

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**Université Saad DAHLAB BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**



**Département Génie des Procédés**

## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Des Polymères**

Intitulé du mémoire

**PET dans l'industrie de l'emballage**

**Présenté par :**

**Melle Erroukrma Saher**

**Melle Ammour Fatiha**

**Encadré par :**

**Mm. Dadou Salima**

**Mm. Kadri Kawther**

Promotion 2024

## RESUMES

تم تطوير تقنية بسيطة لتحضير العينات للتحليل السريع لبقايا الأسيتالديهيد في قوالب زجاجة البولي إيثيلين تيريفثاليت (PET). تحليل معدلات تحلل الأسيتالديهيد في تشكيلات البولي إيثيلين تيريفثاليت بعد التصنيع وأثناء التخزين حسب الزمن وأهميته من حيث صحة المستهلك. تركز هذه الدراسة على قياس العوامل الفيزيائية والكيميائية للمنتجات النهائية (PET préformes) مثل قياسات متوسط الوزن وقياس القطر الداخلي والخارجي واختبار عارض الإجهاد على PET. أظهرت النتائج أن النماذج تتوافق مع المعايير المنظمة. تم تحليل ثلاثة أشكال مختلفة لمدة شهر واحد لتقييم مستويات الأسيتالديهيد. تختلف مستويات الأسيتالديهيد المحددة من شكل إلى آخر وتنخفض تدريجياً.

**الكلمات المفتاحية :** البولي إيثيلين تيريفثاليت (PET)، التشكيل، التحلل، الأسيتالديهيد.

A simple sample preparation technique has been developed for the rapid analysis of acetaldehyde residues in polyethylene terephthalate (PET) bottle preforms. An analysis of the degradation rates of acetaldehyde in polyethylene terephthalate preforms after manufacturing and during storage according to time and its importance in terms of consumer health. This study focuses on the measurement of physicochemical parameters of finished products (PET preforms) such as measurements of average weight, measurement of internal and external diameter and the stress viewer test on PET. The results show that the preforms comply with regulated standards. Three different preforms were analyzed for one month to evaluate acetaldehyde levels. The acetaldehyde levels determined differ from one preform to another and gradually decrease.

**Key words:** polyethylene terephthalate (PET), Preform, degradation, acetaldehyde.

Une technique simple de préparation des échantillons a été mise au point pour l'analyse rapide des résidus d'acétaldéhyde dans les préformes des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET). Une analyse des taux de dégradation de l'acétaldéhyde dans les préformes de polyéthylène téréphtalate après la fabrication et lors du stockage selon le temps et son importance en termes de santé des consommateurs. Cette étude porte sur la mesure des paramètres physico-chimiques des produits finis (préformes en PET) tel que les mesures du poids moyen, mesurent du diamètre intérieur et extérieur et le test du visionneur de stress sur le PET. Les résultats montrent que les préformes obéissent aux normes réglementées. Trois différentes préformes ont été analysées pendant un mois pour évaluer les niveaux d'acétaldéhyde. Les taux d'acétaldéhyde déterminés diffèrent d'une préforme à l'autre et diminuent progressivement.

**Mots clés :** polyéthylène téréphtalate (PET) , Préforme , dégradation , acétaldéhyde.

## REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volanté pour mener à bien ce modeste travail.*

*Nos sincères remerciement à notre Promotrice Madame Dadou Salima Maitre de Conférences A à l'université de Saad Dahleb Blida 1 au département de génie des procédés pour sa disponibilité et son désir de nous orienter ont été d'une grande importance.*

*Nous exprimons toutes nos reconnaissances au Mme Kadri Kawther pour sa présence et ses conseils pendant le stage ainsi qu'au personnel du PTD.*

*Nous exprimons notre gratitude envers les membres du jury qui ont accepté de consacrer leur temps pour examiner et juger notre travail.*

*Nous remercions le corps professoral de notre département Génie Chimique pour la qualité de l'enseignement fourni tout au long de notre parcours. Leurs enseignements nous ont permis d'acquérir les connaissances indispensables pour mener à bien cette recherche.*

*Ainsi nos familles, proches et amies pour leur contribution, leur soutien et encouragements afin de réaliser ce mémoire.*

*Merci à toutes et à tous.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail accompagné d'un amour profond  
A Mon support dans ma vie, qui m'a appris, m'a encouragé et  
m'a dirigé vers la gloire...*

*Mon père, je t'aime.*

*A celle qui m'arrosé de la tendresse et de  
l'espoir, a la mère des sentiments sublimes qui m'a bénie par ses  
prières,*

*Ma mère.*

*Je vous dis simplement merci de m'avoir permis de devenir la  
personne que je suis*

*Aujourd'hui je vous aime.*

*A Ma chère sœur et Mes chers frères qui m'avez toujours  
soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*A toutes les personnes de Ma grande famille.*

