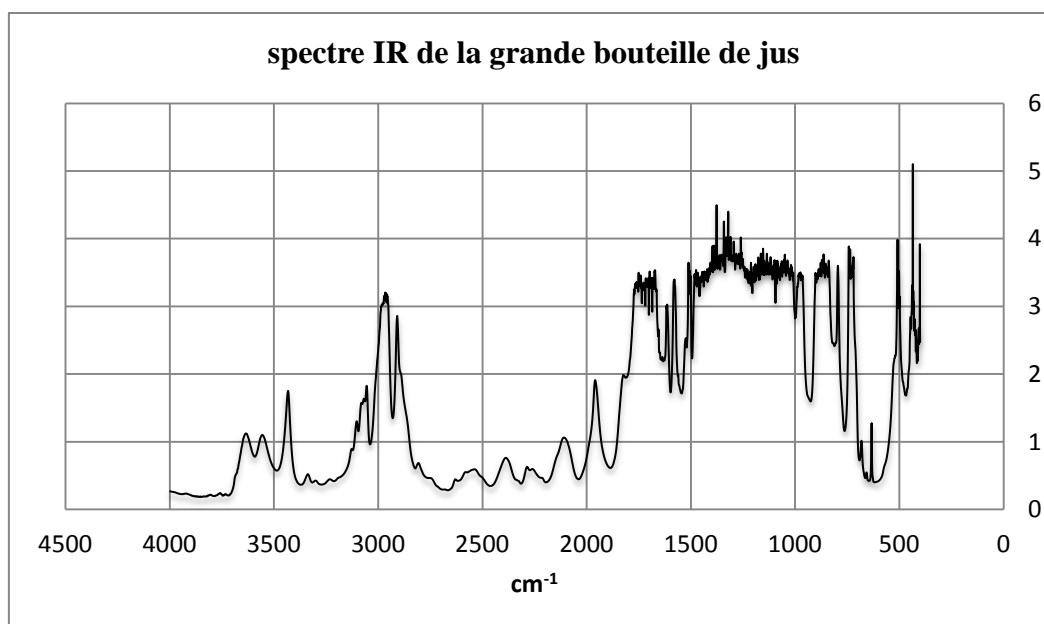


Figure 2.2-5 : Spectre infrarouge du PET issu de la petite bouteille de jus avant contact avec l'aliment

L'interprétation des spectres (G.Muhamad, S.Esmail, & H.Hasan, 2011; Holland & Hay, 2002) donne :

- Le signal autour de 1460 cm^{-1} indique la présence du groupement $-\text{CH}_2$
- Les signaux entre 1400 et 1500 indiquent la présence d'un cycle aromatique
- Le signal à 1600 est caractéristique de la liaison $\text{C}=\text{C}$ d'un cycle aromatique
- Le signal entre 1700 - 1720 cm^{-1} indique la présence du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$
- Le signal autour de 2900 cm^{-1} indique la présence de liaison $\text{C}-\text{H}$ aliphatique
- Les signaux entre 700 - 900 cm^{-1} indiquent la présence de liaison $\text{C}-\text{H}$ dans un noyau aromatique.
- Le signal à 3400 cm^{-1} indique la présence du groupement $-\text{OH}$ en bout de chaîne
- Le signal à 1200 cm^{-1} indique la présence d'une liaison $\text{C}-\text{O}$

Les résultats sont tout à fait cohérents, les signaux trouvés sont bien ceux des différents groupements chimiques présents dans la molécule PET.

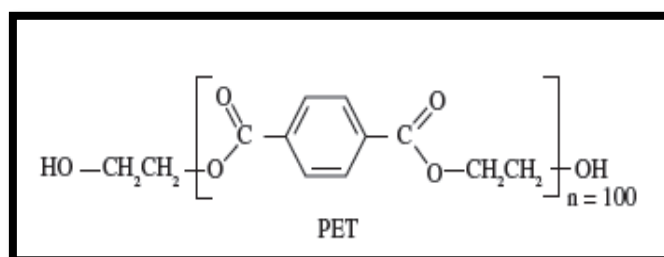


Figure 2.2-6: Molécule du PET

- Après contact et photo-vieillessement :

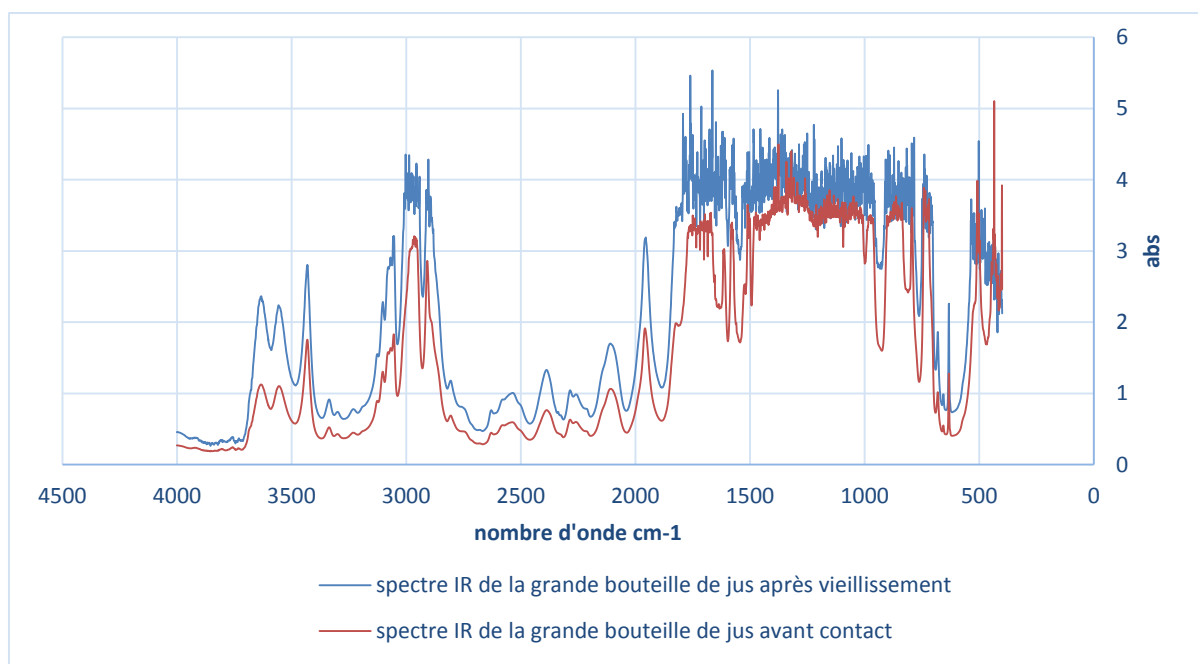


Figure 2.2-7 : Comparaison des spectres IR de la grande bouteille avant et après vieillissement

Les spectres montrent une grande similitude, la différence réside dans la taille des pics due à la différence de concentration des deux échantillons. Il n'y a donc pas de différence notable entre les deux spectres ce qui implique que le vieillissement photo-thermique n'a pas eu d'influence sur la composition du PET, cela s'explique par le faible temps d'exposition (1h seulement) et que certainement la bouteille achetée était bien conservée.

