

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB



Mémoire En Vue De L'obtention Du Diplôme  
De Master En  
Génie Des Procédés  
Option  
Génie des Polymères

Présentés par :

ACHOUR Rayan Mohamed Amir

ALLAG May

BENCHEMLOUL Mohamed Anis

**THEME**

**Etude des interactions contenu-contenant du PET  
(poly éthylène téréphtalate) et du jus.**

2021/2022

Proposées et encadrées par :

Promotrice : Dr AIT MESBAH Z.

Co-promotrice : LERRARI Jahida

## **Résumé :**

Le but de ce travail est d'étudier les interactions contenant/contenu dans le cas des emballages alimentaires en PET (bouteille de jus), pour cela des tests de migration ont été effectués à une température de 40°C, dans un milieu simulateur (solution d'acide acétique à 3%) pendant une durée de 10 jours, suivant deux méthodologies (par immersion et par remplissage). Les phénomènes d'interactions ont été étudiés en se basant sur l'évolution du taux de variation de masse des échantillons en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), réflectance totale atténuée (ATR), spectroscopie UV/visible, par la suite une étude de migration spécifique a été entamée afin de d'analyser qualitativement et quantitativement des composés susceptibles de migrer comme les métaux lourds, la spectroscopie par fluorescence X (XRF) ainsi que la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) ont été utilisées. Les résultats ont montré la présence de deux phénomènes : migration de certains composés et sorption du simulant. Les tests de migration globale effectués par les deux méthodes ont donné des valeurs conformes à la réglementation européenne concernant les emballages alimentaires.

Mots clés : PET, interactions, migration, migration spécifique, migration globale, sorption, jus, acide acétique, FTIR, ATR, SAA, FRX .

## **Abstract :**

The purpose of this work is to study the container/content interactions in the case of PET food packaging (juice bottle), for this migration tests were carried out in a temperature of 40°C, a simulator medium (acetic acid 3%) and a period of time of 10 days, following two methodologies (by immersion and by filling). The interaction phenomena were studied based on the evolution of the rate of change of mass of the samples with time and using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), attenuated total reflectance (ATR), uv/ visible, subsequently a specific migration study was started in order to qualitatively analyze the compounds likely to migrate such as heavy metals, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and atomic absorption spectroscopy (AAS) were used . The results showed the presence of two phenomena: migration of certain compounds and sorption of the simulant. The overall migration tests carried out by the two methods gave values in accordance with European regulations concerning food packaging.

Key words: PET, interactions, migration, specific migration, global migration, sorption, beverage, acetic acid, FTIR, ATR, SAA, FRX .

## **ملخص:**

الغرض من هذا العمل هو دراسة تفاعلات الحاوية / المحتوى في حالة تغليف أغذية PET (زجاجة عصير)، لإجراء اختبارات الترحيل هذه عند درجة حرارة 40 درجة مئوية، في بيئة محاكاة (محلول 3% حمض أسيتيك لمدة 10 أيام باستخدام طريقتين (بالغطس والتعبئة). تمت دراسة ظواهر التفاعل بناءً على تطور معدل تغير كتلة العينات باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR)، والانعكاس الكلي المخفف (ATR)، والتحليل الطيفي المرئي / فوق البنفسجي، من خلال ما يلي بدأت دراسة الهجرة المحددة في من أجل التحليل النوعي والكمي للمركبات التي من المحتمل أن تهاجر مثل المعادن الثقيلة، تم استخدام مطياف الأشعة السينية (XRF) والتحليل الطيفي للامتصاص الذري (AAS). أظهرت النتائج وجود ظاهرتين: هجرة بعض المركبات وامتصاص المحاكاة. أعطت اختبارات الهجرة الإجمالية التي تم إجراؤها بواسطة الطريقتين قيمًا وفقًا للوائح الأوروبية المتعلقة بتغليف المواد الغذائية.

الكلمات المفتاح: PET، التفاعلات، الهجرة، الهجرة المحددة، الهجرة العالمية، الامتصاص، المشروبات، حمض الأسيتيك، FRX، SAA، ATR، FTIR

## Remerciements

*Tout d'abord, nous souhaitons remercier l'équipe NCA Rouiba pour le temps que chacun de ses membres à bien voulu nous accorder, plus spécialement Madame CAMARA pour toute les informations qui ont nourri notre travail, Monsieur ZAHIR, Monsieur ALLOUACHE pour leur disponibilité, nous remercions également cette entreprise qui nous a fait découvrir le monde professionnel en nous ouvrant les portes des réseaux avec lesquels elle collabore.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement madame OUDIR pour les informations qu'elle nous a transmises ainsi que madame LERRARI pour sa disponibilité, nos chers professeurs pour la qualité de l'enseignement qui nous ont prodigué au court de ces cinq années passées.*

*Nous avons tenu à garder le meilleur pour la fin car disponibilité, communication et sourire sont les maitres mots pour définir Madame AIT MESBAH, qui nous a accompagné dans nos nuits de rédaction.*

## DEDICACES MAY :

*Avant tout je voudrai remercier dieu le tout puissant, de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Après cela, je voudrai offrir ce travail à ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui.*

*A toi mon père et surtout ma mère, merci pour votre soutien, votre amour et vos encouragements.*

*A toi ma grande sœur « Maria », ma deuxième Maman, ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel amour, tu étais la première à être toujours là à mes côtés, celle qui se donne à fond pour nous. Que ce rapport soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.*

*A vous mes sœurs Selma, Amira et à toi mon frère Dhirar, qui m'avez soutenu durant ces années d'études.*

*A mes meilleurs amis spécialement Fifi et Rayan big up à vous, merci de m'avoir supporté durant toutes ces journées de stress.*

*A mes copines (Melissa, Djihadus et Assia) vous êtes les meilleures.*

### **DEDICACES ANIS.**

*Je tiens à dédier ce modeste travail à ma mère qui est l'être le plus cher à mes yeux, mon frère qui m'a montré l'exemple, ma sœur.*

*Ma tante paternelle dieu ait leurs âmes, et au professeur qui a semé en moi l'amour de la chimie, Monsieur DEMIL Abdelkarim, je tiens à dédier spécialement le travail qui représente l'aboutissement de mon cursus étudiant à celui que je considère comme mon mentor, mon très cher père.*

## **DEDICACES RAYAN**

***Tout d'abord je souhaite dédier ce travail à mes très chers et regrettés grands parents « AIDA et ALI».***

***Ensuite je souhaite remercier mes camarades MAY et ANIS pour les soutiens qu'ils ont été dans les bons moments comme dans les moins bons.***

***Je tiens à remercier mes frères, tantes, oncles et amis pour avoir cru en moi et pour leur soutien inconditionnel.***

***Finalement je souhaite remercier et féliciter mes parents ainsi que ma grand-mère Louiza car ce travail est le leurs de pars les soucis qu'ils se sont fais pour moi tout au long de ma vie.***

## **Liste des abréviations :**

**ATR** : réflectance totale atténuée.

**BHET** : B hydroxyéthyl-téréphtalate.

**C** : concentration.

**C°** : degrés Celsius.

**DMT** : diméthyle téréphtalate.

**DSC** : calorimétrie différentielle à balayage.

**DMT** : diméthyle téréphtalate.

**ED** : énergie d'activation.

**EG** : éthylène glycol.

**FTIR** : spectroscopie par transformée de Fourier.

**LD** : limite de détection déterminée

**LMG** : limite de migration globale.

**LMS** : limite de migration spécifique.

**ND** : non détectable

**NIAS** : non internationally added substances.

**PE** : polyéthylène

**PET** : poly (éthylène téréphtalate)

**PP** : polypropylène

**PPM** : partie par million

**PS** : polystyrène

**PVC** : poly (chlorure de vinyle)

**SAA** : spectroscopie d'absorption atomique.

**T** : température.

**Tg** : température de transition vitreuse.

**TPA** : acide téréphtalique.

## Table des matières :

INTRODUCTION GENERALE .....	1
Chapitre 1 : références bibliographique.....	3
1. Poly Téréphtalate D'éthylène (PET) :.....	3
1.1. Synthèse du PET .....	3
1.2. Synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol : .....	5
2. Applications du pet : .....	5
3. Morphologie et structure semi-cristalline du pet :.....	5
4. Propriétés thermiques. ....	8
5. Propriétés thermomécaniques :.....	9
6. Les additifs usuels des bouteilles en PET : .....	11
6.1. Agents antibuée : .....	11
6.2. Absorber UV :.....	11
7. Vieillissement Et Dégradation Du Pet :.....	11
7.1. Vieillissement chimique du PET :.....	12
7.1.1. Décomposition thermique : .....	13
7.1.2. Décomposition par hydrolyse et par oxydation : .....	13
(a) Décomposition par hydrolyse :.....	13
7.1.3. La thermo-oxydation du PET : .....	15
7.1.4. La photo-dégradation du PET : .....	16
8. Mise en œuvre des bouteilles en PET :.....	16
8.1. Injection des préformes : .....	17
Chapitre 2 : la migration emballage en PET/ aliment :.....	18
8.2. Soufflage : .....	19
1. Interactions emballage/ aliment : .....	22
1.1. La perméation : .....	23
1.2. La sorption :.....	23
1.3. La migration : .....	24
2. La migration polymère/ aliment :.....	24
2.1. Facteurs influençant la migration :.....	25



3.	La nature des constituants du polymère : .....	25
4.	La nature et l'état du polymère : .....	26
5.	La cristallinité du polymère dans l'emballage plastique : .....	26
6.	Le milieu au contact : .....	27
7.	La température : .....	28
8.	Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires : .....	28
8.1.	Liste de l'Union des substances autorisées : .....	29
8.1.1.	La liste de l'Union comprend : .....	29
8.2.	Règlement (CE) no 1935/2004 : .....	29
8.2.1.	Limite de migration globale (LMG) : .....	29
8.3.	Conditions de contact lors du recours aux simulants : .....	30
8.3.1.	Limite de migration spécifique (LMS) : .....	31
<b>Chapitre 3 : Travaux de recherches .....</b>		<b>33</b>
1.	Contrôle des bouteilles soufflées en PET.....	34
2.	Mise en place de la procédure pour l'étude de migration.....	39
2.1.	L'échantillonnage : .....	39
2.2.	Méthodologie.....	39
(a)	Méthode 1 (immersion). .....	40
(b)	Méthode 2 (remplissage). .....	42
3.	Analyses réalisées pour l'évaluation de la migration. ....	43
3.1.	Mesure de la conductivité. ....	43
3.2.	Mesure du PH.....	44
3.3.	Analyse gravimétrique. ....	44
3.3.1.	Définition. ....	44
3.3.2.	Mode opératoire. ....	44
3.4.	La réflectance totale atténuée (ATR).....	45
3.5.	Spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR).....	45
3.6.	Objectif de l'expérimentation (ATR, FTIR).....	46
3.7.	Mode opératoire. ....	46
3.8.	Spectroscopie UV-Visible. ....	48

3.8.1.	Objectif de l'expérimentation. ....	48
3.8.2.	Mode opératoire. ....	48
(a)	Pour le matériau en PET. ....	48
(b)	Pour le simulant (acide acétique 3%). ....	50
3.9.	Spectrométrie par fluorescence X. ....	50
3.9.1.	Principe de La XRF. ....	50
3.9.2.	Objectif de l'expérimentation. ....	51
3.9.3.	Mode opératoire. ....	51
3.10.	Spectroscopie d'absorption atomique. ....	52
3.10.1.	Objectif de l'analyse par SAA. ....	52
3.10.2.	Appareillage. ....	53
(a)	La source (Lampe à cathode creuse). ....	53
(b)	Atomiseur de flamme.....	54
3.10.3.	Mode opératoire. ....	54
<b>Chapitre 4 : résultats et discussion</b> .....		<b>56</b>
1.	Caractéristiques physiques et dimensionnelles.....	57
2.	fiche technique du fournisseur.....	58
3.	identification du matériau plastique PET par infra rouge. ....	59
4.	Caractérisation du matériau PET par spectroscopie UV/visible : .....	63
5.	Etude de migration.....	65
6.	Evaluation des phénomènes de migration dans le cas des bouteilles en PET. .	65
6.1.	Migration globale (méthode gravimétrique).....	65
7.	Suivi des phénomènes de migration par spectrométrie IR.....	68
8.	Suivi des phénomènes de migration par spectrométrie UV-Visible. ....	70
9.	Etude de la migration spécifique .....	71
9.1.	Spectrométrie de fluorescence X (XRF) : .....	71
9.2.	Spectrométrie d'absorption atomique AAS :.....	72
<b>Conclusion générale</b> .....		<b>76</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, les emballages en matière plastique ont pris un essor considérable dans leur utilisation comme contenant de divers produits mais plus particulièrement dans l'industrie agroalimentaire.

Ces matériaux plastiques présentent plusieurs avantages dont le faible prix de reviens (matière première), résistance aux chocs en plus d'une facilité de fabrication (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Ils sont en outre recyclables ou incinérables, ce qui permettra, avec le développement continu de technologies liés aux filières de recyclage, d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques.

Le poly (éthylène téréphtalate) ou PET, a progressivement remplacé le PVC pour le conditionnement des eaux minérales et des sodas, étant souvent mis en exergue comme source importante d'acide chlorhydrique lors de son incinération (plus de 550 Kg par tonne de PVC. Il est incriminé comme cause principale à l'origine des pluies acides et source de la corrosion importante des incinérateurs).

Boosté par ces avantage notamment son faible cout et sa polyvalence, le poly (éthylène téréphtalate) (PET) est aujourd'hui largement utilisé comme emballage dans l'industrie alimentaire, plus spécifiquement dans les conditionnements des boissons, eaux minérales...

L'évaluation de l'inertie des matières plastiques au contact des denrées alimentaires, comme le PET, est régie par une réglementation européenne complète et spécifique qui est censé permettre d'assurer la sécurité sanitaire du matériau vis-à-vis du consommateur.

Cependant, plusieurs études ont mis en évidence la présence de substances (phtalates, traces métalliques, alkylphenols, etc.) dont l'origine est controversée. L'hypothèse la plus plausible pour expliquer leur présence est la migration des constituants du PET (monomères, additifs et des substances ajoutées de manière non-intentionnelle) vers les boissons embouteillées, ce qui a généré des doutes à propos de la qualité et la sureté du PET.

Ces auteurs ont attribué ces réponses positives à un effet « cocktail » dans cesboissons embouteillées en PET. Cependant, les données apportées par les différentes études sont difficilement comparables entre elles et parfois aboutissent à des conclusions contradictoires.

Il est apparu nécessaire d'obtenir des informations plus comparables et fiables en reliant la composition des mélanges chimiques présents dans l'eau à l'issue de la migration de l'emballage PET et de potentiels effets toxicologiques. Afin de préciser les facteurs d'influence de la migration, la composition des migrats et le potentiel toxicologique de ceux-ci.

L'objectif est d'apporter une vision globale de la problématique de la migration depuis le PET vers le jus, en prenant en compte un maximum de paramètres. L'objectif est également d'anticiper sur les questions de sécurité sanitaire qui émergent régulièrement à l'occasion de la publication d'articles aux données inquiétantes.

Dans l'état actuel de la réglementation internationale relative aux matières plastiques, de certaines substances comportent des restrictions d'emploi et doivent par conséquent être étudiés, or, les industriels n'utilisent pas le polymère pur pour la fabrication d'emballage alimentaire et la formulation exacte de la composition des matières plastiques est la propriété de chaque fabricant (**Camus, 1996**). En Algérie, ces dernières années, la fabrication des bouteilles plastiques en PET par injection et soufflage est devenue une pratique courante, et les industriels utilisent comme matière première soit la résine soit les granulés qui aboutissent à une préforme dont la liste exhaustive des ingrédients utilisés est parfaitement inconnue). Devant cet état, l'identification de la formulation de la résine est nécessaire et le choix de la matière plastique pour une application alimentaire, ne doit pas être le fruit d'une improvisation, mais guidé par la notion fondamentale d'inertie que seule une combinaison exacte, des matériaux des produits à emballer et leur interaction éventuelle, conduira à une bonne utilisation (**Buiarelli et al. 1993**).

L'objectif du présent travail de recherche vise à étudier l'effet de l'emballage plastique en PET sur le jus de NCA ROUIBA, afin de mettre en évidence, dans les conditions de stockage locales, les interactions éventuelles entre le contenu et le contenant, ainsi que l'effet de ces paramètres sur le polymère en lui-même.

## CHAPITRE 1 : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

### 1. Poly Téréphtalate D'éthylène (PET) :

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère thermoplastique aromatique linéaire appartenant à la famille des polyesters, considéré comme un excellent matériau pour de nombreuses applications. Il est très utilisé pour le conditionnement de l'eau minérale, des jus de fruits, des huiles comestibles, des sauces, des mayonnaises, des ketchups et des boissons gazeuses, il peut être aussi utilisé pour le chauffage au microonde (Ashby, 1988).

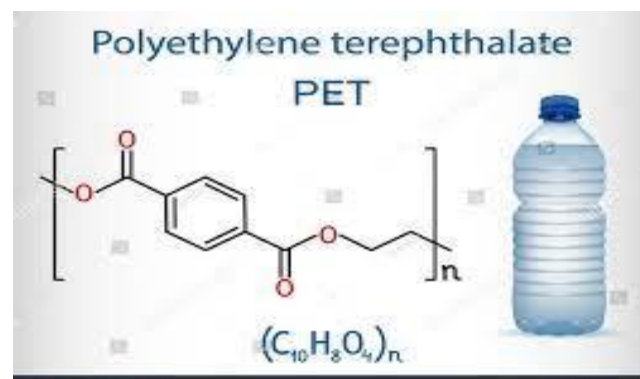


Figure 1 Structure du PET

Ce polyester peut être produit par différentes façon de synthèse dont l'unité de répétition de base, le plus utilisé en industrie alimentaire, est le diacide (1,4 benzène acide dicarboxylique), comme, il existe d'autres unités de base, à savoir :

- Diméthyle-1,4-benzènedicarboxylate-diméthyle téréphtalate.
- Ethane-1,2-diol-monoéthylène glycol.

#### 1.1. Synthèse du PET

Le polyéthylène téréphtalate est obtenu par la polycondensation du monomère bis  $\beta$ hydroxyéthyl-téréphtalate (BHET) (fig.1), lui-même obtenu soit par transestérification catalytique du diméthyle téréphtalate (DMT) et de l'éthylène glycol (EG) ou par une estérification directe de l'acide téréphtalique (TPA) et de l'éthylène glycol.

Ensuite, la deuxième étape consiste en une polycondensation du produit intermédiaire (BHET) produisant un excès d'éthylène glycol qui est éliminé sous vide. Le schéma réactionnel suivant montre les étapes de synthèse du PET au moyen de ces deux procédés

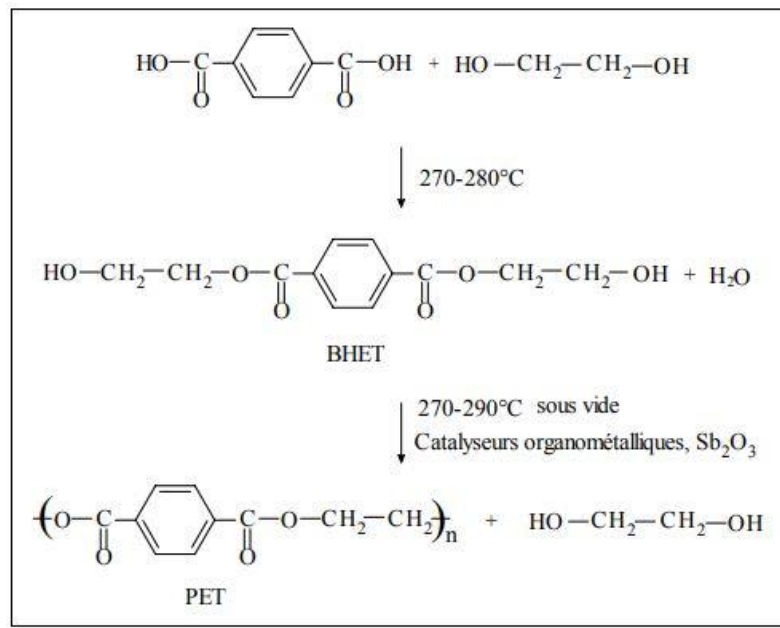


Figure 2 Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.

## 1.2. Synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol :

Ce second procédé se décompose selon le schéma réactionnel suivant (ZIMMERMANN H., 1984).

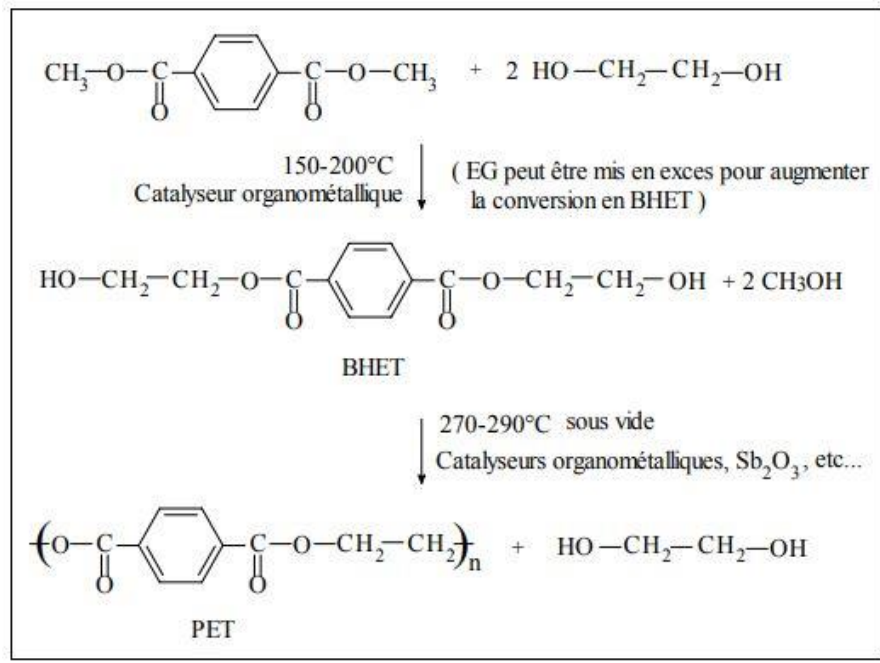


Figure 3 Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol.