*A Mes chers amies surtout Rania et Zahra.*

*A Fatima mon binôme.*

*A Mm Kadri Karther qui nous a aidé durant le stage.*

*Et un grand merci à Mm Dadou Salima qui nous a aidé  
durant la réalisation de ce travail.*

*Saher*

# *Dédicace*

*Tout d'abord je tiens à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Je dédie ce travail à ma merveilleuse Mère*

*<<Rabi yarhamha>>*

*Je dédie la plus belle bougie de ma vie qui a été toujours avec moi depuis ma naissance jusqu'à ce jour qui m'a toujours encouragée pour que j'ai pu parcourir ce long chemin à le plus merveilleux*  
*Papa*

*Et mes chers frères et mes belle sœurs*

*À tous mes amis qui étaient à mes côtés dans les difficultés*  
*Souraya Chems Sarah Maria et Salah*

*À ma sœur idéale Hadjer qui me donne toujours une énergie positive et m'aide moralement et financièrement tout au long de mon parcours académique*

*Mon binôme Saher je tiens à lui remercie infiniment pour leur Soutien tout au long de ce travail.*

*Ma promotrice Mme dadou pour son aide, sa disponibilité et sa Compréhension.*

*Fatiha*

# TABLE DES MATIERES

RESUME

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Introduction	3
1.2. Présentation du lieu de stage	3
1.2.1. Situation géographique	3
1.2.2. Présentation de l'entreprise	3
1.3. Emballage alimentaire	4
1.3.1. Matériaux d'emballage alimentaire	4
1.4. Généralités sur la matière plastique	4
1.4.1. Classification de matière plastique	5
1.4.2. Formulation de la matière plastique	5
1.5. Polyéthylène téréphtalate (PET)	6
1.5.1. Synthèse du (PET)	6
1.5.2. Propriétés du PET	8
1.5.3. Applications du PET	9
1.6. Mise en forme des bouteilles en PET	9
1.6.1. Le procédé optimal	10
1.6.2. Processus d'injection des préformes en PET	10
1.7. Mécanisme de Transformation du PET	11
1.7.1. Décomposition thermique	11
1.7.2. Décomposition par hydrolyse	13
1.7.3. Décomposition par oxydation	13
1.8. Les interactions contenant /contenu dans les emballages alimentaires	15
1.8.1. Les principaux types d'interactions contenants/contenus	16
1.8.1.1. La perméation	16
1.8.1.2. L'adsorption	16
1.8.1.3. La migration	17

1.8.2. Etude de la migration	17
1.9. L'Acétaldéhyde (AA)	17
1.9.1. Caractéristiques de l'acétaldéhyde	18
1.9.2. Effets induits par l'acétaldéhyde	19
1.9.2.1. Impacts d'acétaldéhyde sur les préforme	19
1.9.3.2. Impacts d'acétaldéhyde sur la santé humaine	19
1.10. Conclusion	19
<b>CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODE</b>	
2.1. Introduction	21
2.2. Produits utilisés	21
2.2.1 La préforme en PET	21
2.2.1.1. Caractéristiques dimensionnelles des préformes	22
2.2.1.2. Caractéristiques chimiques des préforme	23
2.3. Protocol expérimentale	23
2.3.1. Lampe polarisante pour préforme (Visionneur de stress sur PET)	23
2.3.2. Mesure du poids de préforme	24
2.3.3. Pied à coulisse digital (Analyse dimensionnel)	24
2.3.4. Analyseur acétaldéhyde PET (Analyse de taux d'acétaldéhyde)	25
2.3.4.1. Protocole d'analyse de taux d'acétaldéhyde	25
2.3.5. Analyse de migration	27
2.4. Conclusion	28
<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
3.1. Introduction	29
3.2. Caractéristiques physico-chimiques de la matière première PET JADE	29
3.3. Caractéristiques dimensionnelles des préforme PET	30
3.4. Caractéristique Visuel des préformes PET	38
3.5. Caractéristique chimique des préformes PET	39
3.5.1. Analyse d'Acétaldéhyde	39
3.5.2. Analyse de migration	49
3.6. Conclusion	49
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>50</b>
<b>ANNEXES</b>	
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1.1 : Situation géographique du lieu de stage	3
Figure 1.2 : Part du marché mondial de l'emballage par type de matériau en 2009	4
Figure 1.3 : Structure chimique du PET	6
Figure 1.4 : Méthode de synthèse du PET	7
Figure 1.5 : Synthèse du PET à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol	7
Figure 1.6 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol	8
Figure 1.7 : Illustration du procédé de mise en forme des bouteilles en PET	10
Figure 1.8 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne	
Figure 1.9: Réaction de formation de l'acétaldéhyde	13
Figure 1.10 : Décomposition du PET par hydrolyse	13
Figure 1.11 : Dégradation thermo-oxydative du PET	14
Figure 1.12 : Les interactions possibles entre l'emballage, l'aliment et l'environnement ainsi que leurs conséquences	16
Figure 1.13 : Principe de la perméation	17

### CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODE

Figure 2.1 : Différent gamme de Préformes	21
Figure 2.2 : Différentes Partie de préforme mesurées	22
Figure 2.3 : Lampe polarisante pour préforme	23
Figure 2.4 : Identification des défauts par lampe polarisante	24
Figure 2.5 : Pied à coulisse digital	24
Figure 2.6 : CPG : analyseur acétaldéhyde PET	25
Figure 2.7 : Les 5 injections des 5 préformes	26
Figure 2.8 : Pratique d'analyse acétaldéhyde	26

### CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure 3.1 : Résultat d'une préforme	38
Figure 3.2 : Tableau d'interprétation	39



## LISTE DES GRAPHIQUES

### CHAPITTE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure1.1 : Histoire thermique du PET amorphe au cours de la transformation 11

### CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure 3.1 : Résultats des poids des préformes 31

Figure 3.2 : Variation des valeurs value des résultats d'hauteur des préformes 32

Figure 3.3 : Variation des valeurs value des résultats de diamètre inter gallot des préformes 33

Figure 3.4 : Variation des valeurs value des résultats de diamètre filetage des préformes 34

Figure 3.5 : Variation des valeurs value des résultats de diamètre collerette des préformes 35

Figure 3.6 : Variation des valeurs value des résultats de diamètre bague des préformes 36

Figure 3.7 : Variation des valeurs value des résultats d'épaisseur des préformes 37

Figure 3.8 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 de 1<sup>er</sup> jour 40

Figure 3.9 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 de 1<sup>er</sup> jour 40

Figure 3.10 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 de 1<sup>er</sup> jour 41

Figure 3.11 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 de 3<sup>ème</sup> jour 41

Figure 3.12 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 de 3<sup>ème</sup> jour 42

Figure 3.13 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 de 3<sup>ème</sup> jour 42

Figure 3.14 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 d'une semaine 43

Figure 3.15 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 d'une semaine 43

Figure 3.16 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 d'une semaine 44

Figure 3.17 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 de 15<sup>ème</sup> jour 44

Figure 3.18 : Chromatogramme de mesure de la tenure en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 de 15<sup>ème</sup> jour 45

Figure 3.19 : Chromatogramme de mesure de la teneur en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 de 15 <sup>ème</sup> jour	45
Figure 3.20 : Chromatogramme de mesure de la teneur en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 de mois	46
Figure 3.21 : Chromatogramme de mesure de la teneur en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 de mois	46
Figure 3.22 : Chromatogramme de mesure de la teneur en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 de mois	47
Figure 3.23 : Variation de taux d'acétaldéhyde dans les préforme en fonction du temps	48
Figure 3.24 : Variation du taux d'acétaldéhyde en fonction du temps	48

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

Tableau 1.1 : Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application	10
Tableau 1.2 : Les principaux migrants des polymères plastiques	18
Tableau 1.3 : Propriété physico-chimique de l'acétaldéhyde	19

### **CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODE**

Tableau 2.1 : Caractéristiques dimensionnelles des préformes	22
Tableau 2.2 : Liste des stimulants de denrées alimentaires	27

### **CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Tableau 3.1 : Caractéristique physique du PET	29
Tableau 3.2 : Caractéristique chimique du PET	29
Tableau 3.3 : Caractéristiques dimensionnelles de la préforme en PET	30
Tableau 3.4 : Résultats obtenus des prises de poids des préformes	31
Tableau 3.5 : Résultats obtenus des hauteurs des préformes	32
Tableau 3.6 : Résultats obtenus des diamètres inter goulot des préformes	33
Tableau 3.7 : Résultats obtenus des diamètres filetage de préforme	34
Tableau 3.8 : Résultats obtenus des diamètres collerette des préformes	35
Tableau 3.9 : Résultats obtenus des diamètres bague des préformes	36
Tableau 3.10 : Résultats obtenus de l'épaisseur des préformes	37
Tableau 3.11 : Valeur de taux d'acétaldéhyde par rapport de temps	42
Tableau 3.12 : Résultat de migration globale de simulant B et C	44