2.2.3 La calorimétrie différentielle à balayage

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 vitreuse (T_g) et le taux de cristallinité initial (χ_c).

La température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère est la température à laquelle il passe de l'état vitreux (rigide) à l'état caoutchouteux où les macromolécules sont plus mobiles et peuvent influencer sur la migration.

Le taux de cristallinité du polymère (χ_c) est la proportion de la partie cristalline (imperméable) du PET dans tout le polymère, l'autre partie étant amorphe (Bach Campa, 2011; Combette & Ernoult, 2005). C'est une propriété importante à prendre en considération, car elle nous donne une idée sur l'aptitude du polymère à laisser des composés diffuser dans sa matrice.

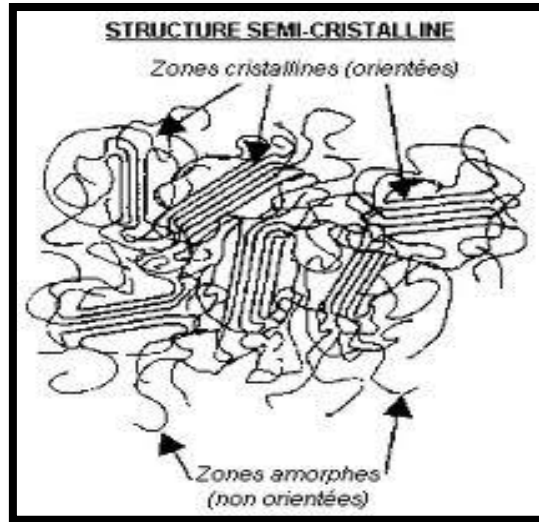


Figure 4.1-4 : Structure semi-cristalline

Il est déterminé par la formule suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \quad (2.3)$$

ΔH_f : Enthalpie de fusion

ΔH_f^0 : Enthalpie de fusion idéale du PET qui vaut 140 j/g (Bach Campa, 2011)

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation

Dans ce travail, nous avons réalisé une analyse DSC pour la petite bouteille. La même analyse a été réalisée pour la grande bouteille avant et après vieillissement photo-thermique afin de voir l'impact de celui-ci sur la structure du polymère. Les courbes données par l'analyse sont présentées ci-dessous :

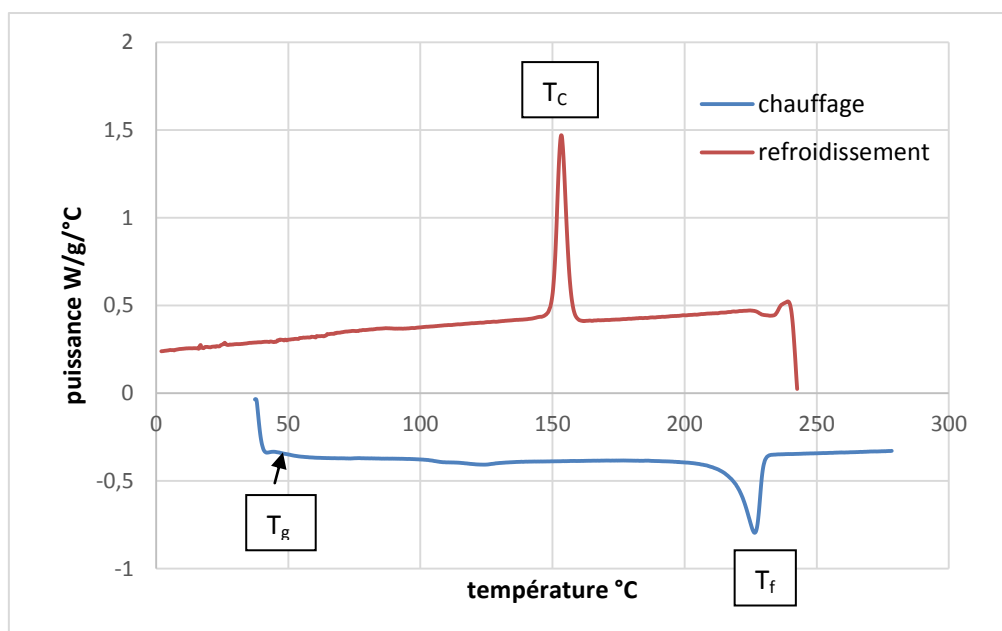


Figure 2.2-8 : Courbe DSC de la petite bouteille avant vieillissement photo-thermique

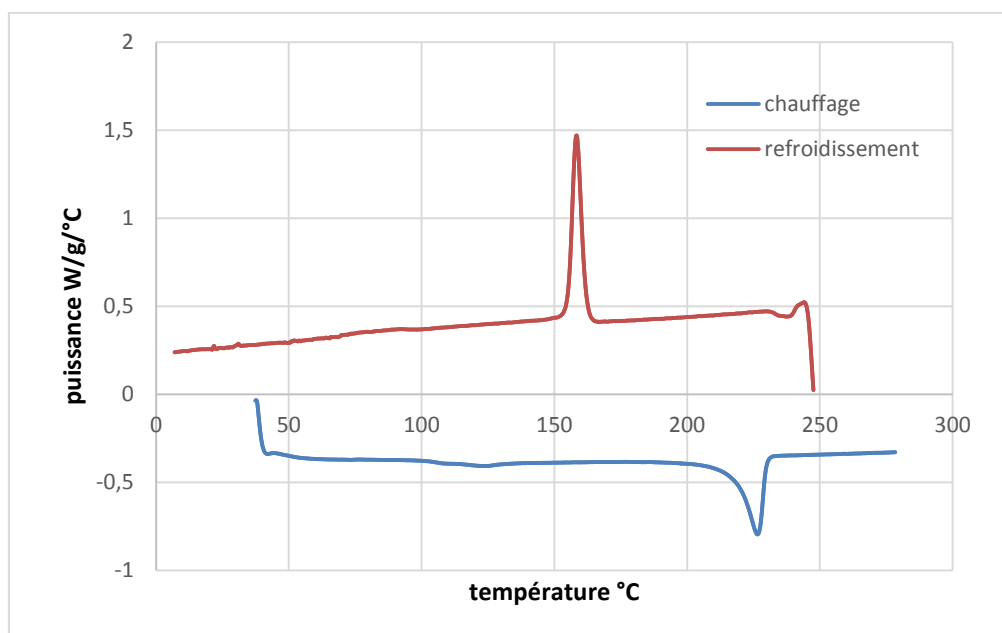


Figure 2.2-9 : Courbe DSC de la grande bouteille avant vieillissement photo-thermique