La synthèse du PET consiste donc, dans les deux cas, en une polycondensation du BHET, réaction réversible. L'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter la vitesse de la polycondensation mais peuvent entraîner par la suite des réactions de dégradation.

## 2. Applications du pet :

Les divers films et feuilles en PET proposés sur le marché se différencient par leur épaisseur, leur largeur, leur longueur, le diamètre extérieur de la bobine et leur composition. En raison de leurs bonnes propriétés thermomécaniques, optiques et électriques, ils ont trouvé de nombreuses applications dans les secteurs des industries électriques, l'électronique, l'audiovisuel, les arts graphiques, les fournitures de bureaux, les emballages divers, etc...

## 3. Morphologie et structure semi-cristalline du pet :

Il existe plusieurs modes de cristallisation des polymères semi-cristallins. Parmi eux, nous allons brièvement présenter la cristallisation par refroidissement depuis l'état fondu. Puis, on abordera la cristallisation par étirage mécanique (déformation). Chaque mode de cristallisation

induit une microstructure du polymère particulière. Le processus de cristallisation d'un polymère à partir de l'état liquide peut être décrit en trois étapes :

La germination qui conduit à la formation des germes, le développement des cristallites à partir de la croissance de ces germes et l'assemblage des lamelles de cristallites pour former des superstructures sphérolitiques qui rendent le polymère opaque. Les polymères cristallisables, comme le PET ont une partie des chaînes macromoléculaires dans un état amorphe et son rôle est d'assurer la liaison avec les cristallites.

En effet, une cristallisation totale suppose un réarrangement trop important des chaînes macromoléculaires qui participent au développement des cristaux. Dans le cas de bouteilles en PET, la cristallisation est induite par déformation.

Ce mode de cristallisation empêche la formation des sphérolites et génère une microstructure constitués de cristallites de tailles très inférieures aux longueurs d'onde du rayonnement visible, ce qui rend le polymère transparent (**Stockfleth et al. 1993 ; Vigny et al. 1997**).

La structure de la phase cristalline du PET a été déterminée par **Daubeny et Bunn (1954)** au moyen de la diffraction des rayons X. Leurs travaux ont mis en évidence que :

L'arrangement moléculaire du PET présente une configuration planaire. Le cycle aromatique est situé dans le plan défini par le «zig-zag» planaire du squelette de la chaîne

Les interactions intermoléculaires (distance entre les atomes des molécules voisines) sont uniquement de liaisons faibles de type van der Waals. Ces liaisons faibles permettent des changements de conformation gauche/trans des unités glycolytiques que constituent la chaîne polymérique au sein de la phase amorphe (figure 4).

Dans les cas des bouteilles en PET, la conformation trans est favorisée par la cristallisation induite par l'étirage mécanique de la phase amorphe alors que la conformation gauche est caractéristique de l'état amorphe (**Atkinson et al., 2000; Duchesne et al., 2002; Naït-Ali, 2008**).

Dans les cas des bouteilles en PET, la conformation trans est favorisée par la cristallisation induite par l'étirage mécanique de la phase amorphe alors que la conformation gauche est caractéristique de l'état amorphe.



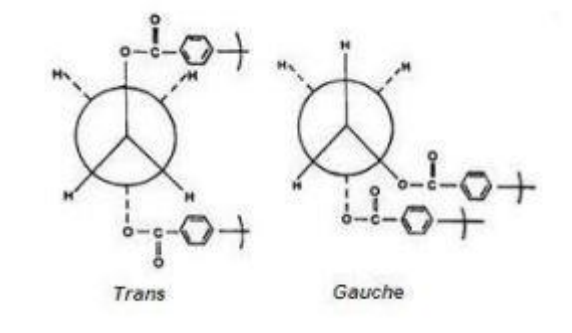


Figure 4 Conformation trans et gauche du PET

La structure cristalline du PET peut être définie par un arrangement triclinique comme le montre la figure 4.

Les paramètres de maille calculés par les auteurs sont les suivants :  $a = 4,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,94 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98,5$ ,  $\beta = 118$ ,  $\gamma = 112$ .

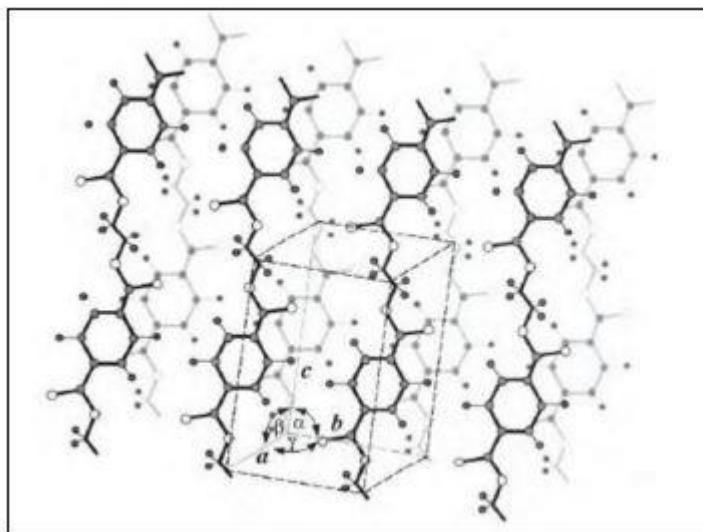


Figure 5 Arrangement triclinique du PET

Contrairement à ces paramètres de maille cristalline, la morphologie semi-cristalline peut varier en fonction de l'histoire thermique du polymère et de la déformation permanente induite par le procédé de mise en forme du PET. Dans notre étude, la caractérisation de la morphologie semi-cristalline, l'arrangement et taille des cristaux dans les bouteilles en PET, s'avère nécessaire pour comprendre les phénomènes de vieillissement chimique et physique du matériau exposé à certaines conditions environnementales.

En effet ces phénomènes de vieillissement induisent et/ou accélèrent la migration des molécules du PET vers l'eau.

#### 4. Propriétés thermiques.

L'analyse thermique du PET par DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Analyse Thermique Différentielle) permet de montrer la présence de trois transitions principales. La première, réversible vers  $T_g=75^\circ\text{C}$ , est la transition vitreuse et correspond à une variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe.

L'intensité de la transition vitreuse varie donc avec le taux de cristallinité. En dessous de cette température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le polymère est figé par des interactions physiques fortes. Au-dessus, la mobilité moléculaire augmente (phénomène endothermique) et il devient caoutchoutique : ses propriétés élastiques augmentent et il devient donc moins rigide. (**SUN D.C., MAGILL J.H., 1989**) montrent que l'orientation d'un polymère entraîne un déplacement de sa  $T_g$  vers les hautes températures.

(**Wunderlich et al.**) Montre que ce phénomène est parfaitement visible pour le PET bi-orienté. La  $T_g$  d'un échantillon obtenu par cristallisation à partir du fondu est de  $80^\circ\text{C}$ , alors que pour un échantillon bi-étiré, elle peut monter à  $100^\circ\text{C}$  environ.

La seconde transition apparaît vers  $145^\circ\text{C}$  et correspond à une recristallisation du PET amorphe, spontanément et partiellement. Cette transition exothermique apparaît pour des matrices dont le taux de cristallinité initial est relativement faible, et disparaît progressivement lorsqu'il augmente.

Enfin, la troisième transition est endothermique et se situe vers  $260-270^\circ\text{C}$ . Elle correspond à la fusion des cristallites et des superstructures. La rigidité des chaînes, liée à la présence de cycles aromatiques, explique le haut point de fusion du PET par rapport aux polyesters aliphatiques.

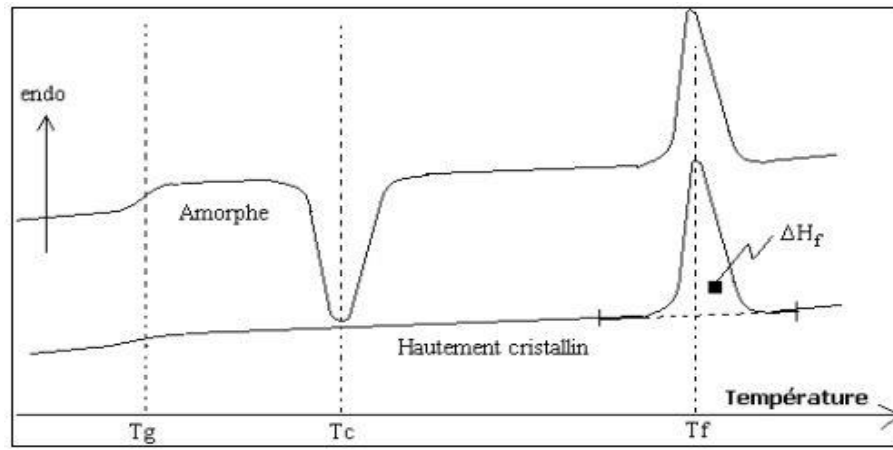


Figure 6 Analyse thermique du PET (DSC).

Le taux de cristallinité peut être estimé à partir du rapport de la chaleur de fusion de l'échantillon  $\Delta H_f$  (aire de l'endotherme de fusion) et de  $\Delta H_f^\circ$ , la chaleur de fusion d'un échantillon 100% cristallin. Cependant, comme le PET recristallise vers 145°C, il est nécessaire de corriger la chaleur de fusion  $\Delta H_f$  par la chaleur de recristallisation  $\Delta H_r$ . Nombre d'auteurs (**P., LANE A.R., CARTER T.J., HAY J.N., 1988**), ont adopté l'enthalpie de fusion référence donnée par Wunderlich :

$$\Delta H_f^\circ = 140 \text{ J/g ou } 26.9 \text{ kJ/mole de motif de répétition.}$$

Le taux de cristallinité est alors défini par :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_r}{\Delta H_r^\circ}$$

Cependant, au cours de la fusion, vers 260°C, une recristallisation a lieu, qui n'est pas toujours perceptible sur le thermogramme.

Elle a malgré tout un effet non négligeable sur la valeur de la chaleur de fusion expérimentale et, par conséquent, sur l'estimation du taux de cristallinité. La DSC modulée en température permet, d'après Wunderlich (**OKAZAKI I. and WUNDERLICH B., 1997**), de remédier à ce problème en séparant sur deux thermogrammes les transitions.

## 5. Propriétés thermomécaniques :

Le PET, principalement utilisé à température ambiante, se présente dans un état vitreux et apparaît donc comme un matériau rigide. A la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), ses propriétés

mécaniques chutent de façon importante (jusqu'à 3 décades pour le module de cisaillement par exemple).

Au-dessus de la  $T_g$ , la mobilité plus importante des chaînes permet, par exemple, l'étirage et l'orientation du polymère par soufflage lorsqu'il est amorphe. Dans ces deux cas (au-dessus et au-dessous de la  $T_g$ ), la cristallinité et l'orientation du PET augmentent ses propriétés mécaniques.

Lorsque le PET est amorphe, son module mécanique augmente vers  $145^\circ\text{C}$ , conséquence de la recristallisation pendant le chauffage. Au-dessus de la température de fusion, la mobilité des chaînes devient suffisamment importante pour que le polymère ait l'apparence d'un liquide visqueux.

La mise en œuvre de ce polymère se fait généralement dans cet état (extrusion, injection).

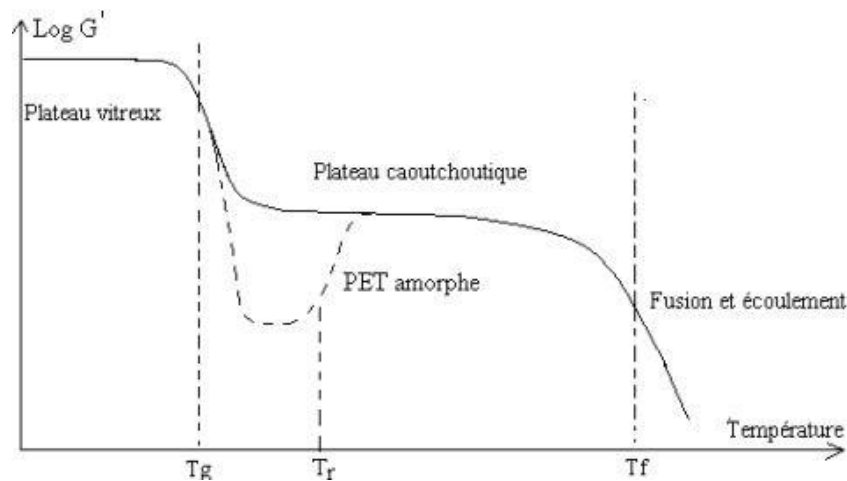


Figure 7 Représentation schématique des propriétés mécaniques (module de cisaillement) du PET.

## 6. Les additifs usuels des bouteilles en PET :

Les adjuvants ou les additifs sont des composés souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, qui ont pour effet principale de modifier les propriétés de la résine, soit pour faciliter la mise en œuvre, soit pour changer les propriétés physiques, chimiques, ou électriques du produit fini. Les adjuvants sont des composés organiques ou organométalliques incorporées généralement en faible concentration aux plastiques, tandis que les additifs sont des substances minérales utilisées en grandes quantités, ses additifs se logent dans la partie amorphe du polymère car cette dernière offre un volume permettant son insertion et une flexibilité par rapport aux segments cristallins.

### 6.1. Agents antibuée :

La clarté optique des matériaux d'emballage contenant des aliments à forte teneur en eau (légumes, fruits, fromages divers, boissons) ou les films de serre peuvent être altérés après refroidissement en dessous du point de rosée par la formation de petites gouttelettes d'eau discrètes sur la surface intérieure des films rendant le contenu invisible. L'ajout d'agents anti buée tel que le polyglycerol ou le polyoxy ethylene peuvent être très utile.

### 6.2. Absorber UV :

Les absorbants UV sont conçu pour protéger le contenu des emballages en PET des effets nocifs des rayons UV.

## 7. Vieillessement Et Dégradation Du Pet :

La mise en température du PET favorise sa dégradation en plus la présence de molécules d'eau dans les granules avant sa mise en œuvre ou d'oxygène dans l'extrudeuse, les molécules se dégradent plus rapidement par dégradation hydrolytique et thermo-oxydative respectivement. A ces réactions de dégradation viennent s'ajouter des décompositions par hydrolyse ou par oxydation dans l'air.

**Fayolle et Verdu (2005)** ont défini le vieillissement comme une modification de la structure et/ou la composition du matériau polymère causée par sa propre instabilité, par l'interaction avec l'environnement, par une contrainte mécanique ou bien par combinaison de plusieurs de ces causes. En fait, on distingue deux processus de vieillissement :

Le vieillissement chimique qui entraîne des modifications de la structure macromoléculaire et les propriétés mécaniques du polymère.

Le vieillissement physique qui modifie la configuration spatiale du réseau macromoléculaire ou la composition du matériau polymère.

Les aspects spécifiques de ces deux vieillissements dans les cas du PET feront l'objet des sections suivantes.

### 7.1. Vieillissement chimique du PET :

Plusieurs réactions de dégradation peuvent avoir lieu pendant la synthèse, le processus de fabrication des bouteilles et le recyclage du PET. La présence ou l'absence de ces phénomènes de vieillissement est directement liée au type et à la quantité de comonomères et catalyseurs employés durant la synthèse du PET (**Pennarun, 2001 ; Romão et al. 2009a**). La plupart de ces dégradations se produisent sous l'effet de la température, quand on porte le PET à l'état fondu. Mais la présence d'oxygène et d'eau pendant l'extrusion des granulés peut aussi être à l'origine d'un vieillissement chimique du matériau polymère.

### 7.1.1. Décomposition thermique :

Le PET possède, par rapport à bon nombre de polymères, une bonne tenue thermique (< 150°C) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes). Cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations par scission de chaîne augmentent rapidement (ZIMMERMANN H., 1984) et suivent le schéma réactionnel suivant (PILATI F., 1989) :

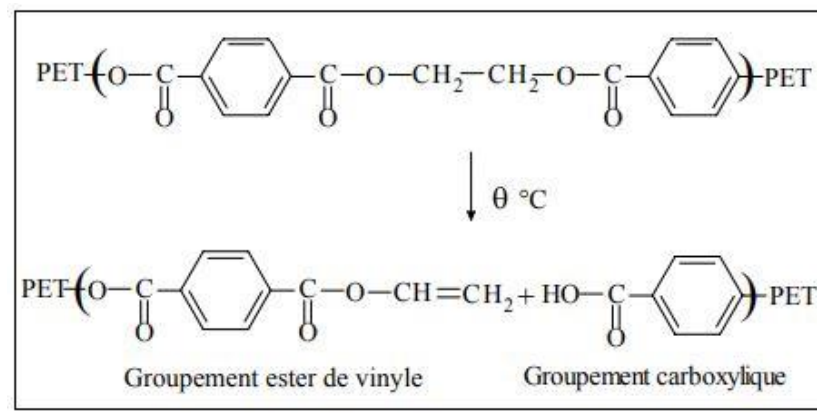


Figure 8: Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne.

Au cours de cette dégradation, il y a donc formation de fin de chaînes vinyliques qui peuvent réagir avec une fin de chaîne alcoolique pour former de l'acétaldéhyde et une fonction ester entre les deux chaînes de PET. Il y a également formation de fins de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorisant ainsi les réactions d'hydrolyse.

### 7.1.2. Décomposition par hydrolyse et par oxydation :

#### (a) Décomposition par hydrolyse :

L'hydrolyse du PET est un processus réversible qui consiste en une coupure des liaisons esters de la chaîne du polymère en présence d'une molécule d'eau. Chaque scission de la chaîne entraîne la formation des groupements terminaux d'acide carboxyliques et hydroxyles.

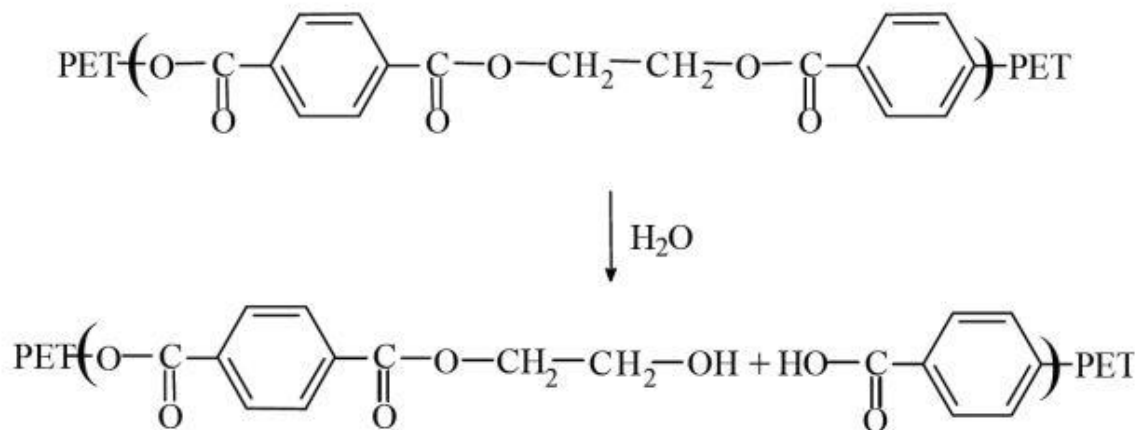


Figure 9 Dégradation du PET par hydrolyse (Nait-Ali, 2008).

Cette réaction (hydrolyse/ polycondensation) est auto-catalysée par la formation d'extrémités de chaînes acides carboxyliques, en effet, l'étude de la sensibilité hydrolytique du matériau peut être suivie par le dosage des fins de chaînes acides carboxyliques.

Le schéma général pour décrire les mécanismes d'oxydation d'un polymère est le suivant :

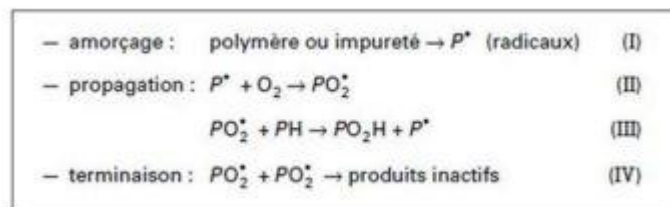


Figure 10 Schéma général des mécanismes de dégradation par de dégradation par oxydation (Verdu, 1990).

Selon **Verdu (2002)**, ce processus comprend les étapes suivantes :

- I. Formation des radicaux libres ( $P^\circ$ ).
- II. Transformation des radicaux primaires en radicaux peroxyde ( $\text{PO}_2^\circ$ ) en présence d'oxygène.
- III. Arrangement d'un atome d'hydrogène sur le polymère pour former de groupements hydroperoxydes ( $\text{PO}_2\text{H}$ ), thermiquement instables.
- IV. L'étape de terminaison avec le réarrangement de  $\text{POOP}^\circ$  pour former de produits inactifs tels que des peroxydes ( $\text{POOP}$ ) et de l'oxygène. L'étape d'amorçage (I) peut être activée :



- Thermiquement par rupture des liaisons les plus faibles du polymère et on parle d'une dégradation thermo-oxydative.
- Photochimiquement par exposition à l'UV solaire et on parle de photo-dégradation.
- Radiochimiquement par interaction du polymère aux radiations ionisantes (rayons X,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.). - Chimiquement par contact avec des réactifs oxydants (permanganate de potassium, bichromate de potassium, etc.).