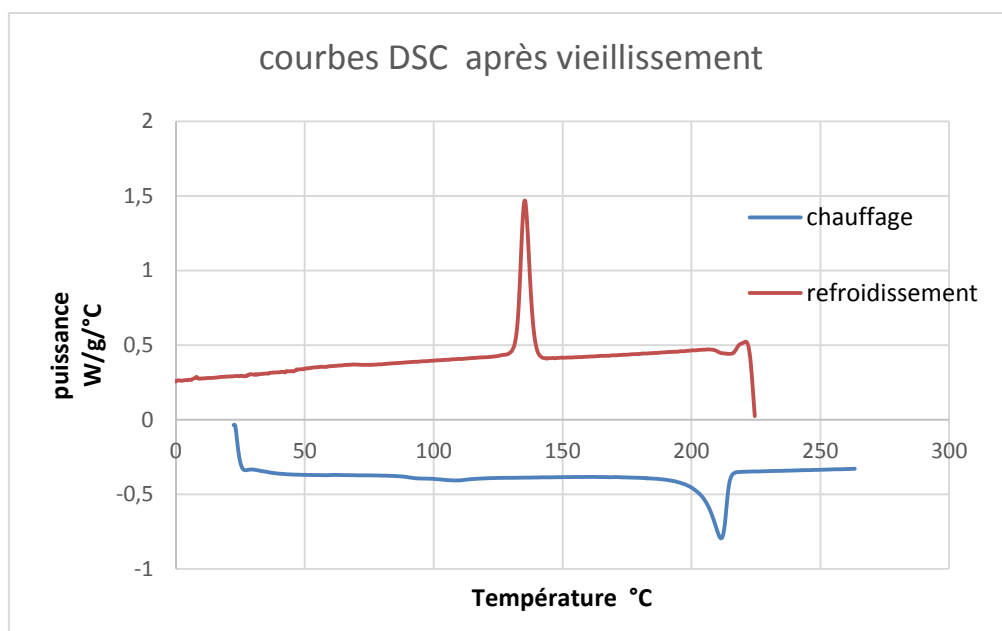


Figure 2.2-10 : Courbes DSC pour la grande bouteille après vieillissement photo-thermique

Nous résumons les résultats déduits de ces courbes dans le tableau suivant :

Tableau 2.2-2 : Résultats de l'analyse DSC

Bouteille	T_f (°C)	T_C (°C)	T_g (°C)	ΔH_C (w/g)	ΔH_f (w/g)	t_f (min)	ΔH_f^0 (w/g)	X_c (%)
PB avant vieillissement	226.5	153.3	50	4.33	4.50	6.4	0.36	47
GB avant vieillissement	226.5	158	50	4.36	4.56	6	0.40	53
GB après vieillissement	211.5	135.3	40	4.36	4.51	6.7	0.35	40

En comparant les résultats de l'analyse DSC de la petite et grande bouteille avant vieillissement photo-thermique, on remarque que les deux formats ont les mêmes propriétés ce qui implique qu'ils ont la même structure microscopique.

On peut aussi remarquer que les taux de cristallinité sont assez élevés, environ 50%, ce qui veut dire que près de la moitié du polymère a une structure cristalline, donc compacte, ce qui le rend très peu perméable et peut bloquer le transfert de matière.

En comparant les résultats concernant la grande bouteille avant et après vieillissement, on constate une variation des propriétés thermiques, notamment les températures T_f , T_g et T_C , signe que la structure microscopique du PET a été modifiée d'où un nouveau taux de cristallinité inférieur à celui d'avant vieillissement (40% contre 53% précédemment), ce qui signifie aussi que le PET devient plus perméable et qu'après une longue durée de stockage la migration est accentuée.

2.3 Etude de la migration globale

Le paragraphe suivant portera sur les tests réalisés en vue de déterminer la migration globale des constituants du PET vers le jus d'orange. Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences conformément au protocole HS 1001 : test de migration globale par immersion totale du département de la protection environnementale du gouvernement de Hong-Kong (Environmental Protection Department of the Government of the Hong Kong Special Administrative Region, 2000), en vue de vérifier la conformité de nos échantillons de PET. Ensuite nous avons réalisé une cinétique de migration globale entre 0 et 240 h à 40 °C pour mieux connaître l'évolution du phénomène et évaluer le coefficient de diffusion. Il est utile de préciser que l'ensemble des composés qui migrent sont considérés comme un seul pseudo-composé puisqu'il s'agit, dans notre étude, de la migration globale des constituants.

2.3.1 Test de migration globale

L'expérience consiste à immerger 1 dm² de PET dans 100 ml de solution aqueuse d'acide acétique (milieu simulant le jus d'orange) pendant 10 jours sous une température de 40 °C, ensuite procéder à l'évaporation du liquide et peser le résidu sec. En parallèle, on fait la même expérience cette fois-ci pour 120 ml de solution à blanc et on détermine la masse du résidu sec, car l'expression de la migration globale est :

$$MG = \frac{m_a - m_b}{S} \quad (2.4)$$

Tel que :

MG : migration globale en mg/dm²

m_a : masse du résidu sec après évaporation de la solution dans laquelle le PET était immergée exprimée en mg

m_b : masse du résidu sec après évaporation de la solution à blanc, elle vaut 0 mg

S : surface de 1 dm² du PET mis en solution

Les expériences ont été réalisées au sein du Laboratoire Construction et Environnement du département Génie Civil de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Matériels et produits utilisés :

- Tubes en verre de 35mm de diamètre et 120 mm de longueur
- Verrerie : cristallisoirs, béchers, éprouvette, verre de montre, fioles
- Outils de coupe : ciseau et cutter
- Moule en verre 25 mm x 100 mm pour découpage des échantillons en PET
- Morceaux de PET découpés 25 mm x 25 mm
- Tiges en acier inoxydable utilisés comme support du PET
- Etuves « Memmert »

- Simulant B : solution aqueuse d'acide acétique à 3% (m/v)
- Acétone : pour dégraissage des tiges
- Dessiccateur
- Balance analytique « Kern » d=0.1 mg

En vue d'avoir des pesées fiables, le protocole HS-1001 recommande de faire plusieurs pesées jusqu'à ce que deux pesées successives ne s'écartent que de ± 0.5 mg suivant le protocole :

1. Mettre le résidu sec dans une étuve à 105 °C pendant 30 min pour en éliminer l'humidité
2. Laisser refroidir le résidu sec dans un dessiccateur pour là aussi éviter l'humidification
3. Réaliser la peser
4. Refaire le cycle jusqu'à obtenir deux pesées successives ne s'écartant pas plus de ± 0.5 mg