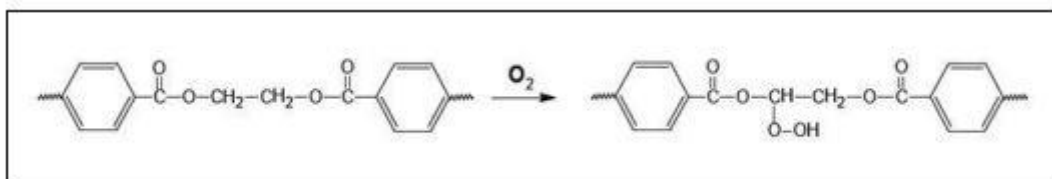
Dans le cadre de notre étude, les bouteilles en PET, les deux mécanismes d'oxydation qui nous concernent sont la thermo-oxydation et la photo-oxydation de ces polymères. Ces deux phénomènes de vieillissement chimique sont présentés dans les sections suivantes.

### 7.1.3. La thermo-oxydation du PET :

La cause principale de cette dégradation est le contact du polymère avec l'oxygène combiné à la température. Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'oxydation thermique ne concerne que les zones amorphes et peut se produire dans toutes les étapes du cycle de vie d'un polymère (Verdu,2002).

Le mécanisme de thermo-oxydation du PET a été décrit comme un processus généré au niveau des méthylènes de la chaîne du polymère des groupements hydroperoxydes (Figure 11).

Puis, une rupture homolytique de la chaîne peut se produire entraînant une détérioration irréversible du matériau polymère (Kovarskaya et al.1968 ; Naït-Ali, 2008). Les changements de distribution du poids moléculaire et des endommagements au niveau de la surface du matériau polymère sont les principaux changements générés par cette décomposition. Ces détériorations ont un impact direct sur les propriétés mécaniques du matériau polymère (résistance à la traction et élongation). Par conséquent les possibilités de mise en forme du polymère sont réduites (Paci et La Mantia, 1998).



*Figure 11 Dégradation thermo-oxydative du PET (Naït-Ali, 2008).*

De plus, la thermo-oxydation peut produire de substances chromophores qui donnent une couleur jaunâtre au PET. Cette couleur n'est pas souhaitable pour les emballages destinés aux boissons surtout au niveau du conditionnement de l'eau car la transparence donne une sensation de pureté. L'étude des variations de la couleur du PET et l'identification des substances responsables de ce phénomène ont été traitées par plusieurs auteurs (**Edge et al., 1995; Ciolacu et al., 2006; Romão et al., 2009b**). La stabilité du PET vis-à-vis de l'oxydation est dépendante du taux de diéthylène glycol utilisé durant la synthèse et du catalyseur utilisé pour la transestérification du PET. En effet, **Yang et al. (2010)** ont mis en évidence que les catalyseurs à base de titane (utilisé pendant la polycondensation du PET) augmentent considérablement la thermo-oxydation, par rapport aux catalyseurs à base d'antimoine. Par contre ces derniers donnent une coloration jaune au PET.

#### 7.1.4. La photo-dégradation du PET :

Un polymère exposé à la lumière solaire et à l'air, peut être sujet au vieillissement photochimique. En effet, c'est le cas pour le PET qui absorbe dans une longueur d'onde ( $\lambda$ ) située à l'extrême limite de l'UV solaire ( $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 330 \text{ nm}$ ). Cette dégradation est un phénomène superficiel, l'épaisseur de la couche dégradée est fonction décroissante de l'absorptivité du matériau et peut être limitée par la diffusion de l'O<sub>2</sub> (**Verdu, 2002**).

**Fechine et al. (2002)** ont étudié les changements sur la morphologie et cristallinité sur des films en PET à cause de la photo-dégradation. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a mis en évidence des pertes d'orientation bi axiale des films.

#### 8. Mise en œuvre des bouteilles en PET :

Dans l'industrie, deux procédés de fabrication des corps creux en matériau polymère sont en compétition : l'extrusion-soufflage et l'injection-soufflage, la société NCA ROUIBA procède selon la deuxième méthode. Cependant, la partie injection se fait au niveau du fournisseur de préformes (SGT).

Les propriétés mécaniques du PET, notamment sa faible viscosité à l'état fondu, ont favorisé la deuxième technique qui est décomposable en trois étapes (**DENIS G, 1996**) :

- l'extrusion-plastification de la résine de base.
- l'injection de la matière fondue.
- le soufflage de la préforme et son refroidissement simultané.

### 8.1. Injection des préformes :

Le PET peut être injecté en une seule fois, ou pour des raisons de protection des aliments (de l'oxygène, par exemple), d'esthétique ou de sécurité alimentaire, il peut être injecté en plusieurs couches (barrière fonctionnelle) ou co-injecté avec un autre polymère.

Cette étape se subdivise en deux phases distinctes. La première est le remplissage du moule grâce à la pression exercée par la vis de l'extrudeuse sur le polymère fondu lors de son mouvement axial.

Souvent, pour augmenter les cadences de production, la matière fondue est injectée simultanément dans plusieurs empreintes de moules, placées en parallèle.

Cette opération a lieu sous haute pression afin d'obtenir une vitesse d'injection élevée, une bonne compensation des forces de frottements tout au long du circuit d'injection et un bon remplissage des empreintes. Au cours de la seconde phase, une pression inférieure est maintenue sur le polymère afin de compenser le retrait important dû au refroidissement de la préforme et de sa cristallisation éventuelle. Le retrait peut atteindre 2 à 3% pour le PET. Cependant, la préforme en PET est refroidie rapidement pour inhiber la cristallisation et pour permettre une orientation plus homogène lors du soufflage ultérieur.

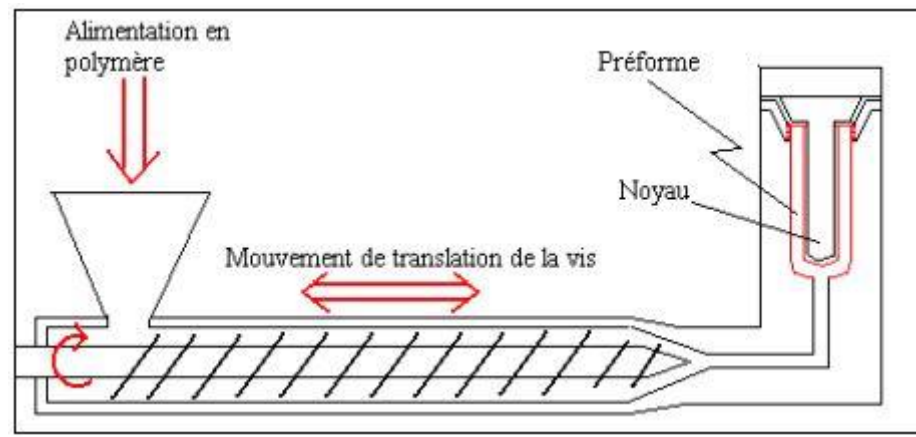


Figure 12 Représentation schématique des phases d'extrusion-plastification et d'injection du PET.

A la fin de cette étape de remplissage, un brusque retour de la vis d'extrudeuse permet de séparer les carottes d'injection de la préforme qui est alors prête à être soufflée. La préforme se présente alors comme un tube épais dont le col est déjà définitivement achevé (diamètre, pas de vis, ouverture, etc...).

## 8.2. Soufflage :

Dans le cadre de l'opération de soufflage NCA ROUIBA utilise une souffleuse de type SIDEL



Figure 13 souffleuse de préformes SIDEL.

Cette étape permet de mettre en forme la bouteille. La préforme est chauffée par rayonnement infra-rouge, puis placée dans le moule de soufflage à une température supérieure à la  $T_g$ . Un noyau comportant un orifice à son extrémité permet l'injection d'air sous pression et l'étanchéité de la préforme. Le noyau permet d'étirer mécaniquement le fond de la préforme jusqu'au fond du moule. Ensuite, sous l'action de la pression, la préforme gonfle jusqu'aux parois du moule. Ce dernier est refroidi en permanence afin de permettre un refroidissement rapide de la bouteille, et éviter une rétraction du matériau par relaxation de l'orientation ou par cristallisation

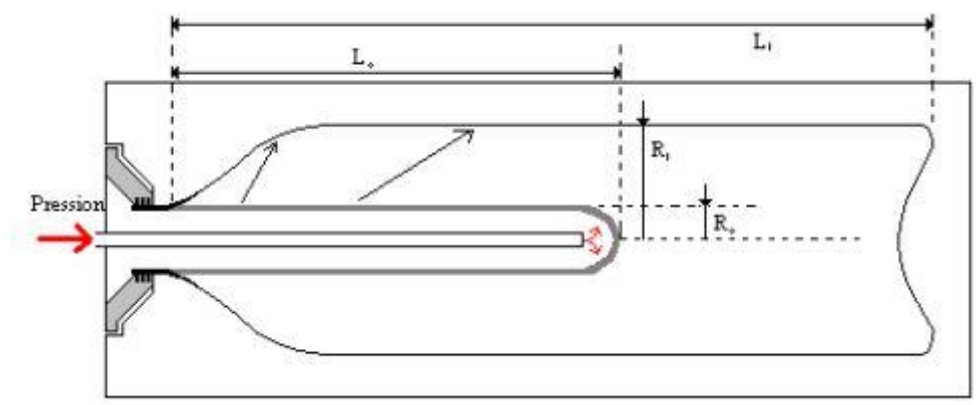


Figure 14 Obtention d'une bouteille par soufflage d'une préforme.

Au cours de cette opération de soufflage, le matériau polymère est bi-orienté par étirement axial et radial (Figure 14). En effet, l'étirage provoque une orientation des segments de chaînes

situées entre les points d'enchevêtrements de la matrice. Il y a ainsi création d'ordre dans le système, et donc abaissement de l'entropie et modification de l'énergie interne.

Le soufflage du PET s'effectue ainsi vers 95 à 100°C, à une vitesse d'étirage de l'ordre de 600 à 800 mm/s. A cette température, la mobilité moléculaire est suffisante pour permettre le soufflage et la bi-orientation, mais pas la relaxation des chaînes du fait du refroidissement rapide sur les parois.

## **Chapitre 2 : la migration emballage en PET/ aliment :**

## Introduction :

À partir du début des années 80, le PET a progressivement remplacé d'autres matériaux (polychlorure de vinyle et verre) utilisés pour le conditionnement et le stockage des aliments dans les grandes distributions. La préférence de ce polyester comme emballage pour l'eau et autres produits alimentaires est due à ses propriétés physiques telles que la légèreté, la transparence, l'étanchéité aux gaz et son inertie chimique (Franz, 2002).

De nombreuses études ont trouvé l'existence de certaines substances des bouteilles en PET dans le contenu (eau, boissons ... etc). Leur présence est presque incompatible avec la pollution des ressources. L'origine de ces substances est controversée. Une hypothèse possible est qu'en raison de certaines conditions de stockage (temps, température, exposition aux UV, etc.), les composants d'emballage (monomères, catalyseurs, additifs, NIAS en anglais NonIntentionallyAdded Substances et composants nouvellement formés) diffusent dans les boissons embouteillées (migration des constituants des bouteilles en PET vers les boissons).

Ce chapitre vise à présenter les notions générales sur la migration des constituants des emballages en poly (éthylène téréphtalate) (PET) et les facteurs qui influencent leur migration.

### **1. Interactions emballage/ aliment :**

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques (**Konkol, 2004**). 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 ci-dessous.



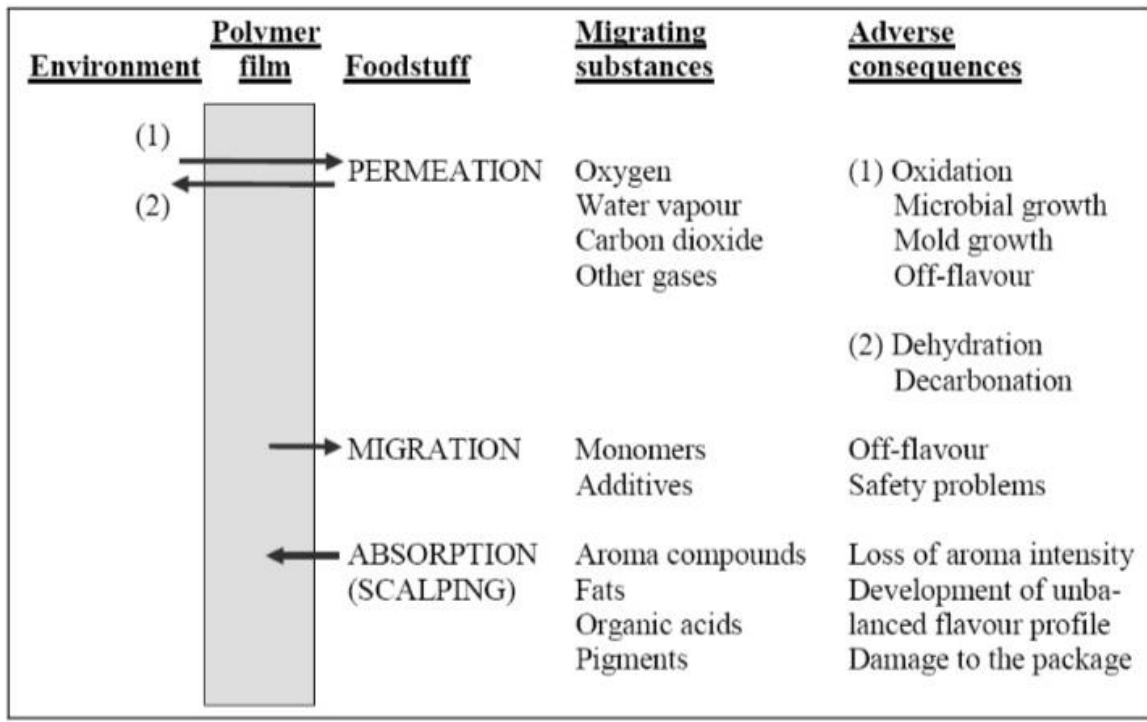


Figure 15 Transferts de matières emballage/aliment (Nielsen et Jägerstad, 1994)

### 1.1. La perméation :

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O<sub>2</sub> vers l'aliment, le CO<sub>2</sub> 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) (Feigenbaum et al. 1993 ; Konkol, 2004 ; Zaki, 2008 ; Severin et al. 2011).

### 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 (Severin et al, 2011). 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 (Verdu, 1990 ; Zaki, 2008). 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) (**Feigenbaum et al. 1993**). 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 (Sax, 2010).

### 1.3. La migration :

La migration des composants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, néoformés, etc.) vers le produit conditionné est un type d'échange de matière, et c'est pourquoi elle est considérée comme un problème de sécurité alimentaire. La migration peut être définie comme le transfert de matière d'une source externe vers aliments (**Simoneau, 2008**).

## 2. La migration polymère/ aliment :

Généralement, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment. Il peut y avoir un processus de migration de l'emballage en polymère vers le produit fini décrit en trois étapes étroitement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes (**Lau et Wong, 2000**) :

- La diffusion du migrant à travers le polymère contrôlée par la vitesse de migration d'une substance à travers chaque phase.
- La solvatation à l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage (K).
- La dispersion dans l'aliment qui dépend du coefficient de diffusion « propriété de la substance » du migrant dans l'aliment, ainsi que la solubilité qui est particulièrement le cas avec les liquides.

## 2.1. Facteurs influençant la migration :

Il existe des facteurs internes et externes qui affectent directement sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage.

Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et conditions d'exposition ou l'utilisation de matériaux sont des facteurs externes qui affectent la diffusivité.

Les facteurs internes se réfèrent aux propriétés inhérentes de diffusion des molécules et matériaux tels que la nature chimique de la substance (monomères, additifs, ...) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère.

La migration dépend de la structure chimique du migrant tel que la forme, la taille, la polarité, la concentration du migrant ainsi que sa solubilité dans l'aliment ou dans le simulant ainsi le temps du contact (stockage) (**Al Rayes, Layal, 2013**).

## 3. La nature des constituants du polymère :

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition (monomères, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les additifs (stabilisants et adjuvants technologiques), utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé.

De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques, non listées dans le règlement N°10/2011, telles que des impuretés des monomères, des produits de dégradation des additifs et des polluants du PET recyclé, peuvent être aussi présentes dans le polymère. Ces composés sont aussi d'éventuels migrants et beaucoup d'entre eux restent encore à identifier (**Skjevrak et al., 2005; Grob et al., 2006**).

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules. Feigenbaum et al. (1993) ont rapporté que le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse moléculaire augmente.

Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau ci-dessous ont été listées :

Tableau 1 Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire d'après Feigenbaum et al. (1993)

Poids moléculaire (PM) du migrant (g/mole)	Type de migrant	Caractéristiques
PM < 250- 300	Monomères les plus communs. Quelques additifs (p.ex.BHT).	Migration spontanée due à la volatilité des composés.
200 < PM < 1200	Peu de monomères. Additifs communs. Produit de dégradation.	Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux/gras).
PM > 1200	Autres additifs. Oligomères. Produits de dégradation des additifs de grande masse.	Migration très basse.

D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids moléculaire supérieur à 1000g/mol ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent pas un risque pour la santé humaine (**Severin et al. 2011**).

En ce qui concerne la structure du diffusant, selon les références citées par Pennarun (2001), les molécules linéaires diffusent 1000 fois plus vite que les molécules de forme sphérique avec la même masse moléculaire. Scott (1988) a mis en évidence que l'introduction des groupes tert-butylé dans les antioxydants phénoliques diminue la diffusion de ceux-ci.

#### 4. La nature et l'état du polymère :

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de la nature et de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfines et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA). Par contre, le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante (**Pennarun, 2001 ; AFSSA, 2006**).

#### 5. La cristallinité du polymère dans l'emballage plastique :

Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. La phase cristalline est composée par un assemblage ordonné des chaînes polymériques liées entre elles. Les chaînes de la phase amorphe sont plus ou moins désordonnées et jouent le rôle de liaison entre les cristallites qui constituent la phase cristalline.

Les phénomènes de diffusion ont été décrits au moyen de deux modèles : un modèle de volume libre et un modèle moléculaire. Dans les deux cas, la diffusion est basée sur l'existence d'une reptation entre les microcavités ou les vides de la phase amorphe des polymères semi-cristallins. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces. La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en diminuant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. En effet, la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes et allonge le chemin de diffusion. C'est pour cette raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion (**Hedenqvist et Gedde, 1996 ; Limm et Hollifield, 1996 ; Sammon et al., 1997**).

De plus, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité (**Pennarun, 2001**).

## 6. Le milieu au contact :

L'interaction entre le matériau polymère et la capacité de dissolution du migrant par l'aliment ont été examinées par **Feigenbaum et al. (1993)**. En effet, le caractère lipophile ou hydrophile du migrant va déterminer sa capacité à diffuser vers l'aliment. Les monomères, stabilisants et adjuvants technologiques sont habituellement des molécules lipophiles. Même si leur diffusion est possible dans les aliments aqueux, ils migrent davantage dans les aliments gras.

En termes d'interaction, il existe une possibilité de pénétration du milieu de contact dans l'emballage polymérique en fonction de leurs affinités, par exemple les matières grasses dans les polyoléfines ou bien l'eau dans le PET (AFSSA, 2006). Cette introduction des molécules dans l'ensemble des chaînes macromoléculaires entraîne une baisse de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère et accélère la diffusion (**Zaki, 2008**). Une autre conséquence de la pénétration de solvant dans le polymère est le gonflement. Le gonflement endommage la structure interne du polymère ce qui implique que la sorption des autres constituants de l'aliment est facilitée (**Konkol, 2004**).

## 7. La température :

Plusieurs auteurs (**Limm et Hollifield, 1996 ;Tehrany et Desobry, 2004**) ont décrit l'influence de la température sur le coefficient de diffusion (D) représentée par l'équation d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

Où  $D_0$  est le coefficient de diffusion à une température infinie (J/mol),  $E_d$  est l'énergie d'activation de la diffusion,  $T$  est la température (K) et  $R$  est la constante de gaz parfaits. L'énergie d'activation représente l'énergie nécessaire pour avoir un chemin assez grand entre les chaînes polymériques pour qu'une molécule puisse s'y déplacer.

Cependant, la diffusion dans les polymères vitreux au voisinage de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ne suit pas l'équation d'Arrhenius mais plutôt une équation de type William, Landel et Ferry (WLF) caractérisée par une énergie d'activation ( $E_d$ ) que n'est pas constante et varie en fonction de la température (**Etienne et David, 2002**).

## 8. CADRE REGLEMENTAIRE EUROPEEN SUR LES MATERIAUX A ENTRER EN CONTACT AVEC LES DENREES ALIMENTAIRES :

La réglementation européenne concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, a pour but de préserver et garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur.

Pour cela, il existe des directives spécifiques en fonction du matériau considéré. 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.

Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité.

### **8.1. Liste de l'Union des substances autorisées :**

Seules les substances figurant sur la liste de l'Union des substances autorisées (ci-après «la liste de l'Union») établie à l'annexe I peuvent être utilisées intentionnellement dans la fabrication de couches en matière plastique de matériaux et d'objets en matière plastique.