L'expérience a été réalisé pour du PET issu de grandes et petite bouteilles. A la fin, nous obtenons les résultats suivant :

Tableau 2.3-1 : Résultats de la migration globale

Bouteille	Temps de contact	température	m_a (mg)	m_b (mg)	MG (mg/dm ²)
Petite	240h	40 °C	4.9	0	4.9
Grande	240h	40 °C	4.9	0	4.9

On remarque que la migration globale issue de la petite et grande bouteille a la même valeur, cela est dû au fait que les deux morceaux de plastiques ont quasiment la même épaisseur ($e_{PB} = 0.33$ mm ; $e_{GB} = 0.3$ mm) et que ce dernier a une influence sur le coefficient de transfert de matière, cela peut s'expliquer aussi par les résultats de l'analyse DSC où l'on montre que les deux bouteilles ont la même structure microscopique, la diffusion au sein de la matrice polymère rencontre les mêmes obstacles. De plus, nous remarquons que la valeur de la migration globale est nettement inférieure à la LMG = 10 mg/dm², nous concluons que le PET utilisé pour le conditionnement du jus d'orange est conforme à la réglementation européenne, il est par conséquent inerte vis-à-vis de l'aliment.

2.3.2 Cinétique de migration globale

Dans ce paragraphe nous étudions la cinétique de migration globale des composés du PET vers le jus d'orange en utilisant deux modèles différents, l'un issu de la résolution de la deuxième loi de Fick et l'autre résultant du fait que le flux de matière migrante est proportionnel au gradient de concentration de la phase solide et la phase liquide.

Nous suivons la cinétique de la migration globale pendant 10 j et à 40 °C. Nous procédons de la même manière que dans le paragraphe précédent pour la mesure de la masse du résidu sec à plusieurs instants t. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

➤ Petite bouteille :

Tableau 2.3-2: Cinétique de migration globale pour la petite bouteille

Temps (h)	0	6	72	120	240
Migration globale (mg)	0	1.4	1.3	5	4.9

➤ Grande bouteille :

Tableau 2.3-3 : Cinétique de migration globale pour la grande bouteille

Temps (h)	0	6	72	120	240
Migration globale (mg)	0	1.8	1.7	2.8	4.9

2.3.2.1 Modèle 1

Ce modèle est issu de la résolution de la deuxième loi de Fick. En admettant que les hypothèses émises dans l'étude bibliographique s'appliquent à notre cas d'étude, nous pouvons dire que le phénomène de migration suit le modèle (1.12) donné au chapitre I :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{q_n^2} \exp(-q_n^2 \theta) \quad (2.5)$$

$$\theta = \frac{D_p t}{l^2} \quad (2.6)$$

$$q_n = (2n - 1)\pi/2 \quad (2.7)$$

Le coefficient de diffusion est déterminé par le logiciel EXDIF qui a pour principe de résolution l'algorithme de régression non linéaire de Levenberg-Marquardt. Le logiciel demande d'introduire deux paramètres : l'épaisseur (L) et la masse ayant migré à l'infini (Minf).

NB : nous avons posé $Minf = 2 \times m(t=240h)$. Car selon notre précédente étude, nous avons montré que la migration est très lente et qu'à $t=240h$ nous nous trouvons toujours dans le domaine des temps courts (Bali & Kerboua, 2015).