#### **8.1.1. La liste de l'Union comprend :**

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

### **8.2. Règlement (CE) no 1935/2004 :**

#### **8.2.1. Limite de migration globale (LMG) :**

Les substances cédées par les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires ne doivent pas entraîner de modifications inacceptables de la composition des denrées. Les bonnes pratiques de fabrication permettent de fabriquer des matériaux en matière plastique de telle sorte qu'ils ne cèdent pas plus de 10 mg de substances par dm<sup>2</sup> de surface du matériau. Si l'évaluation des risques d'une substance donnée ne préconise pas un niveau inférieur, ce niveau devrait être fixé comme limite générique pour l'inertie d'un matériau en matière plastique, c'est-à-dire comme limite de migration globale. Pour obtenir des résultats comparables lors du contrôle de conformité à la limite de migration globale, les essais devraient être réalisés dans des conditions normalisées, durée, température et milieu d'essai (simulant de denrée alimentaire), représentant les pires conditions d'utilisation prévisibles du matériau ou de l'objet en matière plastique.

Les denrées alimentaires étant des matrices complexes, analyser les substances migrantes dans celles-ci peut poser des difficultés. Par conséquent, il y a lieu de désigner des milieux d'essai simulant le transfert des substances du matériau en matière plastique aux denrées alimentaires. Ces milieux doivent représenter les principales propriétés physicochimiques des denrées alimentaires.

Directive 85/572/CEE: précise la liste des simulants et indique comment faire le choix des simulants appropriés pour réaliser les essais de migration, en tenant en compte de la composition chimique des denrées alimentaires et aussi de leur état physique. Dans le cas des jus embouteillés qui a habituellement un pH qui ne dépasse pas 4,5, le simulant B (Acide acétique à 3 %) doit être utilisé pour la réalisation des tests de migration.

### 8.3. Conditions de contact lors du recours aux simulants :

Selon la Directive 82/711/CE (modifiée par les directives 93/8/CEE puis 97/48/CE) : L'échantillon est mis en contact avec le simulant de manière à reproduire les pires conditions d'emploi prévisibles quant à la durée de contact (tableau 1) et à la température de contact (tableau 2).

Tableau 2 Durée de contact.

Durée de contact dans les pires conditions d'emploi prévisibles	Durée d'essai
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 h
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 6 \text{ h}$	6 h
$6 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$1 \text{ j} < t \leq 3 \text{ j}$	3 j
$3 \text{ j} < t \leq 30 \text{ j}$	10 j
$> 30 \text{ j}$	Voir les conditions spécifiques

Tableau 3 Température de l'essai.

Conditions de contact dans les pires conditions d'emploi prévisibles	Conditions d'essai
Température de contact	Température d'essai
$T \leq 5 \text{ °C}$	5°C
$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20°C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40°C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70°C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100°C ou température de reflux
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 C°
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 C°
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 C°
$150 \text{ °C} < T < 175 \text{ °C}$	175 C°
$T > 175 \text{ °C}$	Régler la température sur la température réelle au niveau de l'interface avec la denrée alimentaire (°)



- Pour le cas des jus conditionnés dans les bouteilles en PET la durée d'essai est de 10j à une température de 40C°.
- Selon la directive 90/128/CEE [26] :

### 8.3.1. Limite de migration spécifique (LMS) :

Cette limite de migration concerne les migrants de façon individuelle, 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 dm<sup>2</sup> de surface, soit :

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

Une substance qui aurait une LMS supérieure à la limite de migration globale (60 mg/kg ne se voit pas attribuer de limite de migration spécifique (la condition migration globale <60 mg/kg étant alors plus sévère).

- Selon la Directive 2002/72/CE :

Les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent libérer les substances suivantes en quantités supérieures aux limites de migration spécifiques ci-dessous :

- Baryum = 1 mg/kg de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire.
- Cobalt = 0,05 mg/kg de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire.
- Cuivre = 5 mg/kg de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire.
- Fer = 48 mg/kg de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire.
- Lithium = 0,6 mg/kg de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire.
- Manganèse = 0,6 mg/kg de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire.
- Zinc = 25 mg/kg de denrée alimentaire ou de simulant de denrée alimentaire.

- Selon le RÈGLEMENT (UE) 2020/1245 :

Liste générale des limites de migration pour les substances migrant à partir de matériaux et objets en matière plastique :

Nom	Sels autorisés conformément à l'article 6, paragraphe 3, point a)	LMS [mg/kg de denrée alimentaire ou simulant de denrée alimentaire]
Aluminium	Oui	1
Ammonium	Oui	-
Antimoine	Non	0.04
Arsenic	Non	ND
Baryum	Oui	1
Cadmium	Non	ND (LD 0.002)
Calcium	Oui	-
Chrome	Non	ND
Cobalt	Oui	0.05
Cuivre	Oui	5
Europium	Oui	0.05
Gadolinium	Oui	0.05
Fer	Oui	48
Lanthane	Oui	0.05
Plomb	Non	ND
Lithium	Oui	0.6
Magnésium	Oui	-
Manganèse	Oui	0.6
Mercure	Non	ND
Nickel	Non	0.02
Potassium	Oui	-
Sodium	Oui	-
Terbium	Oui	0.05
Zinc	Oui	5

ND : non détectable ; LD : limite de détection déterminée

## CHAPITRE 3 : TRAVAUX DE RECHERCHES

## INTRODUCTION.

De nombreux travaux de recherche ont été réalisés afin de comprendre comment les emballages plastiques comme le PET réagissent avec le contenu (principalement les boissons), en étudiant l'influence de différents paramètres comme les conditions de stockage (temps, température ect...) sur les phénomènes d'interaction contenu-contenant afin d'éviter les contaminations pouvant présenter un risque pour le consommateur. (Pierre-Yves Pennarun.2001)

Dans cette étude, notre contribution portera essentiellement sur la mise en place de procédures permettant d'évaluer les phénomènes de migration globales et spécifiques dans le cas de bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement du jus.

Ce chapitre se compose des 3 parties suivantes :

- Dans la partie 1, nous allons décrire les différentes techniques de contrôle qualité des bouteilles soufflées en PET.
- Dans la partie 2, nous allons définir un protocole à suivre pour l'évaluation des phénomènes de migration (du PET vers les boissons) en se référant à la réglementation et à la littérature.
- Dans la partie 3, nous allons décrire les techniques qui ont été utilisées pour la réalisation de notre étude (caractériser de la bouteille en PET, détermination des taux de migration globale et spécifique).

### 1. Contrôle des bouteilles soufflées en PET.

Avant d'entamer notre étude et pour nous familiariser avec notre emballage en PET, nous avons commencé par faire le contrôle qualité essentiellement des caractéristiques physiques de ce dernier, en se référant à la fiche technique interne de l'entreprise Rouïba.

#### **Principe.**

Le contrôle qualité des bouteilles en PET se fait aux moyens d'instruments de mesures étalonnés, et de tests physiques. Le but étant de vérifier et maîtriser la géométrie des bouteilles et chaque partie qui les composent.

## Méthode.

Pour réaliser ces contrôles, nous aurons besoin de 5 bouteilles soufflées en PET (grandes bouteilles et petites bouteilles) de la même gamme excellence NCA Rouiba.

- Equipement nécessaire.
- Balance de précision
- Trusquin digital
- Pied à coulisse
- Micromètre numérique

### 1. Vérification du poids.

Le contrôle du poids des bouteilles soufflées se fait à l'aide d'une balance de précision, le poids est exprimé en gramme (gr).



Figure 16 Balance de précision.

## **2. Vérification dimensionnelle.**

### 2.1. Hauteur :

La mesure de la hauteur des bouteilles se fait à l'aide d'un Trusquin numérique. Elle est réalisée comme suit :

Définir l'origine (zéro absolu) de la surface de référence en mettant l'appareil sous tension et en appuyant sur ON/OFF, puis desserrer le levier de blocage et descendre le coulisseau en tournant à l'aide de la manivelle. Appuyer ensuite la pointe à tracer délicatement sur cette surface de référence.

Déplacer le bloc coulissant en tournant la vise de serrage, placer la bouteille sur la surface de référence du trusquin. Appliquer ensuite la pointe à tracer sur la partie supérieure de la bouteille jusqu'à ce qu'elle soit immobilisée.

Relever la mesure qui est directement accessible sur le cardon d'affichage, la valeur est exprimée en mm.



Figure 17Trusquin numérique

## **2.2. Epaisseur :**

La mesure de l'épaisseur de la bouteille ainsi que chaque partie composante de cette dernière se fait à l'aide d'un pied à coulisse numérique.

- Après avoir placé l'interrupteur Marche/Arrêt en position Marche, fermer les becs du pied à coulisse et maintenir la touche Origine enfoncée pendant plus d'une seconde. La mention 0.00 s'affiche, l'initialisation de l'origine (détermination du point zéro) et alors terminée.
- Pour effectuer des mesures absolues (mode ABS), placer la bouteille et/ou chaque partie composante de la bouteille dans le sens de l'épaisseur entre les principales surfaces de mesures pour mesure intérieure du pied à coulisse, fermer les becs jusqu'à ce qu'ils touchent à peine les deux côtés de la bouteille et/ou chaque partie composante de la bouteille.
- Relever la mesure sur l'afficheur, la valeur affichée est exprimée en mm.



Figure 18 Pied à coulisse numérique

### **2.3. Diamètre :**

- Mesurer le diamètre haut et le diamètre bas de la bouteille, ainsi que chaque partie composante de la bouteille individuellement à l'aide d'un micromètre numérique.
- Pour chaque partie qui compose la bouteille soufflée, procédez au préalable au découpage des différentes parties à l'aide d'un coupeur de bouteilles en plastique.
- Le point de départ (zéro) doit être ajusté avant la mesure.
- Amener lentement la surface de mesure de la broche au contact de la bouteille et/ou chaque partie composante de la bouteille, jusqu'à ce qu'elle soit immobilisée, puis tourner le limiteur de couple.
- Appliquer la force de mesure appropriée et relever la mesure indiquée sur le cardant d'affichage, la valeur est exprimée en  $\mu\text{m}$ .
- Les mêmes tests pour la caractérisation physique des bouteilles ont été appliquées pour les grandes bouteilles (prise du poids, épaisseur et diamètre).





Figure 19 Micromètre numérique

## 2. Mise en place de la procédure pour l'étude de migration.

**La migration :** C'est le phénomène de déplacement de la matière du matériau vers la denrée alimentaire mise en contact.

### 2.1. L'échantillonnage :

L'étude de migration portera sur un lot de 3 bouteilles de 33 cl et de 3 bouteilles de 75 cl vierges (plus deux bouteilles utilisées comme témoin) de la gamme excellence fabriquée à NCA ROUIBA.

### 2.2. Méthodologie.

Afin d'établir un protocole pour la réalisation de notre étude de migration, nous nous sommes référés aux différents règlements portant sur ce genre d'études ainsi que des travaux réalisés dans cette thématique.

Deux méthodes sont proposées à savoir la méthode directe par remplissage de la bouteille et la méthode d'immersion appliquée sur des éprouvettes découpées de la bouteille, ceci va nous permettre d'adopter le protocole le plus approprié.

### (a) Méthode 1 (immersion).

- Préparer une solution d'acide acétique à 3% par dilution du réactif pur (acide acétique glacial) dans de l'eau distillée. Ce sera notre simulant qui va remplacer notre jus.
- Mesurer le pH et la conductivité (caractéristiques du simulant avant étude de migration).

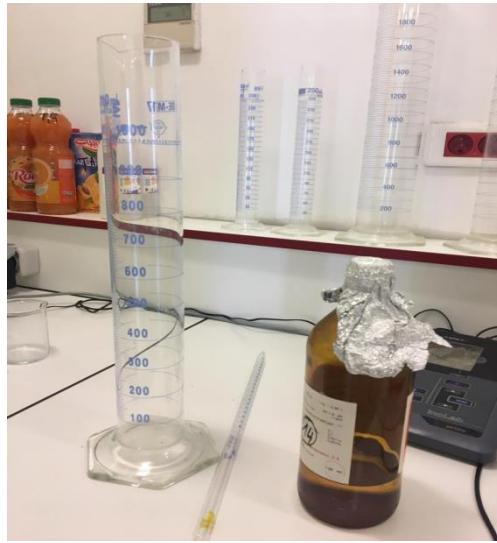


Figure 20 Préparation de la solution acide acétique 3%.



Figure 21 pH mètres



Figure 22 Conductimètre

- Découper dans la bouteille en PET un nombre d'éprouvettes tel que la masse totale soit d'environ 10 grammes.

Dans un souci de représentativité de l'ensemble des parties de la bouteille, nous avons pris plusieurs échantillons, cinq échantillons pris de l'épaule, cinq pris du corps et cinq pris de la base de la bouteille.

- Noter la surface des éprouvettes (exprimée en  $\text{dm}^2$ ) à mettre en contact avec le simulant et les peser (à 0,1 mg près) avant le contact avec le simulant.



Figure 23 Pesée des éprouvettes

- Pour la préparation des cellules de migration, introduire les éprouvettes dans des béchers ou autre récipient en verre (en séparant bien sûr les différentes parties corps, épaule et base), ajouter la quantité de simulant nécessaire pour recouvrir les éprouvettes et fermer au moyen d'un bouchon ou d'un verre de montre (nous avons utilisé du papier aluminium dans notre cas).
- Placer les cellules dans une enceinte thermostat (étuve) à  $40^{\circ}\text{C}$  et les laisser pendant 10 jours. Effectuer en parallèle un essai à blanc dans les mêmes conditions.
- Une fois le temps écoulé, retirer les cellules de l'étuve, récupérer les éprouvettes au moyen d'une pince.

- Essorer par pression à l'aide du rouleau sur la plaque poli, les éprouvettes placées entre deux doubles feuilles de papier filtre Waltmann ; Renouveler cette opération jusqu'à ce que les feuilles du papier filtre soient sèches.
- Poser sur le plateau d'une balance, les éprouvettes et les peser une deuxième fois après contact avec le simulant.



Figure 24 Dépôt des échantillons dans l'étuve.

### (b) Méthode 2 (remplissage).

La méthode 2, appliquée aux grandes bouteilles, consiste à remplir directement les bouteilles en PET avec l'acide acétique 3%, après les avoir pesé (vide).

- Couvrir ces dernières avec du papier aluminium et les placer dans l'étuve et les conserver dans des conditions similaires que celles appliquées aux éprouvettes.
- Retirer les bouteilles de l'étuve après 10 jours.
- Laisser refroidir et refaire la pesée de la bouteille vide.
- Récupérer le simulant dans des flacons ou béchers en verre pour analyser.



Figure 25 Dépôt des bouteilles dans l'étuve à 40°C pendant 10 jours.

### 3. Analyses réalisées pour l'évaluation de la migration.

En se référant à la réglementation, l'évaluation des phénomènes de migration globale se fait par gravimétrie. Nous avons utilisé cette méthode mais nous avons aussi utilisé d'autres méthodes d'analyse pouvant mettre en évidence ce phénomène comme la mesure du PH, la conductivité et la spectrométrie ATR/FTIR.

En ce qui concerne la migration spécifique, nous avons utilisé deux techniques performantes à savoir XRF et AAS.

#### 3.1. Mesure de la conductivité.

La conductivité est la détermination quantitative des électrolytes des solutions conductrices de courant électrique. Rappelons qu'un électrolyte est un milieu conducteur caractérisé par la présence de plusieurs types de porteurs de charges : les anions et les cations.

- La mesure de la conductivité a été effectuée pour les solutions d'acide acétique 3%, avant immersion des éprouvettes en PET et après l'essai de migration, à l'aide d'un conductimètre étalonné, de la marque InoLab de type Cond 7310.

### 3.2. Mesure du pH.

Le pH, ou potentiel hydrogène est la mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. L'échelle pH est utilisée pour déterminer le degré d'acidité d'une substance. Elle représente la concentration en ions ( $H^+$ ) dans une solution.

- Le pH des solutions a été mesuré avant et après essai de migration, à l'aide d'un pH mètre étalonné de la marque InoLab du type pH 7310.

### 3.3. Analyse gravimétrique.

#### 3.3.1. Définition.

L'analyse gravimétrique décrit un ensemble de méthodes d'analyses chimiques quantitatives, effectuées en déterminant par pesée, la masse d'un produit, l'analyte, formé ou éliminé.

#### 3.3.2. Mode opératoire.

- Les récipients nécessaires à l'analyse doivent être préparés à l'avance et soigneusement lavés.
- Peser les béchers de 250 ml avant contact avec le simulant.
- Remplir les béchers avec un volume de 100 ml de simulant.



Figure 26 Préparation des béchers.

- Placer les béchers sur les plaques chauffantes et chauffer jusqu'à évaporation complète du simulant.



Figure 27 Préparation des béchers.

- laisser refroidir les béchers et refaire la pesée.

### 3.4. La réflectance totale atténuée (ATR).

C'est une technique en **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**, permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la **réflectance**, phénomène optique bien connu.

### 3.5. Spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR).

Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8\mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ( $0,8$  à  $2,5\mu\text{m}$  soit  $12500$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $2,5$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge ( $25$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $400$ - $10\text{ cm}^{-1}$ ). Le Principe de la spectroscopie infrarouge est basé sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques et induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. (Gwenola Burgot, J.-L. B. (2006). Rouessac, F., Rouessac, A., & Cruché, D. (2004).

Cette technique importante, permet de mesurer le spectre d'absorption, de diffusion, ou d'émission d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz.

### 3.6. Objectif de l'expérimentation (ATR, FTIR).

L'objectif de ces expérimentations est d'identifier et caractériser une molécule inconnue, en référençant ses liaisons. Nous avons appliqué l'ATR et FTIR pour caractériser le polymère constituant la bouteille en PET et aussi pour évaluer les phénomènes de migration.

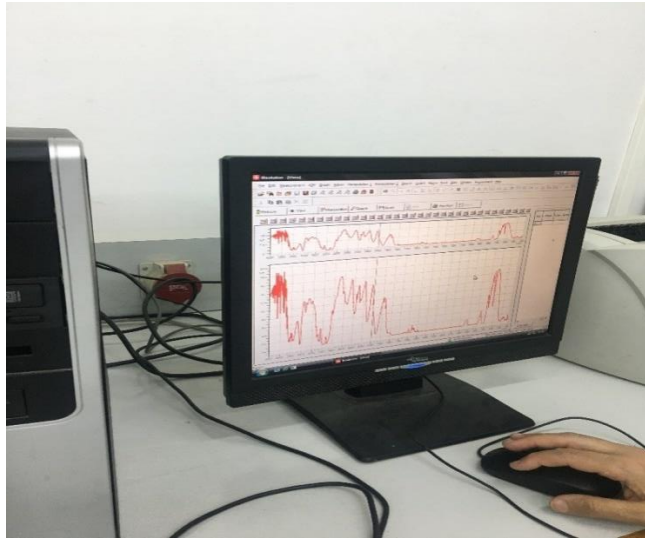
Pour l'FTIR : L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de marque SHIMADZU de type FTIR 8900. Le traitement des données a été effectué par le logiciel IR solution.

Pour l'ATR : l'appareil utilisé est de la marque BRUCKER ALPHA, en utilisant une cellule en diamant, et le traitement des données est fait par le logiciel OPUS 7.0.

### 3.7. Mode opératoire.

- Découper une petite partie de la bouteille en PET à l'aide d'un ciseau ou d'un couteau à lame rétractable.
- Placer le plastique dans un porte échantillon.
- Lancer l'analyse et le logiciel dédié à cet appareil va convertir et traiter les données.
- Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier cet échantillon.

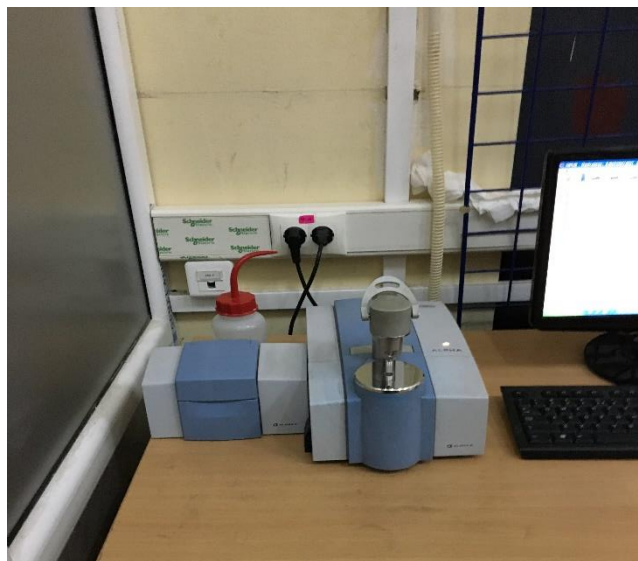




---

Figure 28 Spectre IR.

- Opérer de la même façon pour l'ATR et l'FTIR ; la seule différence entre les deux techniques est que dans l'ATR l'onde ne pénètre que de quelques microns dans le polymère et permet aussi de faire des caractérisations en surface.



---

Figure 29 Appareil ATR.

### 3.8. Spectroscopie UV-Visible.

La spectroscopie UV-Visible est l'une des méthodes d'analyse de la spectroscopie moléculaire et l'une des plus utilisées ; Elle permet l'analyse structurale de certaines molécules et s'avère être une méthode très précieuse en chimie physique pour l'étude des équilibres et des cinétiques en solution.

La spectrométrie UV-Visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'ondes, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. **(Gwenola Burgot, J.-L. B. (2006). Rouessac, F., Rouessac, A., & Cruché, D. (2004).**

#### 3.8.1. Objectif de l'expérimentation.

L'objectif de cette expérimentation est de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbantes dans l'échantillon dans ce domaine spectral.

La spectroscopie UV-Visible a été appliquée aux films plastiques en PET avant (témoin) et après l'essai. Elle a été aussi utilisée pour le simulant (blanc « témoin ») et ceux mis en contact avec le PET.

L'appareil utilisé est un spectromètre de marque SHIMADZU, du type UV-1700 PharmaSpec.

#### 3.8.2. Mode opératoire.

##### (a) Pour le matériau en PET.

- Découper, à l'aide d'un couteau à lame rétractable ou un ciseau une petite partie de l'échantillon (la bouteille en PET).

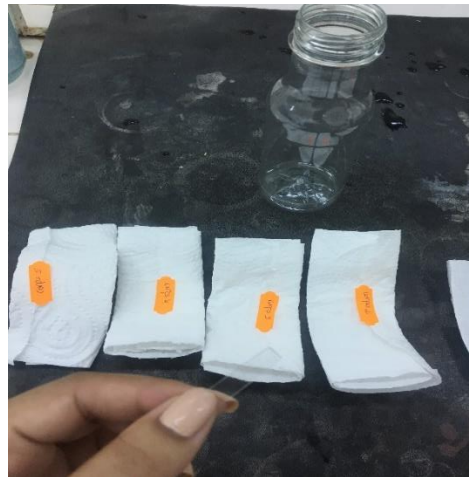


Figure 30 Préparation des échantillons.

- Mettre le morceau de plastique dans une cellule en quartz, les faces de cette dernière doivent être parfaitement propres et exemptes de rayures, et la placer dans l'appareil.



Figure 31 Spectromètre UV-Visible.

- Démarrer l'analyse, et le logiciel dédié à l'appareil permet de commander l'analyse voulue (longueur d'onde, nombre de mesure ...), et restituer le résultat (spectre, valeur d'absorbance, ...) en quelques secondes.

### (b) Pour le simulant (acide acétique 3%).

- Remplir la cellule en quartz avec le simulant et la placer dans l'appareil.
- Démarrer l'analyse. A partir du spectre obtenu par un balayage dans la zone spectrale comprise entre 200nm et 800nm, et une absorption de [0 ; 0.1].



Figure 32 Remplissage de la cellule en quartz avec le simulant.

## 3.9. Spectrométrie par fluorescence X.

La fluorescence X est une méthode d'émission atomique, Cette méthode mesure la longueur d'onde et l'intensité de la « lumière » (les rayons X dans ce cas) émise par les atomes énergisés de l'échantillon. En fluorescence X, l'irradiation par un faisceau de rayons X primaire depuis un tube à rayons X provoque l'émission de rayons X fluorescents dotés d'énergies discrètes caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

### 3.9.1. Principe de La XRF.

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsqu'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

### 3.9.2. Objectif de l'expérimentation.

L'objectif de cette expérimentation est de caractériser les éléments présents dans l'échantillon (acide acétique à 3%).

- La spectrométrie par fluorescence X a été appliquée pour le simulant blanc et ceux mis en contact avec les différentes parties des bouteilles en PET.
- L'appareil est un XRF de la marque panalytical du type epsilon3-XL

### 3.9.3. Mode opératoire.

- Préparer 15 ml de simulant dans une éprouvette.
- Verser le liquide dans une coupe dont le fond est un film polymère.
- Placer les coupes dans le porte échantillon et le mettre dans l'appareil XRF.
- Le logiciel d'exploitation des résultats va donner un spectre des rayons X ; En analysant ce spectre, on peut déduire la composition élémentaire de l'échantillon (c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments).

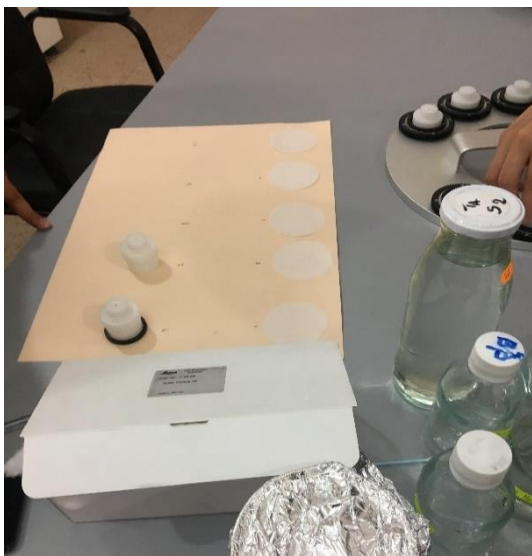


Figure 33 Préparation des échantillons.



Figure 34 Appareil XRF.

### 3.10. Spectroscopie d'absorption atomique.

Le principe de la méthode d'analyse SAA est basé sur l'absorption de radiations d'une certaine longueur d'ondes (UV-Vis), par des atomes libres à l'état fondamental conduisant à un passage d'un de ses électrons externes d'une orbite électronique à une autre et un changement de l'énergie ; cette absorption est spécifique à chaque élément. Une source de rayonnement émet des radiations spécifiques correspondant à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité de l'échantillon à analyser, L'analyte doit être transformé en atomes libres à l'état fondamental capables d'absorber une partie de ce rayonnement. Le rayonnement non absorbé passe par un monochromateur jusqu'à un détecteur, l'absorption est ensuite mesurée.

#### 3.10.1. Objectif de l'analyse par SAA.

La SAA est une méthode quantitative simple, rapide, sensible, très sélective et relative (il faut donc faire une courbe d'étalonnage), elle permet l'analyse de presque tous les métaux et métalloïdes (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....) dans les échantillons biologiques, métallurgiques, archéologiques, pharmaceutiques et atmosphériques. Elle couvre donc un vaste éventail d'applications. Dans le domaine pharmaceutique on peut citer :

- Dosage du zinc dans les préparations d'insuline ou d'oxyde de zinc.
- Dosage du cobalt dans la Vit B12.
- Dosage du mercure dans les antiseptiques organo-mercuriels.
- Dosage de l'Al et de Mg dans les pansements gastriques.

L'appareil utilisé est un SAA de la marque Agilent Technologies, de type 200 Séries AA.

### 3.10.2. Appareillage.

L'instrumentation est presque identique pour toutes les méthodes atomiques bien que la configuration des composantes doit y être modifiée.

Un spectrophotomètre d'absorption atomique comprend généralement :

- une source.
- un atomiseur.
- un monochromateur.
- un détecteur.
- un dispositif d'acquisition.

#### (a) La source (Lampe à cathode creuse).

C'est la source la plus utilisée, elle émet un spectre discontinu. Elle est constituée d'une enveloppe de verre scellée contenant une cathode métallique cylindrique creuse et une anode en tungstène ou en nickel. L'ampoule est remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg, le spectre d'émission comporte des raies intenses qui dépendent de l'élément constituant la cathode.

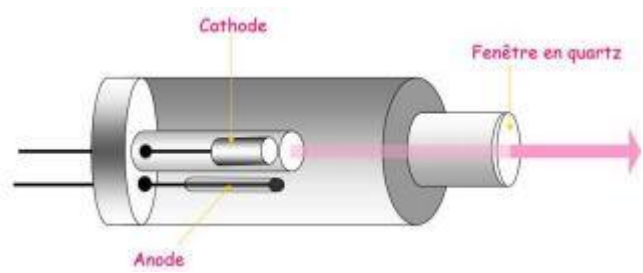


Figure 35 Schéma d'une lampe à cathode creuse.

En appliquant une DDP (d'environ 300V) entre les deux électrodes, le gaz rare s'ionise et bombarde la cathode. Des atomes libres et excités par chocs sont donc arrachés. Il y a par la suite une désexcitation radiative caractéristique de ces atomes en revenant à leur état fondamental.

### (b) Atomiseur de flamme.

Il consiste en un nébuliseur et un brûleur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse et sous l'effet de la différence de pression, la solution de l'analyte généralement aqueuse, est alors aspirée dans un capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol contenant le comburant (en général le gaz à haute pression) est mélangé au carburant.

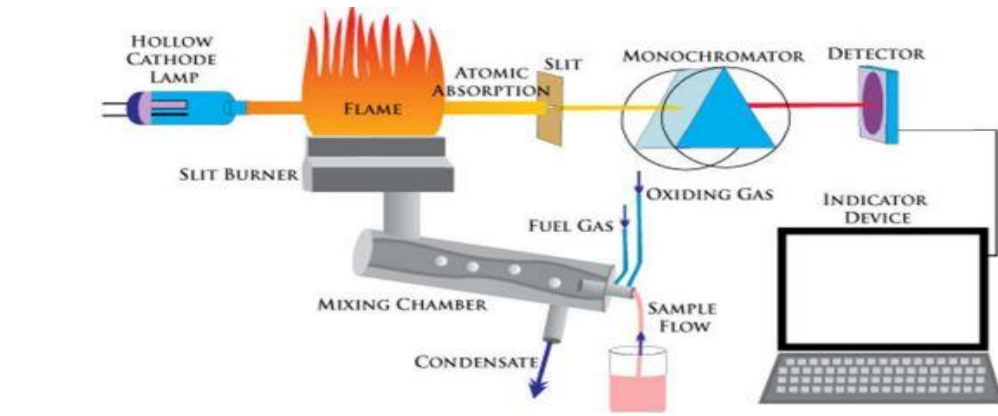


Figure 36 Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de flamme.

### 3.10.3. Mode opératoire.

La SAA a été appliquée pour la recherche d'éléments métalliques provenant du PET dans le liquide simulateur acide acétique à 3%.

Afin d'analyser les échantillons, l'opérateur se doit de suivre les étapes suivantes pour réussir les mesures :

- Régler la pression de la pompe d'acétylène sur 4bars, puis ouvrir la vanne correspondante.
- Allumer l'appareil et régler l'arrivée du gaz, jusqu'à l'obtention d'une flamme bleue.
- Lancer le programme et établir les paramètres de fonctionnement (débit, DDP, temps de séjour...)
- Placer l'électrode spécifique à l'élément recherché.
- Préparer les solutions dans des tubes à essai.



- Réaliser la courbe d'étalonnage spécifique à l'atome recherché (Fer, Cadmium, Nickel...) en utilisant des solutions de référence à diverses concentrations en plaçant le capillaire d'absorption dans le flacon et veiller à introduire le capillaire dans de l'eau ultra pure entre chaque essai.
- Une fois la courbe tracée, réaliser les tests avec les échantillons.



Figure 37 Appareil SAA.


## CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous allons citer les différents résultats obtenus dans cette étude avec leurs discussions.

## 1. Caractéristiques physiques et dimensionnelles

Les caractéristiques physiques de la bouteille en PET soufflée ont été évaluées selon la fiche technique et les résultats sont reportés dans le Tableau (1) Il est noté que caractéristiques de la grande bouteille (75 cl) sont les mêmes que celles de la petite bouteille (33cl).

Tableau 4 caractéristique physiaue et dimensionelles bouteille 33 cl

La bouteille	Caractéristiques physiques	
	Diamètre (mm)	Le col : 37.06
		Epaule : 56
		Corps : 53.62
		Base : 55.96
	Epaisseur (mm)	Le col : 0.552
		Epaule : 0,226
		Corps : 0,247
		Base : 0,267
	Poids (g)	15.958
	La hauteur (cm)	15.221
Aspect physique	Bouteille transparente	

## 2. fiche technique du fournisseur

Dans la figure ci-dessous se trouve la fiche technique de la bouteille issue du fournisseur de préforme SGT ALGERIE.

### Description :

Bouteille soufflée en Polyéthylène Téréphtalate PET destinée au conditionnement des boissons, nectar et pur jus de fruits pasteurisés.

### Caractéristiques techniques :

- **Matériel :** Polyéthylène Téréphtalate
- **Couleur :** Transparent
- **½ Longueur :** 168.39 mm
- **Poids de la préforme :** 16 gr ± 0.30 gr
- **Tolérance de forme à 20° C à T 72 h :**  
**Hauteur :** ± 0.5 %  
**Diamètre :** ± 1.0 %

**Références normatives :** 8.3 ISO 9001 -2015- / 8.5.1.2 ISO 22000 -2018- / 8.1 ISO 14001-2015- / 6.2 Label Buvez Tranquille 2016

### Aspects environnementaux :

**Produit :** si le produit est non conforme, traiter selon la procédure gestion des déchets.

**Emballage :** voir avec société de récupération

<b>NOM DU PRODUIT</b>		<b>PREFORME PET</b>	
DESCRIPTION		Préforme en polyéthylène téréphtalate permettant la fabrication des bouteilles. ce type d'article soit inerte vis-à-vis du produit ; en évitant toute migration de produits et en n'ayant pas d'effet catalytique susceptible de modifier le goût ou la qualité de la boisson.	
CONTENANTS		Copolymère de polyéthylène téréphtalate+eau+pigment	
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES		Longueur (mm)	70 – 71
		Diamètre intérieur (mm)	33.3 – 33.50
		Poids (gr)	15.70 – 16.30
CARACTERISTIQUES TYPIQUES DU FOURNISSEUR		Teneur en acétaldehyde:	<1ppm
		Viscosité intrinsèque	0,80±0,02dl/g
		Cristallinité	>50%
		Humidité	<0,25%
		Présence de plomb et du cadmium dans le pigment	Absence
CARACTERISTIQUES MECANIQUES		Resistance à la traction	59MPa
		Resistance à la flexion	Excellente (86MPa)
CARACTERISTIQUES OPTIQUES		Transmission de la lumière	Translucide (89%)
		Indice de réfraction	1,576
CARACTERISTIQUES THERMIQUES		Temperature maximale en continue	60°C
		Temperature minimale	-50°C
		Coefficient de dilatation linéaire	<6x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
RESISTANCE CHIMIQUE AUX :		Acides dilués	Excellente
		Acides concentrés	Excellent e
		Alcoholes	Excellente
		Aldehydes	Bonne
		Bases	Excellente
		Esters	Excellente

Figure 38 Fiche technique de la bouteille issue du fournisseur de préforme SGT ALGERIE.

- Cette fiche technique servira de base pour la comparaison pour la suite des résultats.

### 3. identification du matériau plastique PET par infra rouge.

Avant d'entamer notre étude de migration, nous avons identifié notre polymère de base par spectrométrie IR, méthode de choix, très utilisée à cet usage. (S. Thomas Y. Grohens P. Jyotishkumar ;2014), (Hummel, Dieter O.2002).

Nous avons utilisé dans le cas de notre bouteille en PET, l'ATR et la FTIR que nous avons appliqué directement sur de petits morceaux de plastique découpés à partir des différentes parties de la bouteille (corps, épaule et base) en utilisant la face interne (contact avec la denrée) et externe. Les spectres ATR obtenus sont représentés par les Figures 3, 4 et 5.

#### Spectre ATR du PET (partie corps) :

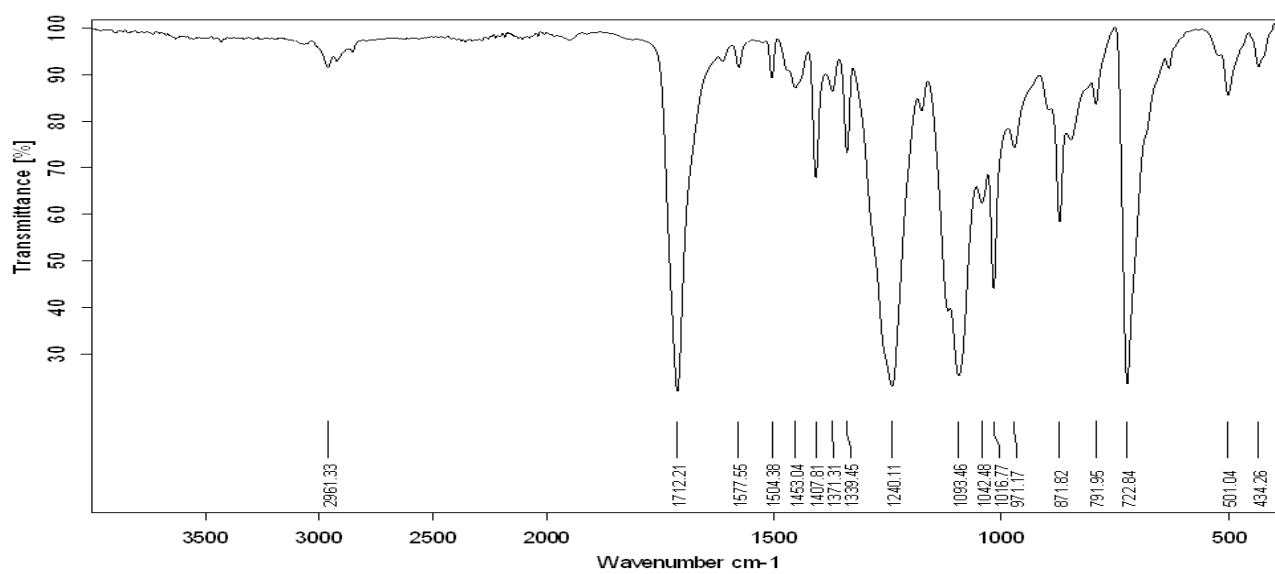


Figure 39 Spectre ATR bouteille témoin partie corps int

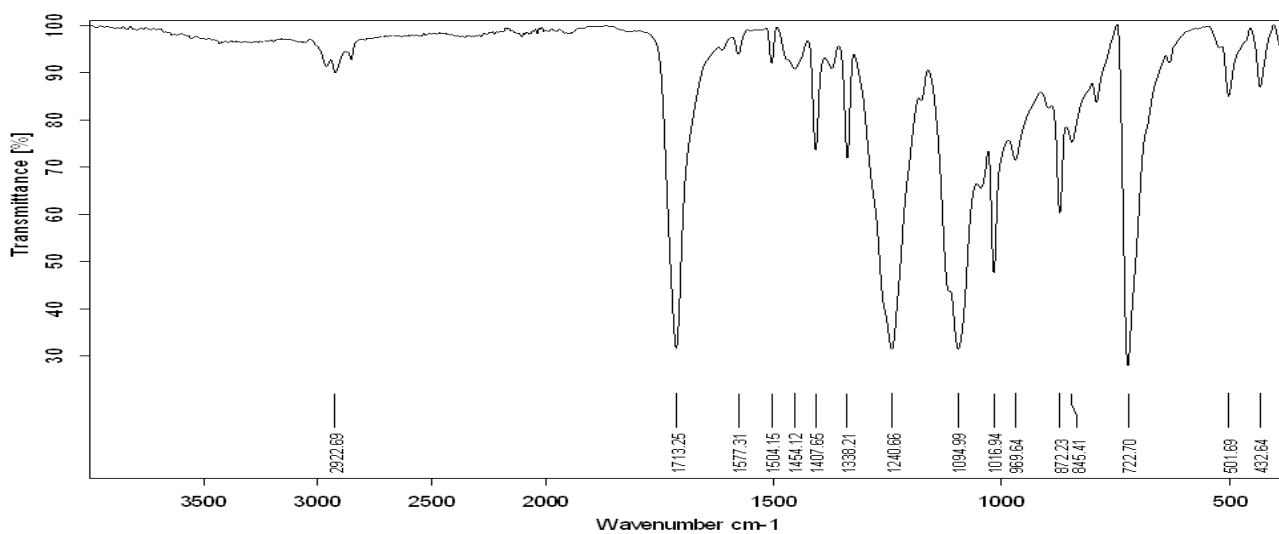


Figure 40 Spectre ATR bouteille V partie corps ext

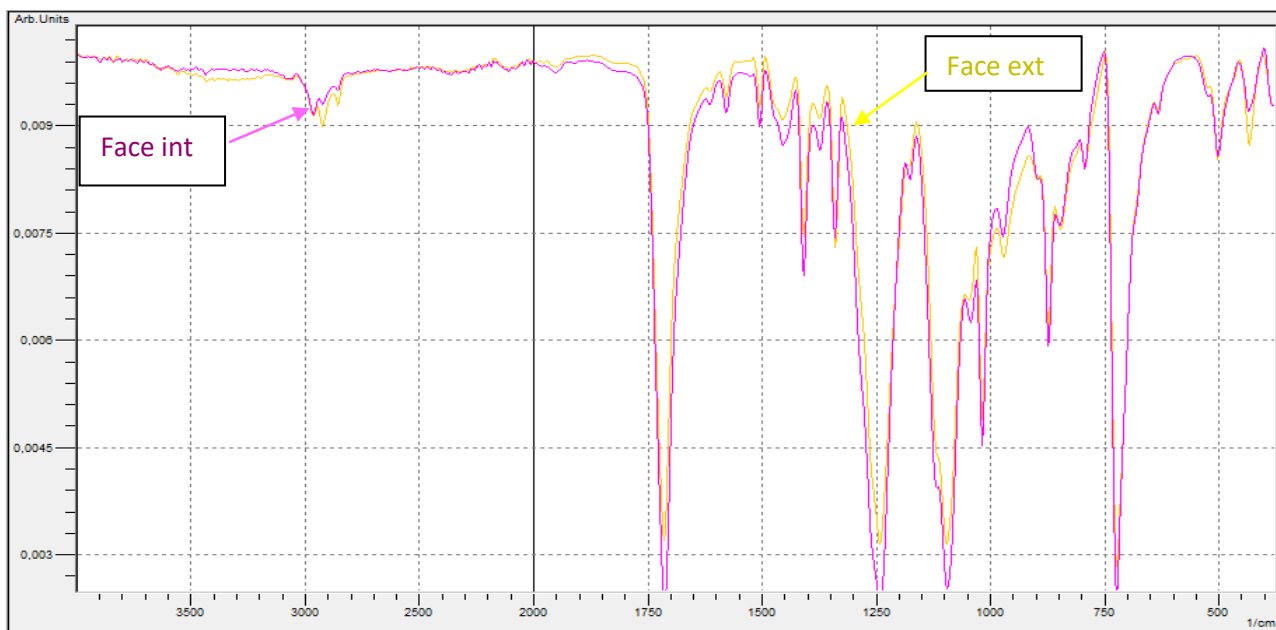


Figure 41 spectres ATR bouteille V partie corps ext/int

A partir des spectres, nous avons identifié les différentes bandes de vibration caractéristiques du PET que nous avons reporté dans le Tableau 2 et nous avons comparé à celles mentionnées dans la pharmacopée

Dans le tableau suivant tableau 5 les bandes mentionnées dans la Pharmacopée sont mises en corrélation avec les bandes de notre échantillon.