Tableau 2.3-4: Données de calcul pour EXDIF

Bouteille	L (cm)	Minf (mg)
Grande	0.03	10
petite	0.033	10

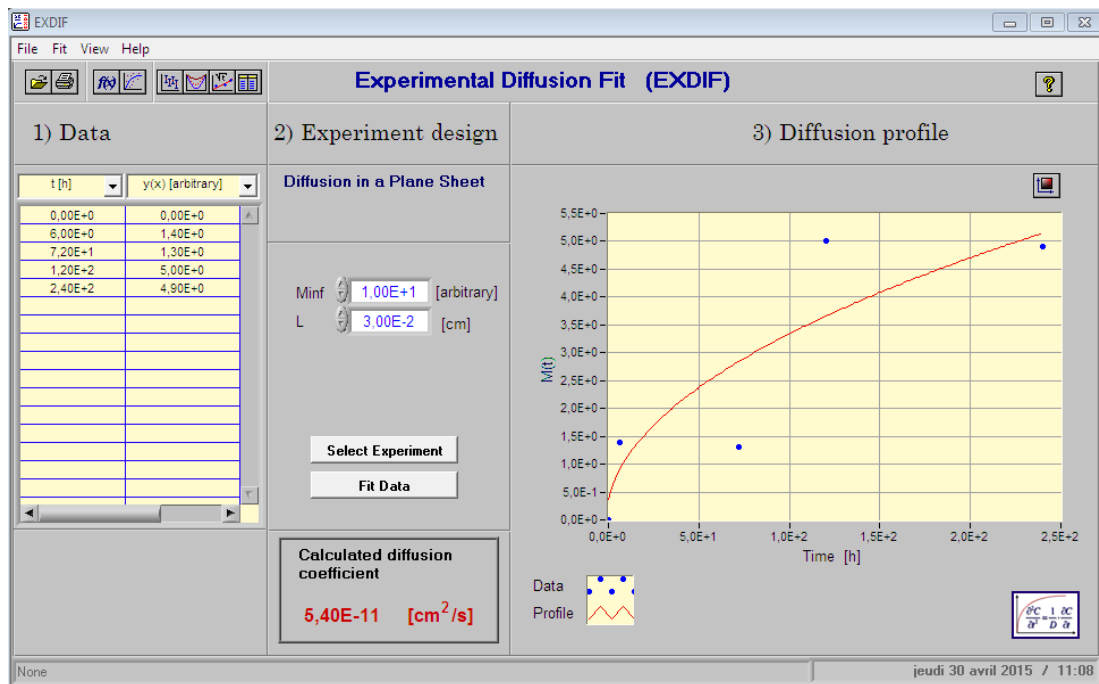


Figure 2.3-1 : Modélisation de la migration globale pour la grande bouteille

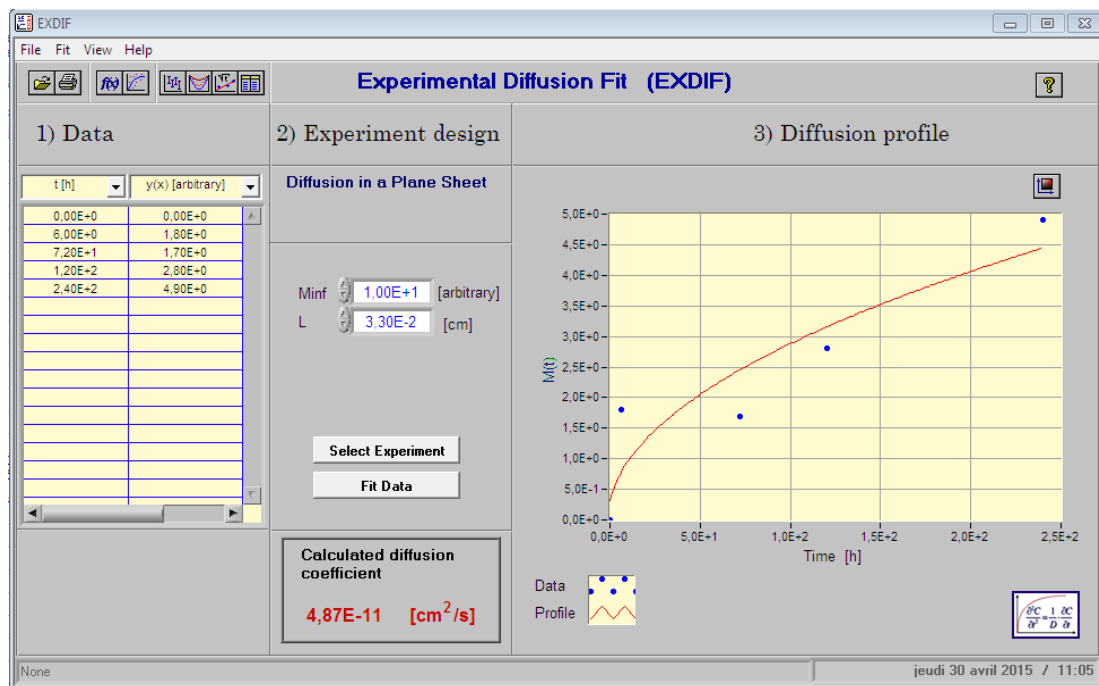


Figure 2.3-2 : Modélisation de la migration globale pour la petite bouteille

Les résultats sont résumés ci-dessous :

Tableau 2.3-5: Coefficients de diffusion calculés par EXDIF

Bouteille	Coefficient de diffusion (cm ² /s)
Grande	5.40 10 ⁻¹¹
Petite	4,87 10 ⁻¹¹

Nous constatons que les valeurs des coefficients de diffusion de la grande et petite bouteille sont proches, ils ont le même ordre de grandeur, ceci est cohérent car l'allure de la courbe cinétique est la même et les points expérimentaux sont très proches, en moyenne 30% d'écart, cela est en accord avec les résultats de la DSC qui montrent que les taux de cristallinité des deux formats de bouteille sont très proches, en d'autres termes les molécules, qui diffusent, traversent les mêmes obstacles dans les deux formats.

Nous demandons maintenant au logiciel de calculer le coefficient de diffusion à partir de l'approximation des temps courts, équation (1.14) de l'étude bibliographique :

$$\frac{m_{F,t}}{m_{F,\infty}} = \frac{2}{l\sqrt{\pi}} (D_P t)^{1/2} \quad (2.8)$$

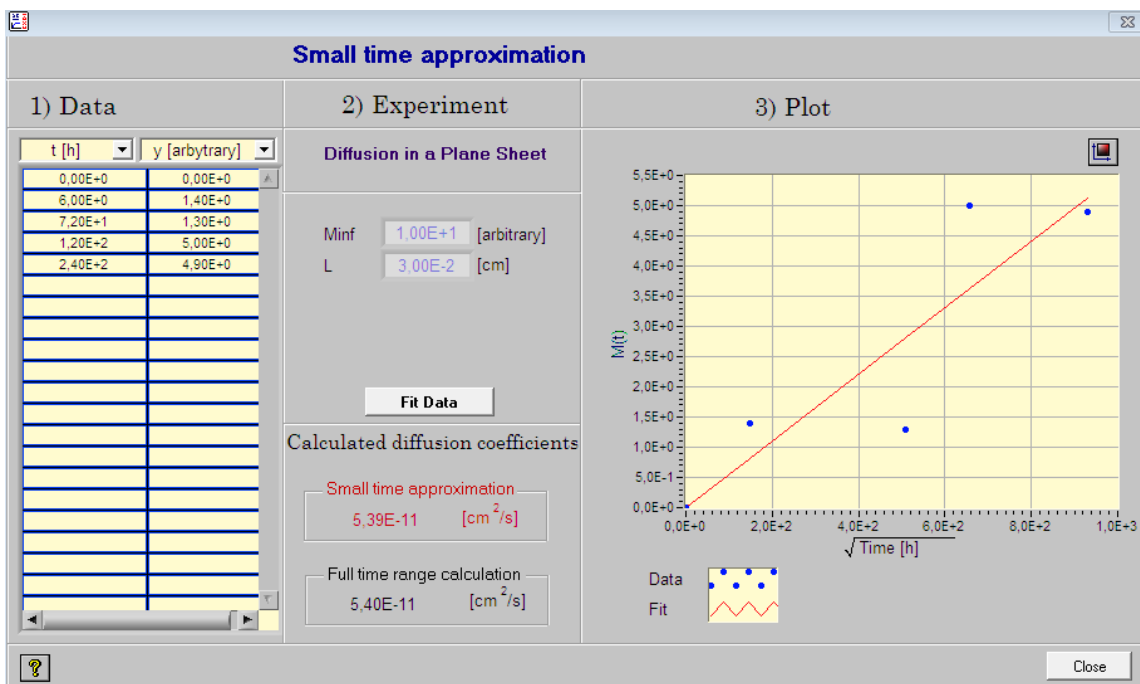


Figure 2.3-3: Modélisation de la migration globale pour la grande bouteille par l'approximation des temps courts

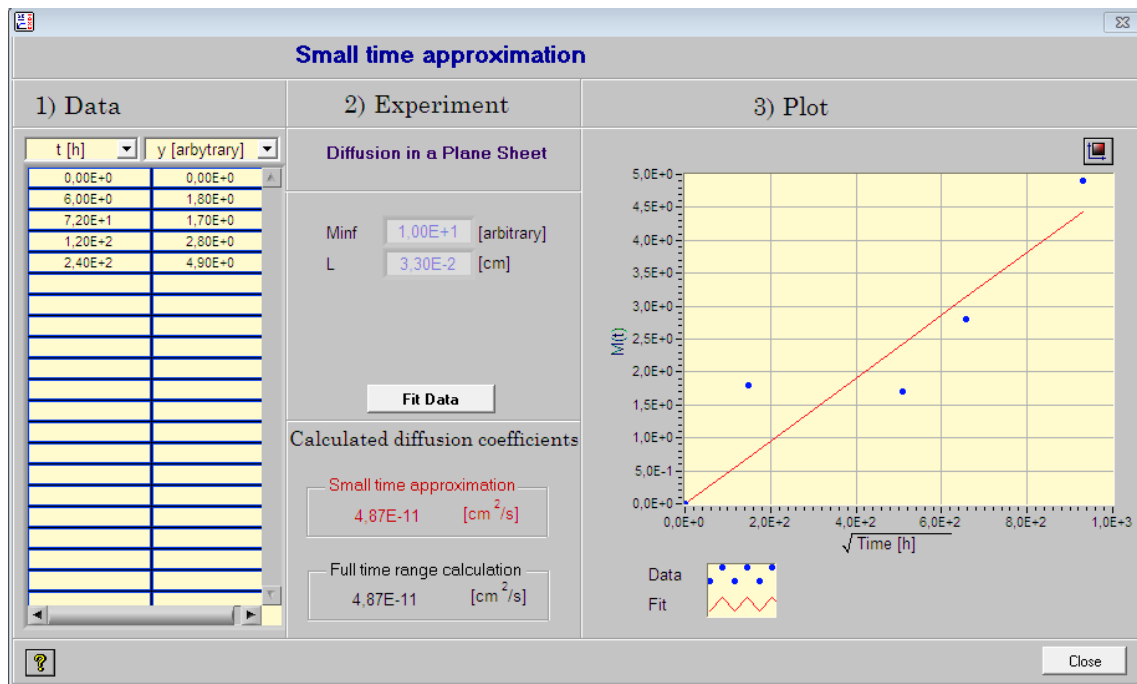


Figure 2.3-4 : Modélisation de la migration globale pour la petite bouteille par l’approximation des temps courts
 Les résultats sont résumés ci-dessous :

Tableau 2.3-6: Coefficients de diffusion calculés par EXDIF par l’approximation des temps courts

Bouteille	Coefficient de diffusion calculé par l’approximation des temps courts (cm ² /s)	Coefficient de diffusion (cm ² /s)
Grande	5.39 10 ⁻¹¹	5.40 10 ⁻¹¹
petite	4.87 10 ⁻¹¹	4,87 10 ⁻¹¹

On remarque que les résultats donnés par les deux méthodes sont les mêmes, cela confirme bien qu’à t=240 h nous sommes toujours dans le domaine des temps courts et que le phénomène de diffusion est très long. C’est d’ailleurs aussi la raison pour laquelle il y a une légère différence entre les coefficients de diffusion, en plus du taux de cristallinité, car les expériences réalisées n’ont pas atteint le plateau d’équilibre et celui-ci a été estimé pour l’introduire comme donnée au logiciel.

2.3.2.2 Modèle 2

Ce modèle résulte de l’étude du transfert de matière entre deux phases et a pour expression (Mafrat & Béliard, 2004) :

$$-\frac{dm}{dt} = kA(C_S(t) - C_L(t)) \quad (2.9)$$

m : Masse des migrants dans le plastique en µg

k : coefficient de transfert de matière global en g h⁻¹ dm⁻²

A : surface d'échange en dm^2

C_S : concentration des migrants dans le solide en $\mu\text{g/g}$ de solide

C_L : concentration des migrants dans les liquides en $\mu\text{g/g}$ de liquide

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

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Le coefficient de partage est égal à l'unité
- La perte de masse du solide due à la diffusion des migrants vers le liquide est compensée par la masse de solvant qui diffuse dans le solide

Soit :

$$M = m_S + m_L \quad (2.10)$$

M : masse totale du système liquide-solide

m_S : masse du solide

m_L : masse du liquide

On définit aussi :

$$s = \frac{m_S}{m_S + m_L} \quad (2.11)$$

$$\Rightarrow m_S = s.M \quad (2.12)$$

$$\text{et } m_L = (1 - s).M \quad (2.13)$$

En faisant un bilan global des migrants dans le système à un instant t , on écrit :

$$s.M.C_0 = s.M.C_S(t) + (1 - s).M.C_L(t) \quad (2.14)$$

C_0 : quantité maximum extractible des migrants dans le solide

Du bilan de matière (2.14) on peut écrire C_S en fonction de C_L :

$$C_S(t) = C_0 - \frac{1 - s}{s} C_L(t) \quad (2.15)$$

En remplaçant $C_S(t)$ par sa nouvelle expression dans l'équation (2.9) on obtient :

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{kA}{s} (s C_0 - C_L(t)) \quad (2.16)$$

Sachant que :

$$C_S(t) = \frac{m(t)}{m_S} \quad (2.17)$$

Alors on obtient l'équation différentielle ordinaire suivante à variable séparable :

$$-\frac{dC_S}{dt} = \frac{k A}{s m_S} (s C_0 - C_L(t)) \quad (2.18)$$

Et en remplaçant dC_S par l'expression (2.15) en fonction de dC_L on obtient :

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{k A}{(1-s) m_S} (s C_0 - C_L(t)) \quad (2.19)$$

Après intégration on obtient :

$$C_L(t) = s C_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{k A}{(1-s) m_S} t\right)\right) \quad (2.20)$$

En remplaçant dans l'équation (2.15) on trouve $C_S(t)$:

$$C_S(t) = s C_0 \left(1 + \frac{1-s}{s} \exp\left(-\frac{k A}{(1-s) m_S} t\right)\right) \quad (2.20)$$

Les inconnus sont C_0 et k , ils sont déterminés à l'aide du logiciel MATLAB par la méthode de régression non linéaire de Levenberg-Marquardt :

Tableau 2.3-7 : Données de calcul pour l'algorithme

bouteilles	m_S (g)	s
Grande bouteille	4.4739	0.0428
Petite bouteille	4.6731	0.0446

Tableau 2.3-8: Résultats de l'algorithme

bouteilles	modèles	C_0 ($\mu\text{g/g}$)	k ($\text{g h}^{-1} \text{dm}^{-2}$)	R^2
Grande bouteille	$C_L(t) = 0.0428 C_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{k}{4.2824} t\right)\right)$	1365	0.0353	0.77
	$C_S(t) = 0.0428 C_0 \left(1 + 22.36 \exp\left(-\frac{k}{4.2824} t\right)\right)$			
Petite bouteille	$C_L(t) = 0.0446 C_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{k}{4.4647} t\right)\right)$	1423	0.03386	0.77
	$C_S(t) = 0.0446 C_0 \left(1 + 21.42 \exp\left(-\frac{k}{4.4647} t\right)\right)$			

Les allures des courbes issues du modèle sont les suivantes :