Tableau 5 Tableau répertoriant les bandes de références du PET ainsi que celle trouvées pour l'échantillon

Nombre d'ondes pharmacopée (cm-1)	Nombre d'ondes retrouvées (cm-1)	Groupe ment fonctionnel
1725	1713.70	-C=O Ester
1410	1407.66	C-H
1265	1240.66	C-O acide
1120	1116	C-O ether
1100	1094.99	C-O alcool 2eme
1020	1016.94	C-C
875, 725	872.23, 722.70	=C-H déforme (du cycle)

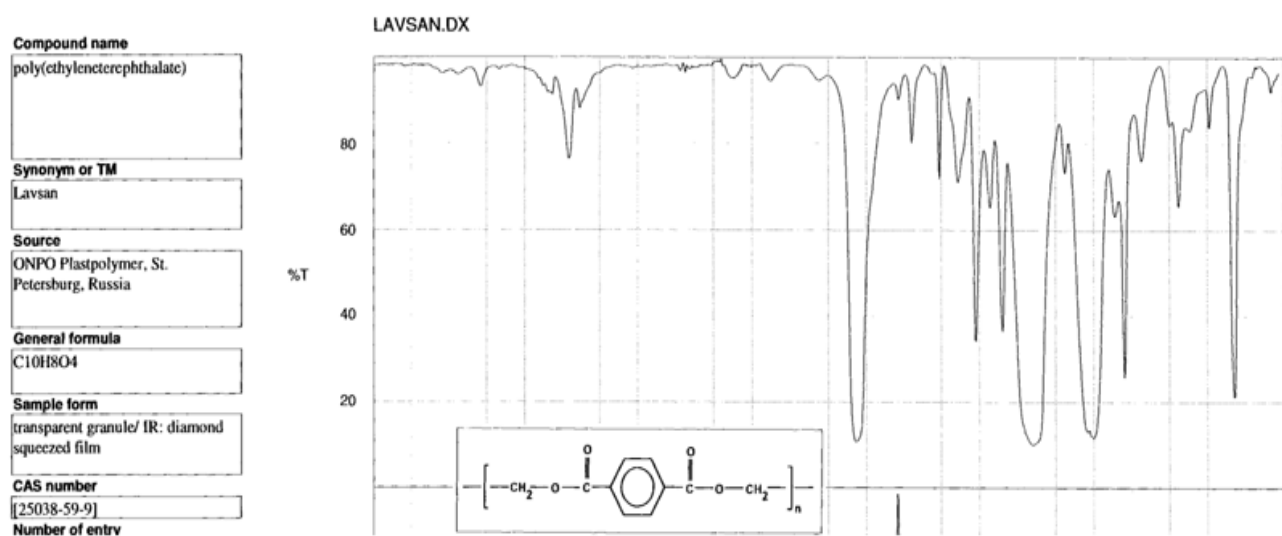


Figure 42 Spectre de référence du PET (handbook of Fourier transform raman and infrared spectra of polymers )

L'analyse directe du film plastique récupéré de la bouteille en PET par FTIR a donné le spectre représenté par la Figure 43.

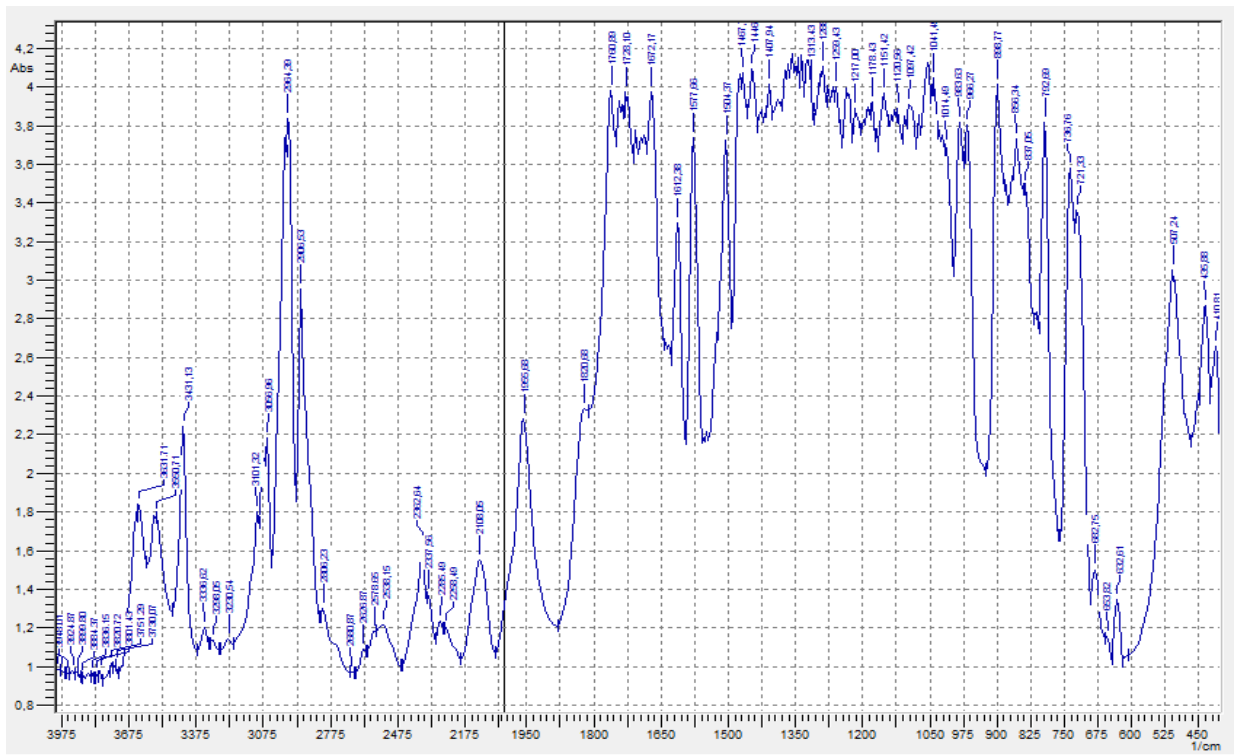


Figure 43 Spectre FTIR échantillon V section corps

La superposition des spectres FTIR des différentes parties de la bouteille est représentée par la Figure 44.

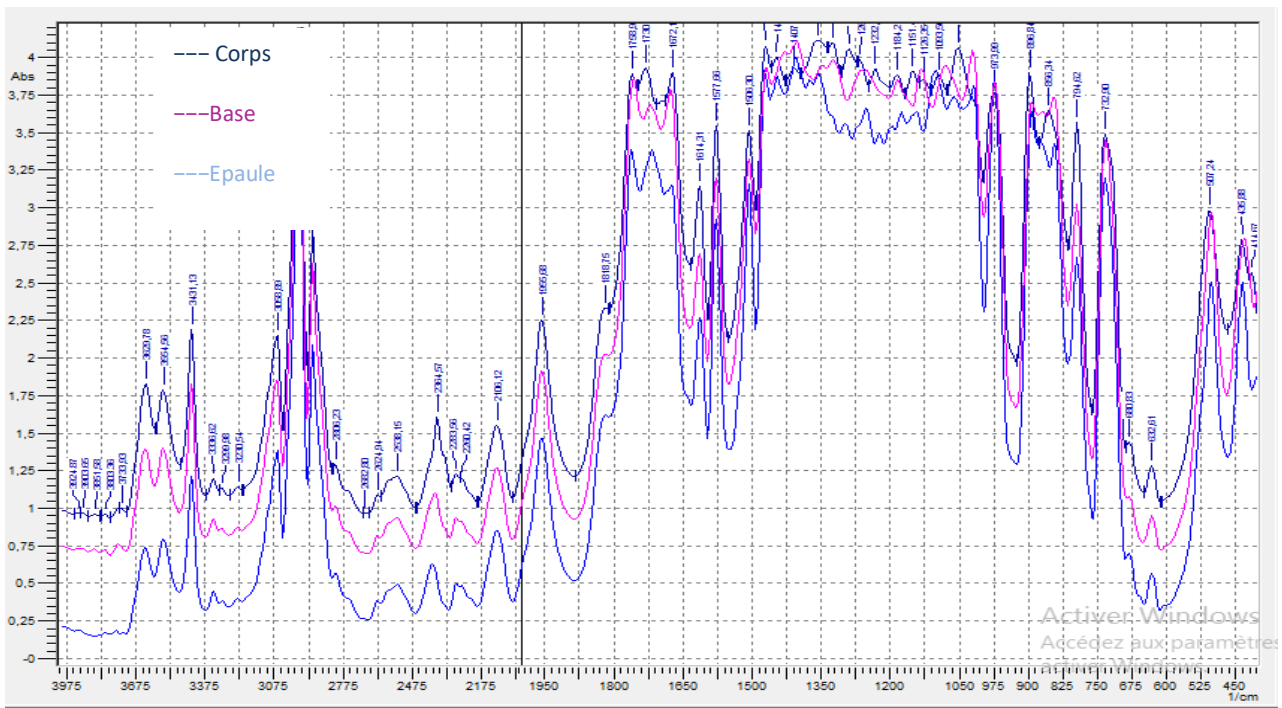


Figure 44 Spectre FTIR des différentes sections de la bouteille témoin.



A partir des résultats de l'analyse du PET par ATR et FTIR, nous pouvons faire les interprétations suivantes :

- Les spectres des échantillons obtenus par ATR, sont identiques à celui de la référence en PET et toutes les bandes de vibration caractéristiques ont été retrouvées ce qui confirme l'identité de notre polymère qui est bien du PET.
- L'analyse des deux faces internes et externes par ATR a démontré que le polymère est homogène dans toute sa composition.
- L'analyse des échantillons de la bouteille par FTIR a donné des spectres trop chargés (bandes intenses) surtout dans la zone des bandes caractéristiques citées dans la pharmacopée ce qui ne permet pas leur identification. Ceci est attribué à l'épaisseur du film qui est importante (env. 0.25mm), c'est pour cela que la pharmacopée préconise une préparation de films fins à partir de la matière première par la méthode de solubilisation/évaporation dans des solvants adéquats.

Ainsi, la spectrométrie IR est une technique d'analyse simple qui permet l'identification des emballages plastiques mais l'ATR serait plus appropriée pour une utilisation directe sur les échantillons, sans tenir compte de leur épaisseur ni avoir à faire de préparation.

#### **4. Caractérisation du matériau PET par spectroscopie UV/visible :**

Nous avons réalisé l'analyse directe des morceaux de plastique en PET récupérés de la bouteille pour déterminer les transmittances en balayant tout le domaine de 200nm – 800nm.

Le spectre obtenu est représenté dans la Figure 45 ci-dessous.

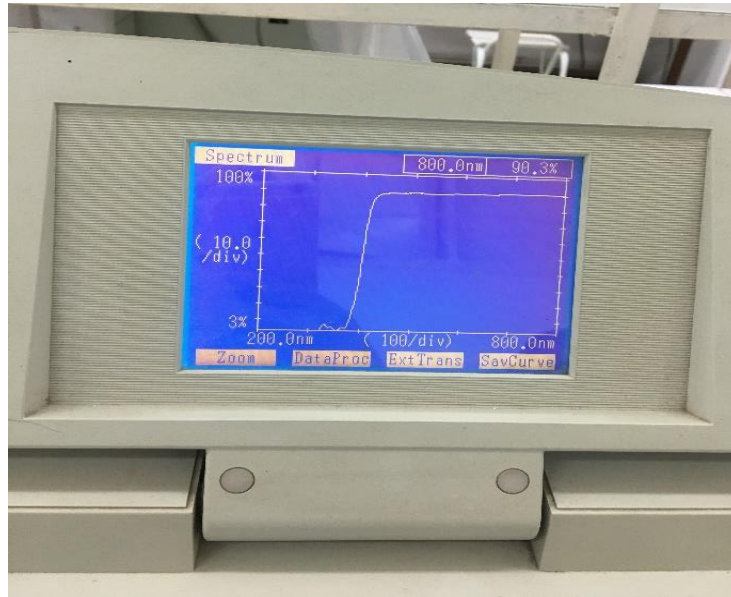


Figure 45 Spectre UV/visible

### Discussion des résultats :

Les mêmes spectres ont été observés pour les différentes parties de la bouteille (corps, épaule et base) ce qui indique une bonne homogénéité de la composition du matériau.

Nous avons aussi obtenu dans tous les cas, des transmittances importantes (proches de 100), ce qui est conforme aux limites mentionnées dans la fiche technique du fournisseur NCA Rouïba (soit  $T= 89\%$ ) selon la norme [8.3 ISO 9001-2015/8.5.1.2 ISO 22000-2018-/ 8.1 ISO 14001-2015/ 6.2 LABEL Buvez Tranquille 2016]. Ceci indique que notre emballage en PET utilisé pour le conditionnement du jus est résistant à la lumière (filtre) comme c'est reporté dans la fiche technique de l'INRS.

La suite des résultats sont en annexe 3.

## 5. Etude de migration

### 5.1. Evaluation des phénomènes de migration dans le cas des bouteilles en PET.

L'étude a porté sur la migration globale et la migration spécifique. Nous avons pour cela réalisé des tests sur le matériau plastique avant et après migration et sur les simulants comparés à des témoins.

### 5.2. Migration globale (méthode gravimétrique)

La méthode gravimétrique a été appliquée sur le simulant après étude de migration. Les résultats de l'étude sont reportés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 6 les mesures regroupant l'étude gravimétrique.

Colonne1	simulant partie corps (ml)	simulant partie épaule (ml)	Simulant partie base (ml)	Simulant grande B (ml)	Simulant blanc 1 (ml)
poids bécher vide (g)	105.719	98.344	107.839	212.386	90.655
poids bécher après évaporation (g)	105.720	98.345	107.840	212.39	90.655
Delta M (g)	0.001	0.001	0.001	0.004	0
Delta M en (mg)	1	1	1	4	0
volume (ml)	100	100 ml	100	150	100
Correspondance en masse (g)	100	100	100	150	100
Correspondance en masse (kg)	0.1	0.1	0.1	0.15	0.1
LMG mg/kg	10	11	10	26.6	0

A partir des résultats du Tableau, nous pouvons tirer les informations suivantes :

- Les valeurs différentes des LMG retrouvées dans les stimulants et le blanc (acide acétique 3% sans contact avec le PET) indiquent que la migration provient du matériau PET.
- Les mêmes LMG ont été retrouvées pour les différentes parties de la bouteille en PET, ceci confirme la bonne homogénéité du matériau.
- La LMG retrouvée dans le cas de l'essai réalisé par remplissage de la bouteille (procédure 2) est supérieure à celle retrouvée dans le cas des éprouvettes immergées dans le simulant (procédure 1), ceci peut être attribué aux rapports (surface de contact/volume du simulant) qui est plus important dans le cas de la procédure 2.

Néanmoins, les valeurs des LMG retrouvées dans tous les cas restent faibles à la limite réglementaire qui est de 60mg/Kg de denrée alimentaire (**règlement CE 10/ 2011**). Ainsi, les bouteilles NCA Rouiba de la gamme excellence sont conformes à la réglementation européenne.

### **Discussion des résultats :**

Sur la base des résultats trouvés, une moyenne de 8.22 mg/kg a été trouvée pour l'ensemble de la bouteille pour les différents échantillons (corps, épaule et base) nous notons que ces valeurs sont inférieures à la limite réglementaire soit de 60mg/Kg de denrées alimentaires d'après (**règlement CE 10/ 2011**).

Nous déduisons donc que les bouteilles NCA Rouiba de la gamme excellence sont conformes à la réglementation européenne.

### **Résultats du pH et de la conductivité :**

Nous avons, de notre propre initiative introduire les deux tests du pH et de la conductivité que nous avons appliqué sur les simulants avant et après étude de migration. Les résultats sont résumés dans le Tableau suivant.

Tableau 7 Résultats conductimétrie/pH.

	Avant contact (PET/ simulant)	Après contact (PET/ simulant)
pH	2.6	Epaule : 2.63
		Corps : 2.61
		Base : 2.64
Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$	1076	Blanc :1028
		Epaule :1034
		Corps :1068
		Base :1056

### **Discussion des résultats :**

Les résultats du Tableau 7, que ce soient le pH ou la conductivité ne montrent pas une grande variabilité entre les essais comparativement au blanc, ceci peut être lié aux deux tests qui ne sont pas très sensibles pour détecter les phénomènes de migration qui se produisent en général à l'état de traces.

### **Résultats de l'épaisseur des films plastiques en PET.**

Nous avons mesuré aussi l'épaisseur des films en PET utilisés, avant et après étude de migration pour vérifier éventuellement des phénomènes de gonflement liés à la diffusion du simulant.

Les résultats des mesures de l'épaisseur des différentes parties de la bouteille (avant et après contact avec le simulant) sont résumés dans le Tableau (8).

Tableau 8 Tableau regroupant les différentes mesures d'épaisseurs.

Les différentes parties de la bouteille	Epaisseur du PET avant contact avec le simulant en (mm)	Epaisseur du PET après contact avec le simulant (mm)
Epaule	0,226	0,225
Corps	0,247	0,248
Base	0,267	0,269

Nous constatons que la variation de l'épaisseur n'est pas significative, ce qui permet de dire que les films en PET sont restés intacts. En effet, le PET est un thermoplastique polyester qui présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz et une bonne résistance chimique globale(ashby,1988), une bonne stabilité dimensionnelle et un faible taux d'absorption d'eau.

## 6. Suivi des phénomènes de migration par spectrométrie IR

Nous avons appliqué la spectrométrie IR en mode ATR et FTIR pour l'analyse des films en PET avant et après étude de migration. Les superpositions des spectres obtenus par ATR et par FTIR sont représentées par les Figures 46 et 47 ci-dessous.

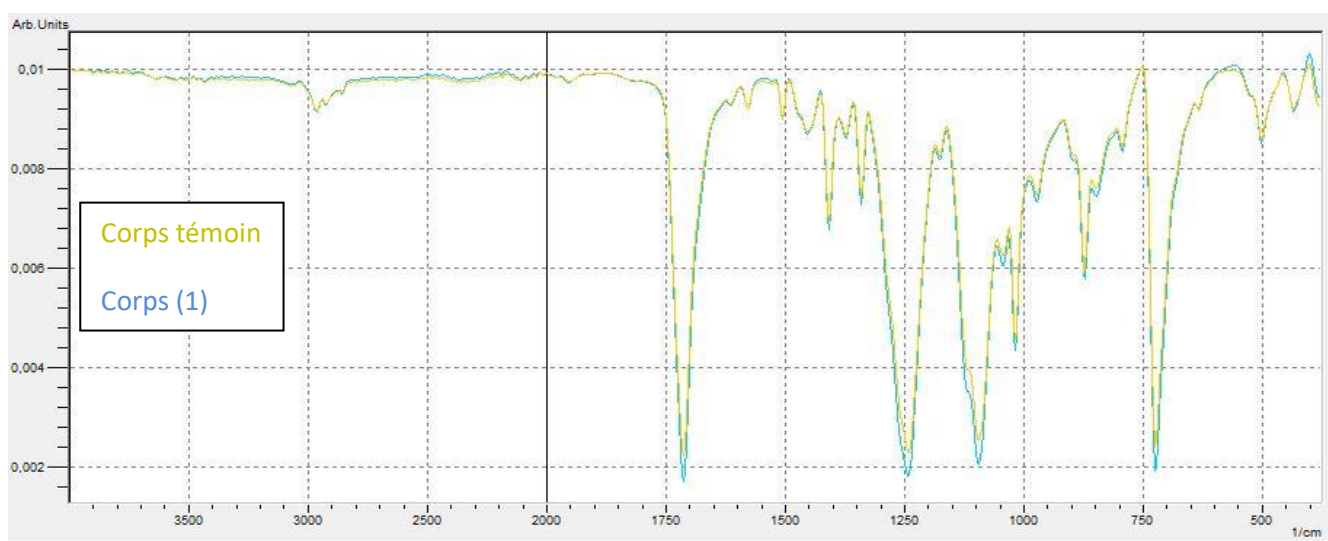


Figure 46 Spectre ATR de la partie corps pré et post essai de migration

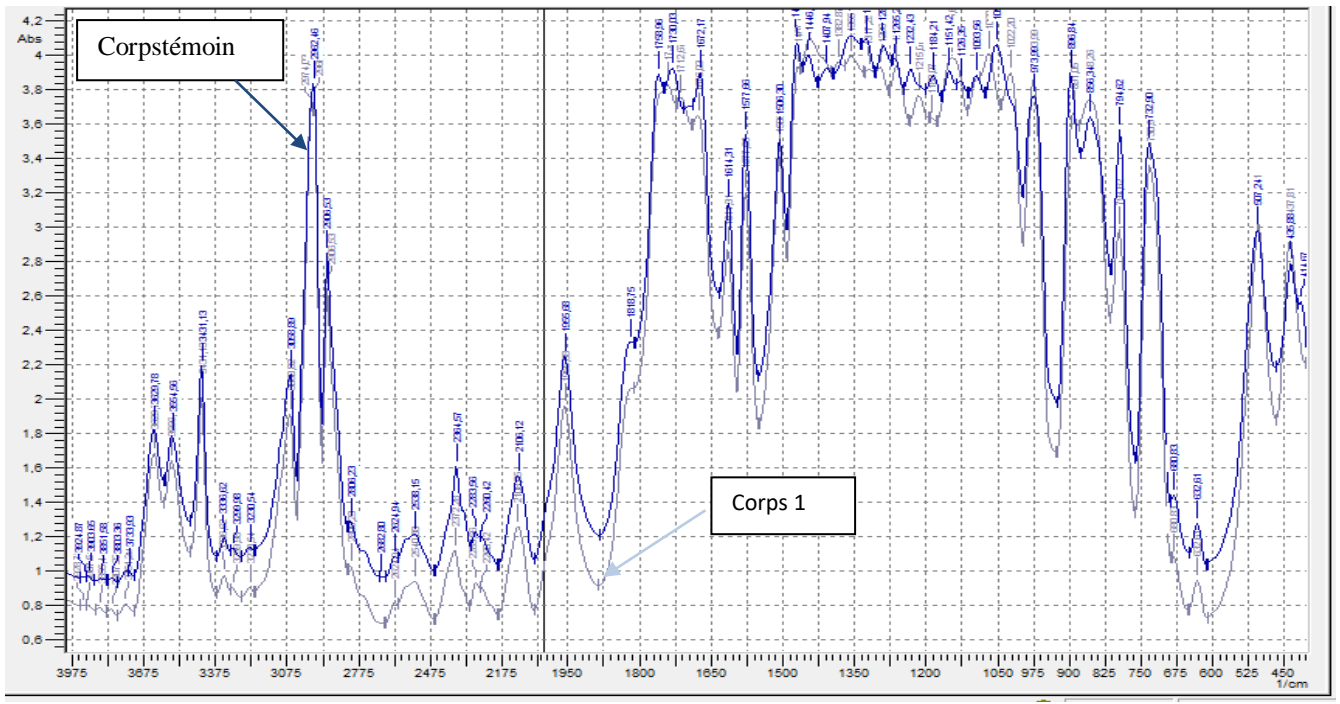


Figure 47 Spectre FTIR section corps pré et post essai de migration.

La Figure(47) montre clairement que les spectres ATR avant et après essai de migration sont identiques, toutes les bandes présentes, qu'elles soient spécifiques au PET ou autre (adjuvant..) n'ont subi aucune variation (diminution ou augmentation) de la surface pouvant être induite par un échange entre contenu et contenant.

Concernant les spectres FTIR, nous nous sommes intéressés au suivi de la variation des bandes non spécifiques au PET (dans le domaine  $< 1730\text{cm}^{-1}$ ) et pouvant être attribuées aux additifs.

Les variations observées dans la Figure 47 sont très faibles et aléatoires, parfois c'est une diminution d'autres fois c'est une augmentation de l'intensité de la bande comme c'est le cas de la bande à environ de  $(3000\text{cm}^{-1})$  correspondant à la liaison C-H), il pourrait s'agir d'un phénomène d'adsorption ou diffusion du simulant dans la matrice polymérique, constat déjà fait dans des travaux antérieurs.(ZEDDAM C. 2012)

Ainsi, l'ATR n'a pas pu mettre en évidence une migration d'additifs du PET vers le milieu simulateur acide acétique à 3% mais une légère variabilité des spectres a été observée dans le cas de FTIR attribuée à des échanges entre le contenu et le contenant.

Finalement, l'ATR est plus approprié pour l'identification des polymères plastiques par une application directe sur le matériau alors que la FTIR pourrait apporter plus de renseignements concernant les phénomènes d'interaction contenu-contenant.

## 7. Suivi des phénomènes de migration par spectrométrie UV-Visible.

Pour le suivi de la migration par spectrométrie UV-Visible, nous avons réalisé des balayages sur les simulants (avant et après l'essai). Le spectre obtenu représenté par la Figure (48), affiche une absorbance quasi nulle ( $A = 0.001$ ) pour tous les échantillons.



Figure 48 Analyse des simulants par spectrométrie UV-Visible avant et après essai de migration

### **Discussion des résultats :**

La spectrométrie UV-Visible n'a détecté aucun composé dans les simulants provenant des bouteilles en PET, ceci confirme qu'il n'y a pas eu de migration dans nos essais PET/Acide acétique 3% (40°C/10j).



## 8. Etude de la migration spécifique

Nous avons eu l'opportunité dans cette étude d'accéder à un matériel performant comme le XRF et l'AAS, nous avons saisi l'occasion qui nous a été offerte pour faire passer nos échantillons.

### 8.1. Spectrométrie de fluorescence X (XRF) :

N'ayant pas une idée précise des éléments à rechercher, nous avons appliqué la méthode XRF sur les simulants (avant et après les essais de migration) d'une façon générale sans cibler un élément précis. Les résultats des essais sont consignés dans le Tableau (9)

Tableau 9 *Résultats de l'analyse XRF des simulants avant et après essai de migration*

Composés Teneurs (ppm)	Si	P	Cl	Ca	Fe
Blanc ech1	239240	374650	133590	252520	/
Blanc ech2	275150	458650	0	266200	/
Ech 1	239140	477060	0	283800	/
Ech 2	273820	441530	10090	261240	13330

Les résultats du tableau indiquent :

- La présence d'éléments qui ne sont pas citée comme présentant un risque pour la santé (pas de LMS)
- Les teneurs retrouvées dans les échantillons d'une façon générale, sont proches de celles retrouvées dans les blancs (simulant sans contact avec le PET), ceci traduit que ces éléments ne proviennent pas du matériau.

- La source de ces différents éléments pourrait être l'eau ou l'acide acétique utilisé, ou bien des contaminations externes (manipulation, environnement etc....) surtout dans le cas du fer qui a été détecté dans un seul échantillon.

## 8.2. Spectrométrie d'absorption atomique AAS :

La spectroscopie d'absorption atomique (AAS) a été utilisée pour déterminer la teneur des métaux lourds toxiques et interdit par la réglementation européenne.

Nous avons recherché dans nos échantillons (simulants) le Pb (plomb), le Cr (chrome), le Cd (cadmium), le Sb (antimoine) et nous avons complété cette liste avec l'élément Fe (Fer) pour se fixer sur le résultat retrouvé par XRF.

Pour chaque élément, fixer les conditions opératoires comme c'est indiqué dans le Tableau .... Dans le cas du Cd.

### Exemple du Cd (cadmium) :

Tableau 10 condition opératoires pour l'analyse du Cd par SAA

Wavelength (longueur d'onde)	228.8 nm
Flame Type (type de flamme)	Air/Acétylène
Air Flow (débit de l'aire)	13.50 L/min
Acetylene Flow (debit d'acétylène)	2.00 L/min

Pour chaque élément, préparer la gamme d'étalonnage et vérifier la linéarité de la méthode en déterminant les absorbances pour chaque concentration. Les résultats de la gamme du Cd sont résumés dans le Tableau (10) Et représentés par la Figure (49).

**Courbe d'étalonnage :**

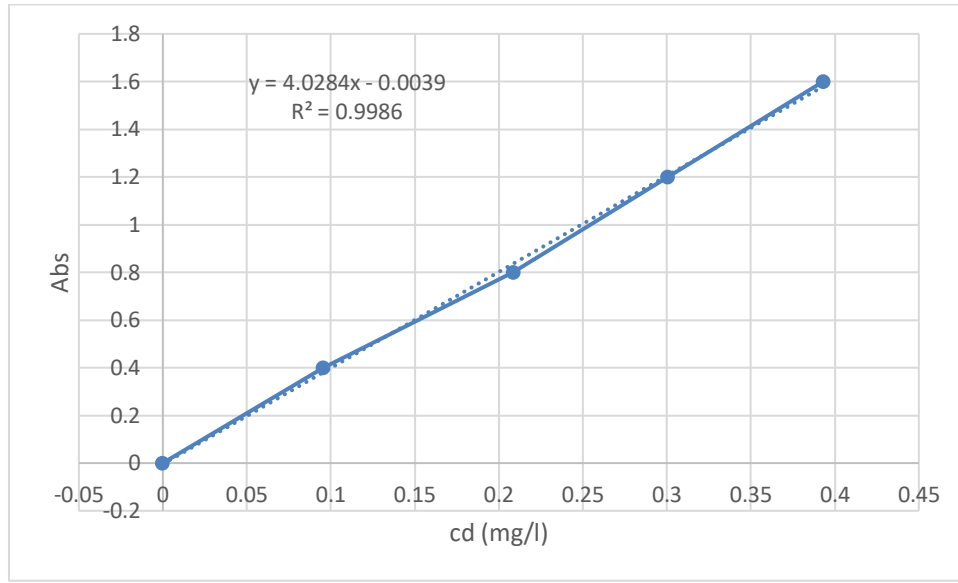


Figure 49 Courbe d'étalonnage Cd.

**Tableau 11 Résultats de l'analyse de la gamme d'étalonnage du Cd par AAS.**

C (ppm)	0.000	0.4	0.8	1.2	1.6
A	-0.0001	0.0955	0.2086	0.3007	0.3931

Les résultats des absorbances obtenues en analysant les simulants a permis de déterminer les teneurs et ceci, grâce à la courbe d'étalonnage. Les résultats du Cd sont reportés dans le Tableau (12) ci-dessous.

### **Résultats du dosage du cadmium par AAS:**

Tableau 12 Tableau de dosage du Cadmium.

Echantillon	A	C mg/L
Blanc acide1	-0.0004	-0.002
Blanc acide1	0.0000	0.000
Blanc acide2	-0.0004	-0.002
Blanc acide2	-0.0005	-0.002
Ech acide éprouvette	-0.0009	-0.004
Ech acide éprouvette	-0.0008	-0.003
Ech acide bouteille	-0,0012	-0,005
Ech acide bouteille	-0,0006	-0,002

Le complément des résultats des analyses par AAS sont reportés en annexe 4.

Le tableau 13 ci-dessous regroupe les résultats des teneurs des différents métaux retrouvés dans les milieux simulateurs par AAS.

### **Tableau résumant tous les résultats par AAS :**

Tableau 13 teneur en (ppm) dans des simulants (avant et après essai de migration par SAA

Élément (ppm)	Sb	Zn	Fe	Cr	Cd	Pb
Echantillon						
Blanc ech 1	0.02	0.0103	0.001	-0.021	-0.002	0.07
Blanc ec 2	-0.02	0.01372	-0.0027	-0.021	-0.002	0.1
Ech 1G. bouteille	0.01	0.0112	0.09	-0.024	-0.002	0.09
Ech 1 G.bouteille	-0.02	0.09177	0.045	-0.037	-0.002	0.1
Moyenne Ech1	-0.005	0.051485	0.0675	-0.0305	-0.002	0.095
Ech 2eprouvette	-0.03	0.01302	-0.017	-0.035	-0.004	0.13
Ech 2 eprouvette	-0.01	0.01271	-0.029	-0.038	-0.003	0.12
Moyenne Ech2	-0.02	0.012865	-0.023	-0.0365	-0.0035	0.125

### **Discussion des résultats :**

L'analyse des résultats obtenus par AAS montre que :

- Les teneurs des différents métaux recherchés comme le Sb, Cd, Cr sont nulles ou très faibles aux LMS fixées par la réglementation ; en effet, dans le cas du Zn, la LMS est fixée à 5mg/Kg alors que la teneur maximale retrouvée dans nos échantillons est d'environ 0.09ppm.
- La méthode a détecté des traces de plomb Pb à des teneurs d'environ 0.1ppm alors que ce métal doit être complètement absent selon les exigences réglementaires cependant, si nous comparons les teneurs de Pb retrouvées dans les essais et dans le blanc, celles-ci ne sont pas très différentes. Donc, le Pb ne provient pas du polymère (PET) car comme mentionné sur la fiche technique les additifs (pigment) utilisés pour la formulation des bouteilles ne contiennent pas de plomb donc ce dernier provient d'une autre source....
- L'AAS a pu confirmer l'absence du Fer, retrouvé par FRX, il s'agit bien d'une contamination externe (manipulation par pince brucelles composé d'un alliage fer-nickel, environnement e travail etc....).

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce mémoire a été d'aborder la question de la migration des constituants des bouteilles PET vers les boissons à base de jus conditionnés dans l'usine de NCA Rouïba, avec une approche globale, afin de répondre à des suspicions suscitées par un certain nombre d'interrogations sur les performances supposées des contenants utilisés au niveau de cette usine.

Dans ce sens, l'étude menée qui porte sur les éventuelles interactions PET-jus (contenu-contenant), conforte ou pas la possibilité de migration de contaminants vers la boisson, ce qui aurait pu représenter une réelle préoccupation, que ce soit d'un point de vue sanitaire, constituant un risque potentiel pour la santé des consommateurs ou d'un point de vue économique, risque d'altération des caractéristiques organoleptiques des boissons pouvant générer un déficit financier au regard de la possibilité de perte de parts de marché qui aurait pu être évitées en prenant en considération les conclusions de la présente étude.

L'étude réalisée dans le cadre de ce travail qui a pour but la mise en évidence de la migration en utilisant deux méthodes distinctes :

- **Remplissage** de bouteilles en PET de contenance de 75 cl de simulant.
- **Immersion** d'éprouvettes découpées dans une bouteille de 33 cl en PET dans le milieu simulateur.

Pour cela, un test de migration globale a été réalisé selon les conditions décrites par la législation internationale (40 C°), 10 jours, solution d'acide acétique à 3%).

Pour un nombre d'échantillons limités, le choix de la méthode d'immersion sera le plus adéquat, également, cette méthode est moins consommatrice de milieu simulateur, toutefois, elle montre des limites car comme nos résultats l'ont montrés une migration plus minime a été constaté par rapport à la seconde méthode (remplissage), cette dernière présente des avantages tels que le minimalisme des déformations physique du à la manipulation et l'échantillonnage de la bouteille.

L'abondance du milieu simulateur et la nécessité d'avoir plusieurs bouteilles sont les seuls inconvénients à déplorer.

Nous déduisons que les deux méthodes offrent des résultats similaires.

Dans un premier temps, nous avons identifié le polymère constitutif des bouteilles NCA Rouïba sortie de production par analyse infrarouge (ATR), s'en est suivi un contrôle de la transmittance par analyse UV/visible.

Par la suite, l'essai de migration a été effectué selon les conditions requise par la réglementation y afférente, ce qui a mis le PET dans des conditions agressives afin de vérifier sa conformité par rapport à la limite de migration fixée à 60 mg/kg.

En effet, les bouteilles objet de l'étude affiche respectivement une migration de 10.33 et 26.66 mg/kg pour l'immersion et le remplissage.

A travers ces résultats nous pouvons dresser les avantages et inconvénients de chacune des méthodes pour le remplissage.

L'analyse de ces échantillons par infrarouge (FTIR et ATR) a permis d'observer les altérations qu'ont subi ces derniers et ont permis de constater des fluctuations (argumentation, diminution) dans les pics des spectres par rapport à l'échantillon témoin, qui se caractérise par les phénomènes de sorption et de migration (qui a été plus importante, confirmée par les résultats gravimétriques précédemment réalisés)

Subséquentement, et dans un souci de recherche qualitative des éléments qui aurait pu migrés, des analyses plus spécifiques tels que l'SAA ET L'FRX ont été réalisés afin de voir si des potentiels métaux lourds ou autres composés ont pu migrer ou diffuser dans les échantillons.

Ceci nous a amené à conclure que le zinc a migré pour l'échantillon de remplissage car sa concentration a augmenté, cependant, en ce qui concerne l'immersion, cette dernière a diminué. Néanmoins, cette concentration reste bien moins inférieure à la limite imposée par la pharmacopée 2017.

Pour le reste des métaux proscrits par la pharmacopée tel que le fer, le cadmium, chrome, plomb et l'antimoine, nos échantillons en sont exempts.

Cependant, afin d'approfondir la recherche des analyses plus poussées tel que la DSC qui permettra de dresser les caractéristiques thermiques de la bouteille ainsi que comportement sur une plage de température, la DRX mettra en exergue les phases cristallines avant et après essai de migration, un balayage MEB pour voir la structure macromoléculaire et les changements qui auraient pu occuper.

Plusieurs angles de recherches peuvent être conduits dans ce sens pour comprendre les phénomènes qui régissent les interactions contenues contenant afin de mieux les maîtriser.



## REFERENCES :

**AFNOR, 2008. XP P41-250-3.** Effet des matériaux sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Matériaux organiques. Partie 3 : Obtention des eaux de migration pour la mesure de la cytotoxicité.

**AFSSA, 2006.** Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson.

**Ashby, 1988** food additives and contaminants volume 5 page 485.

**Ashby, R.** "Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use." Food Additives & Contaminants 5.S1 (1988) : 485-492.

**Atkinson, J.R., Biddlestone, F. et Hay, J.N., 2000.** An investigation of glass formation and physical ageing in poly(ethylene terephthalate) by FT-IR spectroscopy. Polymer 41(18), 6965-6968.

**Buiarelli F., Caratoni G. et Coccioli F., (1993).** -HPLC and GC-MS detection of compounds released to mineral waters stored in plastics bottles of PET and PVC, Annali di chimica, 83, 93-104.

**Camus P., 1996.** Inertie des matériaux au contact des produits alimentaires, Ind. Alim. Agri., avril, 191-194.

**Ciolacu, C.F.L., Roy Choudhury, N. et Dutta, N.K., 2006.** Colour formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing. Polymer Degradation and Stability 91(4), 875-885.

**Daubeny, R.P. et Bunn, C.W., 1954.** The crystal structure of polyethylene terephthalate. Proceedings of the Royal Society A, 531-542

**DENIS G., 1996,** « Extrusion-soufflage et injection-soufflage avec ou sans bi-étirage », Techniques de l'ingénieur, Vol. A3700, 1-25.

**Edge, M., Allen, N.S., Wiles, R., McDonald, W. et Mortlock, S.V., 1995.** Identification of luminescent species contributing to the yellowing of poly(ethyleneterephthalate) on degradation. Polymer 36(2), 227-234.

**Etienne, S. et David, L., 2002.** Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris(France).

**Feigenbaum, A., Riquet, A.-M., Ducruet, V. et Scholler, D., 1993.**Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. Journal of Chemical Education 70(11), 883-null.

**Fayolle, B. et Verdu, J., 2005.** Vieillissement physique des matériaux polymères. Techniques de l'ingénieur AM3150(19 p).

**JOHNS S.M., GRAMSHAW J.W., CASTLE L. and JICKELLS S.M., 1995,** « Studies on functional barriers to migration.1. Transfer of benzophenone from printed paperboard to microwaved food », Deutsche Lebensmittel-Rundschau, Vol. 91, 69-73.

**Hedenqvist, M. et Gedde, U.W., 1996.** Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. Progress in Polymer Science 21, 299-333.

**Hummel, Dieter O.** « Atlas of plastics additives, analysis by spectrometric methods » (2002).

**Gwenola Burgot, J.-L. B. (2006).**Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques (éd. 3e). Rennes, France: Lavoisier.

**Konkol, L., 2004.** Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia).

**Kovarskaya, B.M., Levantovska, I.I., Blyumenfel'd, A.B. et Dralyuk, G.V., 1968.**Thermooxidative degradation of poly(ethylene terephthalate). Plasticheskie Massy 5, 42-46.

**Lau, O.W. et Wong, S.K., 2000.** Contamination in food from packaging material. Journal of Chromatography A 882, 255-270.

**Limm, W. et Hollifield, H.C., 1996.** Modelling of additive diffusion in polyolefins. Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment 13(8), 949-967.

**Naït-Ali, K.L., 2008.** Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation, Université Montpellier II.

**NA 15180 (2007)** ; Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Matières plastiques. Guide pour le choix des conditions et des méthodes d'essai en matière de migration globale.

**NA 15181 (2007)** ; Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Matières plastiques. Méthodes d'essai pour la migration globale dans l'huile d'olive par immersion totale.

**NICHOLAS P., LANE A.R., CARTER T.J., HAY J.N., 1988,** « Orientation effects on the melting of poly(ethylene terephthalate) », Polymer, Vol 9, 894-897.

**OKAZAKI I. and WUNDERLICH B., 1997,** « Reversible melting in polymer crystals detected by Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry », Macromolecules, Vol. 30, 1758-1764.

**Paci, M. et La Mantia, F.P., 1998.** Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). Polymer Degradation and Stability 61(3), 417-420.

**Pennarun, P.Y., 2001.** Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France).

**PILATI F., 1989,** « Comprehensive polymer science: Step polymerisation », Pergamon Press, Vol. 5, 305-307, Wheaton & Co Ltd, Exeter

**Pierre-Yves Pennarun.** Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles. Matériaux. Université de Reims – Champagne-Ardenne, 2001. Français. fftel-00010957ff

**PHARMACOPEE 9.0 :3.1.15** poly (téréphtalate d'éthylène) pour préparations non parentérales, 2017.

**Règlement UE (2011)** ; Matériaux et objet en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

**Règlement CETIM/CLEB (2019)** ; Matériaux en contact des denrées alimentaires (exigences d'alimentarité).

**règlement (UE) 2020/1245**.la Liste générale des limites de migration pour les substances migrantes à partir de matériaux et objets en matière plastique.

**Romão, W., Spinacé, M.A.S. et De Paoli, M.A., 2009b**. Poly(ethylene terephthalate), PET: A review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling (Portuguese). *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 19(2), 121-132.

**Romão, W., Franco, M.F., Corilo, Y.E., Eberlin, M.N., Spinacé, M.A.S. et De Paoli, M.A., 2009a**.Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability* 94, 1849-1859.

**Rouessac, F., Rouessac, A., & Cruché, D. (2004)**.ANALYSE CHIMIQUE: Méthodes et techniques instrumentales modernes (éd. 6e). Paris: Dunod.

**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), 59-66.

**Scott, G., 1988**. Migration and loss of antioxidants from polyethylene Food Additives & Contaminants 5(Supl. 1), 421-432.

**Simoneau, C., 2008**.Chapter 21 Food Contact Materials, pp. 733-773.

**Stockfleth, J., Salamon, L. et Hinrichsen, G., 1993**. On the deformation mechanisms of oriented PET and PP films underload. *Colloid and Polymer Science*, 423-435.