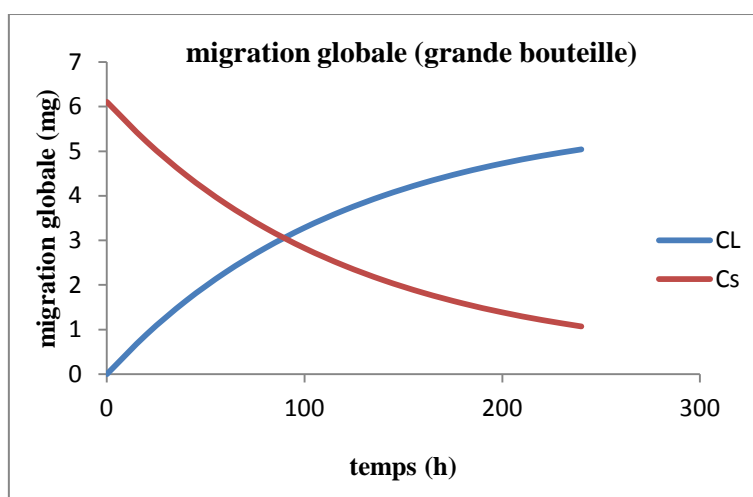


Figure 2.3-5 : Profil de concentration des migrants dans la phase solide et liquide (grande bouteille)

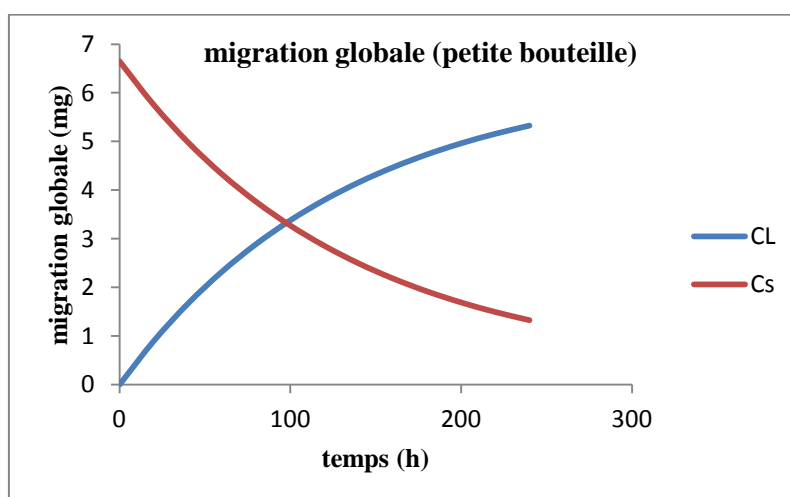


Figure 2.3-6 : Profil de concentration des migrants dans la phase solide et liquide (petite bouteille)

Le modèle utilisé nous a permis d'avoir l'allure des concentrations des migrants à la fois dans la phase liquide et la phase solide. Le modèle donne des allures cohérentes, la concentration dans la phase solide diminue et dans la phase liquide, elle augmente. A l'aide de l'algorithme de régression non linéaire de Levenberg-Marquardt, nous avons déterminé la concentration maximale extractible de migrants C_0 présente dans la phase solide ainsi que le coefficient de transfert de matière. La concentration C_0 est légèrement plus élevée dans le PET issu des petites bouteilles car l'épaisseur des morceaux de plastique est légèrement supérieure c'est-à-dire que pour une même surface, le volume de plastique est plus grand et donc il y a plus de matière à l'intérieur.

Même raison concernant le coefficient de transfert de matière, il est plus grand dans le PET issu des grandes bouteilles car l'épaisseur y est plus faible ce qui permet au transfert de matière de se faire plus facilement.

Le coefficient de corrélation R^2 donne une indication sur l'adéquation du modèle par rapport au phénomène étudié. Pour notre modélisation, ce coefficient est égal à 0.77 cela veut dire que celle-ci est moyennement adéquate au phénomène suivi et peut s'expliquer par le nombre faible de points expérimentaux (cinq points) qui ne permettent pas un bon ajustement du modèle.

2.4 Conclusion

L'étude expérimentale a été le cœur de ce travail, les expériences réalisées ont permis de mettre en évidence l'effet négatif d'un long stockage sur les propriétés physico-chimiques du jus d'orange et donc sur sa qualité nutritionnelle.

Les analyses IRTF n'ont pas montré une variation notable de la composition et de la structure du PET après exposition à l'UV du fait du faible temps d'exposition. Par contre, l'analyse DSC a montré que les deux formats de bouteilles ont la même structure microscopique, les propriétés mesurées, notamment le taux de cristallinité, sont quasiment les mêmes. Elle montre aussi qu'après contact alimentaire et vieillissement photo-thermique accéléré la structure est modifiée, le taux de cristallinité a diminué ce qui rend le polymère plus perméable et donc la diffusion des migrants y est augmentée.

Enfin, la dernière partie modélisation a permis d'élaborer deux modèles l'un permettant de suivre la cinétique de migration globale en négligeant la résistance au transfert de masse dans la phase liquide, celui-ci a abouti à la détermination du coefficient de diffusion à l'aide du logiciel EXDIF. L'autre modèle, tenant compte de la résistance au transfert de matière entre phases, a permis de déterminer le coefficient de transfert global ainsi qu'une estimation de la quantité de migrants maximale extractible du PET et de déterminer la cinétique de transfert de matière dans le plastique. Ces modèles peuvent être des outils d'aide à la décision sur la conformité ou pas de l'emballage en termes de limite de migration globale.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif de montrer l'impact de la migration globale des constituants du PET sur le jus d'orange. Il commence d'abord par une synthèse bibliographique qui a permis de rassembler les outils théoriques nécessaires à la description du phénomène et de se baser sur une série de directives et règlements européens étant donné qu'une réglementation algérienne relative à l'interaction contenu-contenant n'est actuellement pas disponible. Les expériences réalisées ont permis de confirmer la neutralité du PET utilisé dans le conditionnement du jus étudié, les résultats montrent que la masse totale des migrants vaut 50% de LMG.

L'essai de vieillissement photo-thermique accéléré, simulant une durée de stockage d'environ 6 mois dans les conditions de conservation, a montré que l'emballage n'est pas inerte vis-à-vis de son contenu. En effet, les tests et analyses réalisés sur certaines propriétés physico-chimiques du jus avant et après vieillissement ont montré une variation de celles-ci, due à la migration et à la dégradation photochimique des constituants. Quant au PET, le vieillissement photo-thermique n'a pas eu d'effet sur la composition chimique car le temps d'exposition n'était pas long, par contre il a eu un effet sur sa structure cristalline. En effet, le taux de cristallinité a diminué ce qui a rendu le PET plus perméable, ce qui devrait donc augmenter la diffusivité des migrants dans la matrice du polymère.

De plus, le suivi de la cinétique de migration globale a permis d'établir deux modèles :

- Le modèle 1, qui est la solution de la deuxième loi de Fick, a permis de déterminer les coefficients de diffusion des deux formats de bouteilles, les résultats trouvés confirment la corrélation directe avec le taux de cristallinité.
- Le modèle 2, plus rigoureux, postule que le flux de matière diffusante est proportionnel au gradient de concentration entre la phase solide et liquide, et tient compte de la résistance globale au transfert. Il a permis, en outre, de déterminer ce dernier et d'estimer la quantité de migrants maximale extractible du PET.