**SUN D.C., MAGILL J.H., 1989**, « Thermal interactions in oriented polymeric materials: shrinkage, crystallization and melting », *Polymer Engineering Science*, Vol.29, 1503-1510.

**S. Fuzeeééry**, Polyéthylène téréphtalates (PET) pour films et feuilles, techniques de l'ingénieur, réf A 3 375.

**S. Thomas Y. Grohens P. Jyotishkumar** ; «Characterization of Polymer Blends» Wiley VCH (2014).

**Verdu, J., 1990**. Traité des matières plastiques : Vieillesse chimique. Techniques de l'ingénieur A3150.

**Verdu, J., 2002.** Différents types de vieillissement chimique des plastiques. Techniques de l'ingénieur AM3152, 14 p

**Vigny, M., Tassin, J.F., Gibaud, A. et Lorentz, G., 1997.** Study of molecular structure of PET films obtained by an inverse stretching process. Part 1: constant speed drawing of amorphous films. Polymer Engineering & Science 37, 1785-1794.

**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, Université de Paris-Est, Paris (France).

**ZEDDAM C.** Étude de la migration d'un stabilisant thermique du PVC souple et rigide et de deux antioxydants phénoliques du polystyrène dans des simulants liquides alimentaires, département de génie de l'environnement, ENP 2012.

**ZIMMERMANN H., 1984,** « Degradation and stabilisation of polyesters », Polymer stabilisation and degradation, Vol. , 79-119.

[http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier\\_Archive/contact\\_alimentaire/Fichiers\\_Documents/Avis\\_AFSSA-CSHPPF/avis\\_du\\_27-11-2006rap.pdf](http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/Avis_AFSSA-CSHPPF/avis_du_27-11-2006rap.pdf)

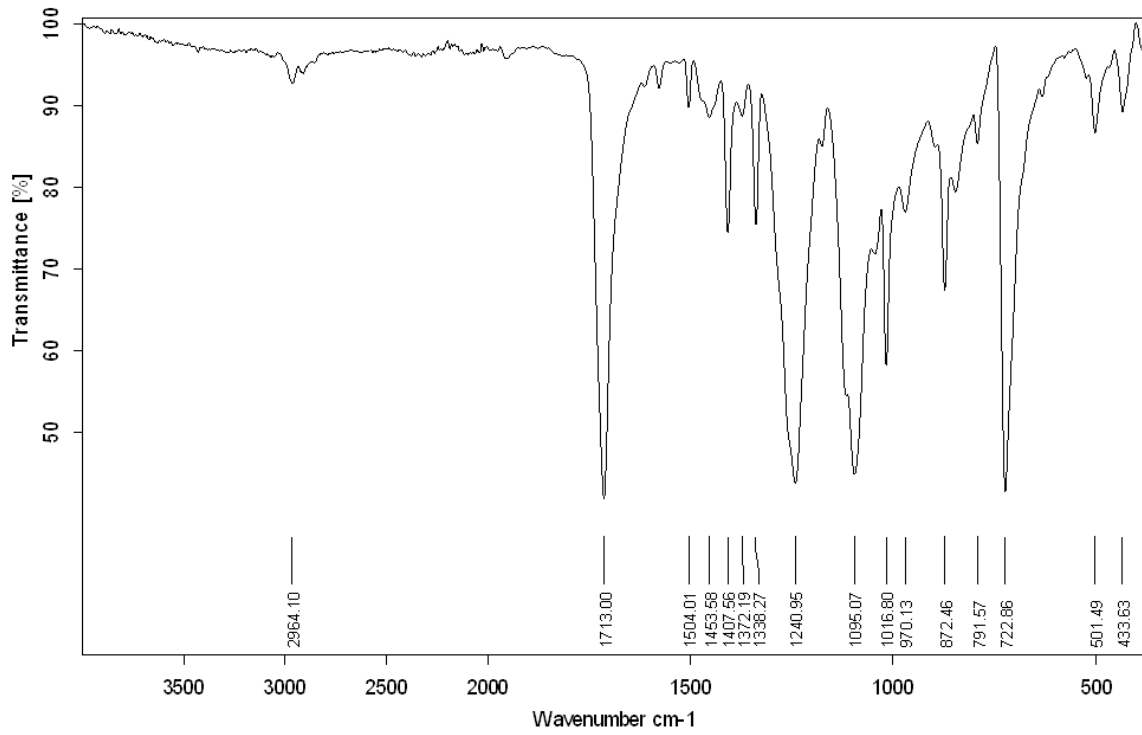
[www.inrs.fr/plastiques](http://www.inrs.fr/plastiques)

## Liste des Annexe :

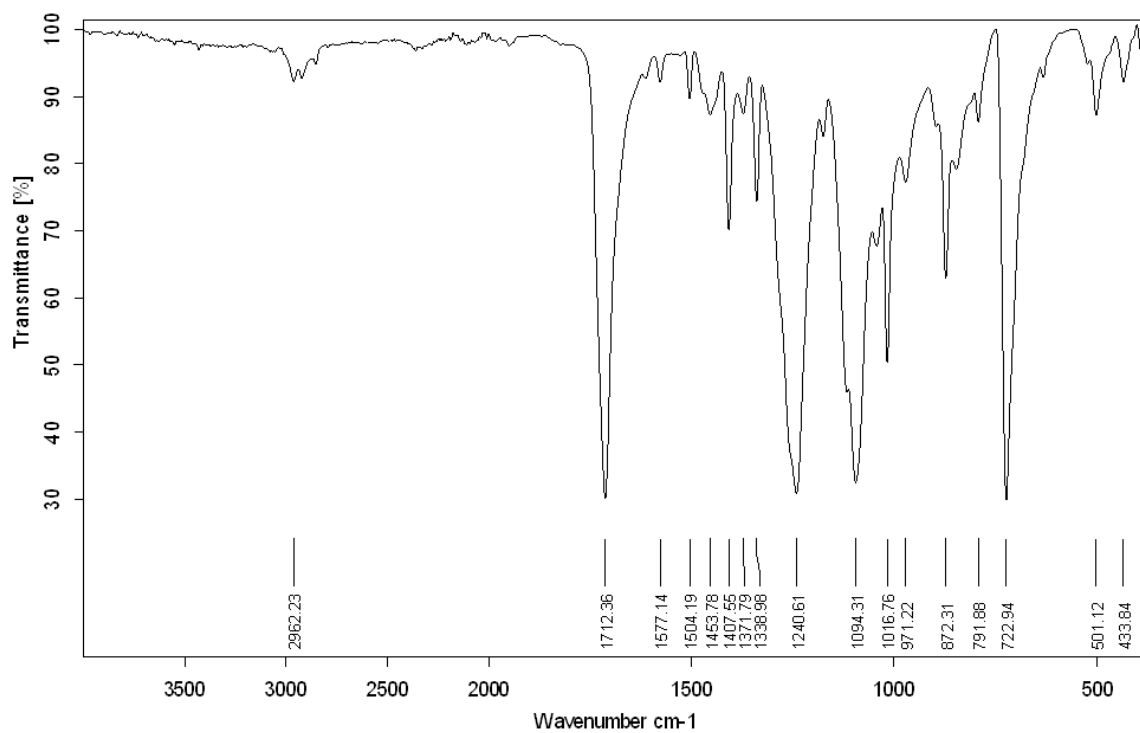
### Annexe 1 : Fiche technique de la grande bouteille (75cl) :

CONTENANTS	Copolymère de polyéthylène téréphtalate+eau+pigmen	
CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	Longueur (mm)	134.30 – 135.70
	Diamètre intérieur (mm)	33.30– 33.50
	Poids (gr)	43.70 – 44.30
CARACTERISTIQUES TYPIQUES DU FOURNISSEUR	Teneur en acetaldehyde:	<1ppm
	Viscosité intrinsèque	0,80±0,02dl/g
	Cristallinité	>50%
	Humidité	<0,25%
	Présence de plomb et du cadmium dans le pigment	Absence
CARACTERISTIQUES MECANIQUES	Resistance à la traction	59MPa
	Resistance à la flexion	Excellente (86MPa)
CARACTERISTIQUES OPTIQUE	Transmission de la lumière	Translucide (89%)
	Indice de réfraction	1,576
CARACTERISTIQUES THEMIQUES	Temperature maximale en continue	60°C
	Temperature minimale	50°C
	Coefficient de dilatation linéaire	<6x10 <sup>-5</sup> °C <sup>-1</sup>
RESISTANCE CHIMIQUE AUX :	Acides dilués	Excellente
	Acides concentrés	Excellente
	Alcohols	Excellente
	Aldehydes	Bonne
	Bases	Excellente
	Esters	Excellente
	Hydrocarbures aliphatiques	Limitée
	Hydrocarbures aromatiques	Limitée
	Hydrocarbures halogénéés	Faible
	Cétones	Bonne
	Huiles minerales	Limitée
	Huiles végétales	Bonne
Agents oxydants	Limitée	
RESISTANCE A LA STERILISATION	Par autoclavage	Non
	Par micro-ondes	Oui
	Par gaz	Oui
	Par chaleur sèche	Oui
	Par rayons gamma	Oui
	Par désinfectants chimiques	Oui
	Par pulsed light	Oui
PERMEABILITE	À N2	20
	Au CO2	280
	À l'O2	60
	À l'eau	Absorption<0.01%
RESISTIVITE	Ohm CM2	>1015

**Annexe 2 : Spectre ATR de la grande bouteille partie int, ext :**



C:\Documents and Settings\Client\Application Data\OPUS_65\MEAS\corps V G ext.0	corps V G ext	ATR platinum Diamond 1 Refl	15/06/2022
--	---------------	-----------------------------	------------



C:\Documents and Settings\Client\Application Data\OPUS\_65\MEAS\corps V G int.0

corps V G int

ATR platinum Diamond 1 Refl

15/06/2022



**Annexe 3 : Tableau regroupant les différentes mesures des transmittances pour les différentes bouteilles.**

Les bouteilles	Epaule	corps	Base
Bouteille vierge	89,4	90,3	98,4
Bouteille 1	88	87	80,2
Bouteille 2	81,1	90	79,1
Bouteille 3	76	91,4	85,6
Bouteille 4	87,1	90,1	84,5
Bouteille 5	87,9	89,5	87,6

**Annexe 4 : Le complément des résultats des analyses par AAS :**

**Pour le Sb :**

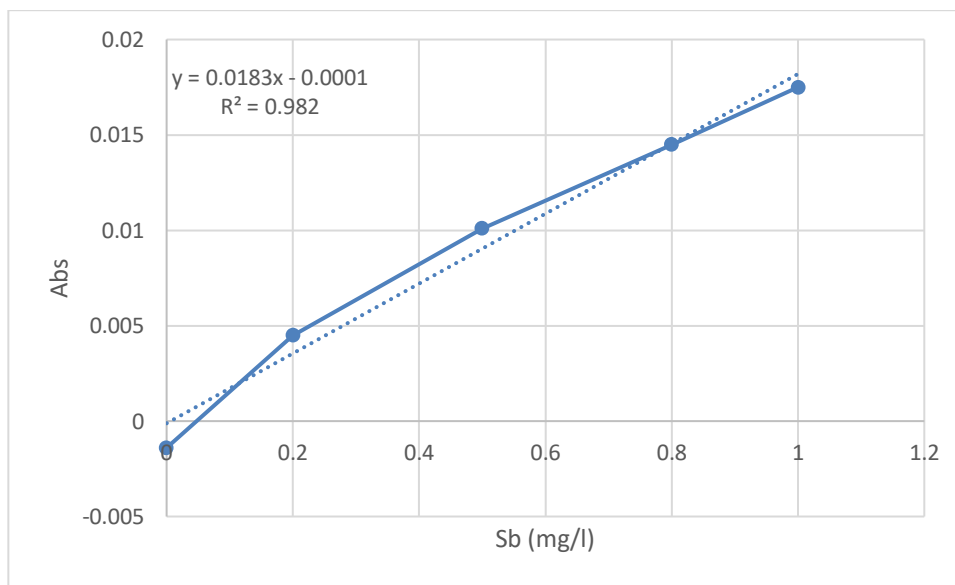
**Wavelength (longueur d'onde) : 217.6 nm**

**Flame Type (type de flamme) : Air/Acetylene**

**Air Flow (débit d'air): 13.50 L/min**

**Acetylene Flow (débit d'acétylène): 2.45 L/min**

**Courbe d'étalonnage :**



<b><u>C (ppm)</u></b>	<b><u>0</u></b>	<b><u>0.2</u></b>	<b><u>0.5</u></b>	<b><u>0.8</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>A</u></b>	<b><u>-0.0014</u></b>	<b><u>0.0045</u></b>	<b><u>0.0101</u></b>	<b><u>0.0145</u></b>	<b><u>0.0175</u></b>

**Pour le Zn :**

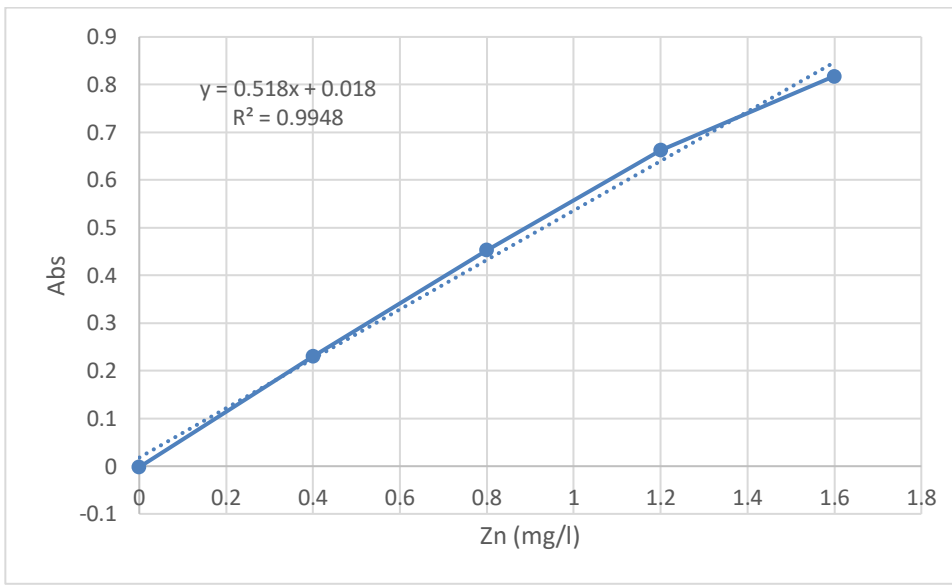
**Wavelength: 213.9 nm**

**Flame Type: Air/Acetylene**

**Air Flow: 13.50 L/min**

**Acetylene Flow: 2.00 L/min**

**Courbe d'étalonnage :**



<b><u>C (ppm)</u></b>	<b><u>0.000</u></b>	<b><u>0.4</u></b>	<b><u>0.8</u></b>	<b><u>1.2</u></b>	<b><u>1.6</u></b>
<b><u>A</u></b>	<b><u>-0.002</u></b>	<b><u>0.02303</u></b>	<b><u>0.4534</u></b>	<b><u>0.6627</u></b>	<b><u>0.8178</u></b>

**Pour le Fe :**

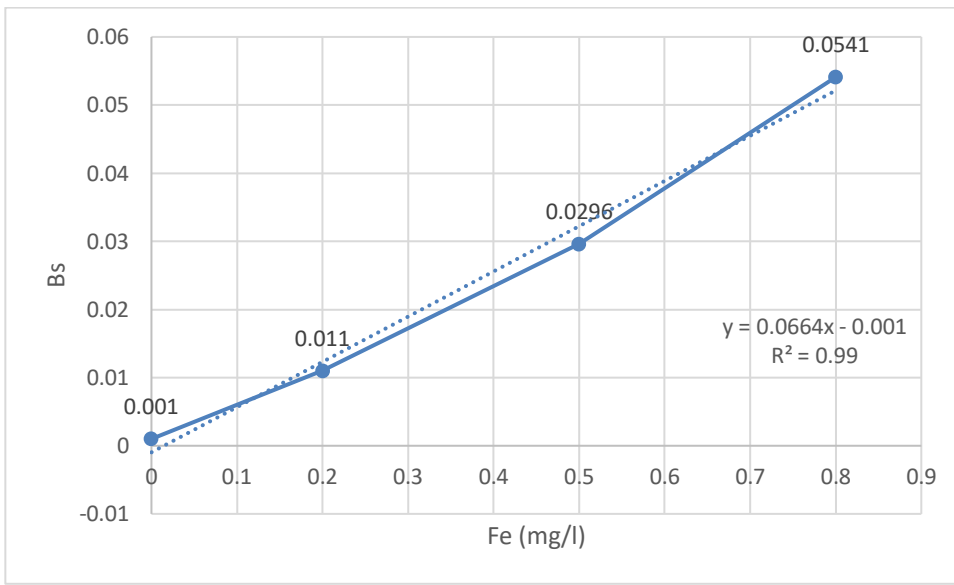
**Wavelength: 248.3 nm**

**Flame Type: Air/Acetylene**

**Air Flow: 13.50 L/min**

**Acetylene Flow: 2.00 L/min**

**Courbe d'étalonnage :**



**Pour le Cr :**

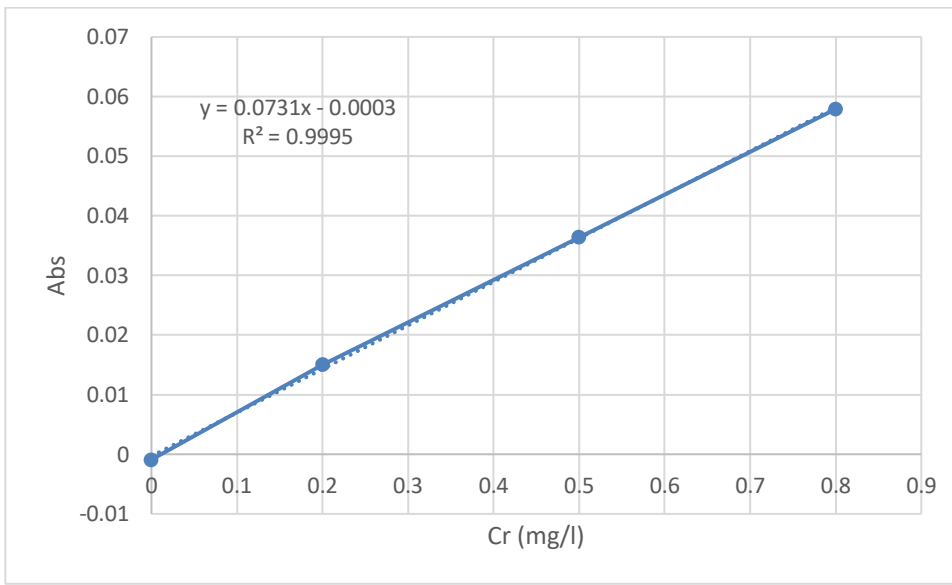
**Wavelength: 357.9 nm**

**Flame Type: Air/Acetylene**

**Air Flow: 13.40 L/min**

**Acetylene Flow: 3.30 L/min**

**Courbe d'étalonnage :**



<b><u>C (ppm)</u></b>	<b><u>0.000</u></b>	<b><u>0.2</u></b>	<b><u>0.5</u></b>	<b><u>0.8</u></b>
<b><u>A</u></b>	<b><u>-0.0009</u></b>	<b><u>0.0150</u></b>	<b><u>0.0364</u></b>	<b><u>0.0579</u></b>

**Pour le Pb :**

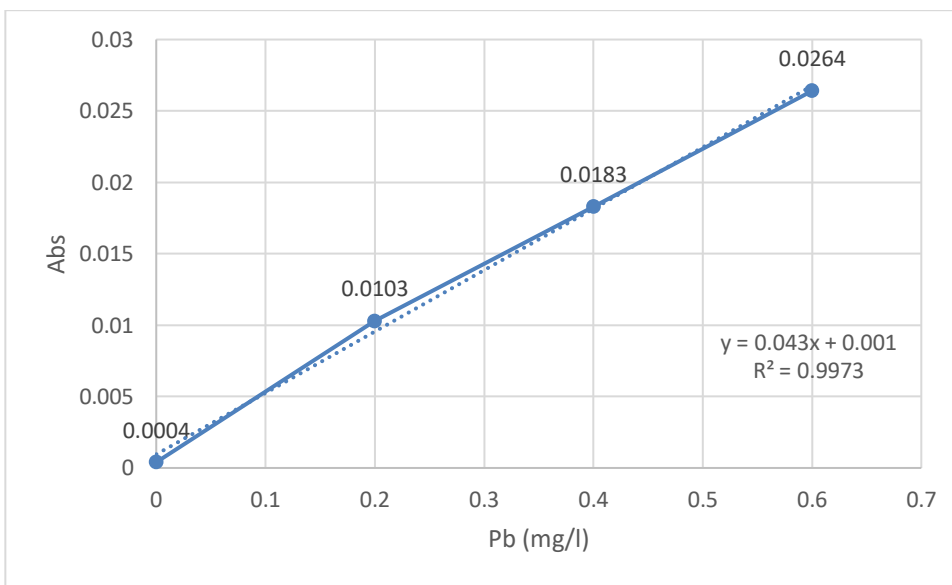
**Wavelength: 217.0 nm**

**Flame Type: Air/Acetylene**

**Air Flow: 13.50 L/min**

**Acetylene Flow: 2.00 L/min**

**Courbe d'étalonnage :**



<b><u>C (ppm)</u></b>	<b><u>0.000</u></b>	<b><u>0.2</u></b>	<b><u>0.4</u></b>	<b><u>0.6</u></b>
<b><u>A</u></b>	<b><u>0.0004</u></b>	<b><u>0.0103</u></b>	<b><u>0.0183</u></b>	<b><u>0.0264</u></b>