Ces modèles se sont avérés très utiles dans le suivi du phénomène de migration, ils peuvent constituer un outil de prévision et aider à établir les dates limites de consommation des jus ou autre denrée alimentaire, ils peuvent constituer aussi un outil d'aide à la décision quant à la conformité ou non d'un emballage plastique vis-à-vis de l'aliment en termes de limite de migration globale.

Cette étude peut être complétée et améliorée comme suit :

- En réalisant des tests de stockage dans des conditions réelles et de comparer les résultats à ceux du vieillissement photo-thermique
- En effectuant des expériences sous différentes puissances de rayonnement UV et sous différentes températures
- En déterminant la nature des migrants et les quantifier par des techniques d'analyses poussées tel que la GC-MS
- En évaluant le potentiel toxique des différents migrants via une étude toxicologique
- En faisant des tests sensoriels pour confirmer la perte d'arômes et le changement de la composition du jus due à la migration et l'exposition aux UV

Conclusion générale

Enfin, ce que nous pouvons déduire et retenir de ce travail c'est que la préservation de la qualité des jus, ou tout autre aliment, est principalement liée au respect des consignes d'hygiène et de l'application des normes, c'est-à-dire assurer un stockage au frais à l'abri des rayons du soleil et consommer le produit durant la période imposée par le fabricant.

[Tapez un texte]

Bibliographie

Association pour la Promotion Industrie Agriculture. (1971). *Les nouveaux procédés mécanisés et continus dans l'industrie alimentaire Tome 2: Industrie des jus de fruits.*

Bach Campa, C. (2011). Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en polyéthylène téréphtalate (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrats. France.

Bali, A., & Kerboua, K. (2015). *projet de fin d'étude: Etudes expérimentale et numérique de la migration des constituants de l'emballage plastique à usage alimentaire: cas des eaux embouteillés en PET.* Ecole Nationale Polytechnique, Alger.

Castberg, H. B., Osmundsen, J. I., & Solberg, P. (1999). Packaging systems for fruit juices and noncarbonated beverages. Dans *Production and Packaging of Non-Carbonated Fruit Juices and Fruit Beverages.*

Codex Alimentarius. (2005). NORME GÉNÉRALE CODEX POUR LES JUS ET LES NECTARS DE FRUITS (CODEX STAN 247-2005).

Combette, P., & Ernoult, I. (2005). *Physique des polymères.* Hermann éditeurs.

Commission européenne. (2002). DIRECTIVE 2002/72/CE DE LA COMMISSION du 6 août 2002 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. *Journal officiel des communautés européennes* , 18-58.

Commission européenne. (2004). RÈGLEMENT (CE) No 1935/2004 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE. *Journal officiel de l'union européenne* , 4-17.

Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion.*

Cvetkovic, D., & Markovic, D. (2008). Stability of carotenoids toward UV-irradiation in hexane solution. *Journal of the Seberian Chemical Society* , 15-27.

D. Cross, S. (1987). *Brevet n° US4700620.* USA.

E.Lozano, J. (2006). *Fruit Manufacturing.* Springer.

Environmental Protection Department of the Government of the Hong Kong Special Administrative Region. (2000). HS 1001 : Overall Migration Test by Total Immersion Method. Hong Kong.

Espiard, E. (2002). *Introduction à la transformation industrielle des fruits.*

Femag industries. (s.d.). *la transformation des fruits.* Récupéré sur www.femagagro.com:
http://www.femagagro.com/content.php?article_identity=fil_70_fru

[Tapez un texte]

G.Muhamad, S., S.Esmail, L., & H.Hasan, S. (2011). Effect of storage temperature and sunlight exposure on the physicochemical properties of bottled water in Kurdistan region-Iraq. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* , 15 (1), 147-154.

HAJJI, A. E., & S.ZAYDOUN. (2009). Cours de Spectroscopie Infrarouge. Maroc.

Holland, B., & Hay, J. (2002). The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analyses-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer* (43), 1835-1847.

JBT FoodTech. (s.d.). Fresh'n Squeeze® Multi-Fruit Juicer “Whole Fruit Extraction Principle”.

Mafrat, P., & Béliard, E. (2004). *Génie Industriel Alimentaire tome 2*. Editions Tec&DOC.

Mouni, L. (s.d.). cours de spectroscopie infrarouge. Algérie.

Vierling, E. (2007). *Aliments et boissons, Technologies et aspects réglementaires*.

Tableau des résultats de suivi de la cinétique de migration dans le jus

tube	épaisseur	Temps	T°	Date de mise en place	Date de retrait	M ₀ (masse initiale du plastique)
J1	einf	6h	40°C	07/04/2015 8h15	07/04/2015 14h15	4.4015
J2	esup	6h	40°C	08/04/2015 11h15	08/04/2015 17h15	5.1553
J3	einf	3j	40°C	06/04/2015 16h03	09/04/2015 16h03	4.7702
J4	esup	3j	40°C	05/04/2015 16h20	08/04/2015 16h20	4.1810
J5	einf	5j	40°C	01/04/2015 15h51	06/04/2015 15h51	4.2575 g
J6	esup	5j	40°C	02/04/2015 13h15	07/04/2015 13h15	4.6822 g
J7	einf	10j	40°C	23/03/2015 9h40	02/04/2015 9h40	4.4662 g
J8	esup	10j	40°C	22/03/2015 12h13	01/04/2015 12h13	4.6739 g

Tableau résumant les pesées réalisées pour déterminer la migration globale

Cristallisateur	5	1	4	5	1	7
Masse à sec	73.5751 73.5738 73.5741	66.7086 66.7087	67.7097 67.7101	73.5742 73.5739	66.7130 66.7129	65.8518 65.8521
Solution mise dans le cristallisateur	J1	J2	J3	J4	J5	J6
Masse du cristallisateur + résidu	73.5752 73.5755	66.7105 66.7105	67.7114 67.7112	73.5753 73.5767 73.5755 73.5756	66.7181 66.7179	65.8552 65.8549
Masse du résidu	1.4	1.8	1.3	1.7	5.0	2.8

Tableau résumant les pesées réalisées pour déterminer la migration globale (suite)

Cristallisoir	6	4
Masse à sec	66.8087 66.8075 66.8090 66.8085	67.7122 g 67.7124 g
Solution mise dans le cristallisoir	J7	J8
Masse du cristallisoir + résidu	66.8134 g 66.8128 g 66.8135 g 66.8134 g	67.7174 g 67.7173 g
Masse du résidu	4.9 mg 4.8 mg	4.9 mg 4.8 mg