## LISTE DES SYMBOLES

<b>AA</b>	Acétaldéhyde	Ppm
<b>ABS</b>	Acrylonitrile-butadiène-styrène	
<b>BHET</b>	$\beta$ -Hydroxyéthyl-téréphtalate	
<b>CIRC</b>	Centre international de recherche sur le cancer	
<b>CPG</b>	Chromatographie en phase gazeuse	
<b>CS</b>	Cristal	
<b>DMT</b>	Diméthyle-1,4-benzènedicarboxylate-diméthyle téréphtalate	
<b>EG</b>	Ethylène glycol	
<b>EVA</b>	Ethylène-Acétate de vinyle	
<b>EVOH</b>	Ethylène-alcool vinylique	
<b>FID</b>	Système Flam Inosation	
<b>MSDS</b>	Material Safety Data Sheet La fiche de données de sécurité ou FDS	
<b>P<sup>•</sup></b>	Radicaux libres	
<b>PA</b>	Polyamides	
<b>PC</b>	Polycarbonate	
<b>PE</b>	Polyéthylène	
<b>PEHD</b>	polyéthylène haute densité	
<b>PET</b>	Polyéthylène téréphtalate	
<b>PL</b>	Lampe polarisante	
<b>PP</b>	Polypropylène	
<b>PS</b>	Polystyrène	
<b>PT</b>	Poly thiophène	
<b>PVC</b>	Polychlorure de vinyle	
<b>SB</b>	Styrène-butadiène	
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de cristallisation	°C
<b>TPA</b>	Acide téréphtalique	
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion	°C

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Le plastique est largement utilisé dans diverses industries en raison de sa nature durable, de sa capacité à être moulé, de son faible coût de production, de sa légèreté et de son adaptabilité. Le polyéthylène téréphtalate (PET) est l'un des plastiques les plus utilisés dans le monde en raison de sa résistance chimique, de sa stabilité thermique raisonnable, de sa légèreté et de sa facilité de stockage.

Le polyéthylène téréphtalate (communément abrégé en PET, PETE est l'un des polymères thermoplastiques les plus diffusés sur le marché. Le PET fait partie de la famille des polyesters, qui est une vaste catégorie de polymères caractérisés par la présence de fonctions esters dans les chaînes macromoléculaires principales [1,2]. Outre le PET, la famille des polyesters comprend également d'autres polyesters dérivés du pétrole ainsi que des polyesters naturels (par exemple, le sous-groupe des PHAs produits par des processus de fermentation bactérienne fermentaires à médiation bactérienne) [3].

Plusieurs études menées dans la littérature liées à la dégradation du PET ont montré que ces réactions entraînaient une diminution de la viscosité du PET, une diminution des propriétés mécaniques et l'augmentation d'acidité (signe de dégradation du PET) et un jaunissement du matériau mais également à la formation de composés organiques volatils.

Ces composés organiques volatils sont, de par la composition du PET, et compte tenu des conditions opératoires utilisées, principalement l'acétaldéhyde, le formaldéhyde et le monoxyde de carbone. Ces molécules, et en particulier l'acétaldéhyde, se forment dans le PET lorsqu'il est sous forme de granulés, de préformes ou également de bouteilles, et diffusent dans le matériau jusqu'à migrer dans l'eau ou la boisson contenues dans ces bouteilles.

La molécule acétaldéhyde se forme lors de la dégradation thermique en présence d'oxygène (dégradation thermo-oxydative) mais également en absence d'oxygène (dégradation thermique). La présence d'humidité accélère le processus de dégradation du PET et donc amplifie la formation d'acétaldéhyde.

L'objectif de notre travail est de réaliser une étude des propriétés physiques et chimiques des préformes en suivant le taux d'acétaldéhyde en fonction du changement de temps.

Cette mémoire a été organisée comme suit :

Le premier chapitre aborde les généralités sur l'emballage alimentaire et le PET, ainsi que sur sa préparation et ses caractéristiques. la mise en œuvre en bouteilles, Les principales caractéristiques de la bouteille, comment elle se décompose pendant la transformation, ainsi que les interactions entre les contenants de l'emballage alimentaire, et une présentation générale sur l'acétaldéhyde.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons en détail les modes opératoires et les équipements utilisés pour préparer les préformes du PET, ainsi que l'étude des tous les paramètres physicochimiques.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation et à la discussion des résultats.

On termine notre travail par une conclusion générale.

**CHAPITRE 1**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**



# CHAPITRE 1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire le contexte de notre étude. Il débute par une présentation du lieu de stage ensuite un aperçu général sur l’emballage alimentaire et la matière plastique. La deuxième partie sera axée sur la présentation polyéthylène téréphtalate (PET), polymère utilisé dans la fabrication des bouteilles d’eau. Ensuite dans cette partie nous détaillerons les voies de synthèses du PET .De même sont décrites les dégradations du PET au cours de sa mise en œuvre, ses propriétés, ses domaines d’applications, ainsi que sa mise en œuvre en bouteilles

La dernière partie sera axée sur la présentation des interactions contenants-contenus dans l’emballage alimentaire et une présentation générale sur l’Acétaldéhyde.

### 1.2. Présentation du lieu de stage



#### **PTD : production, transformation et distribution**

Entreprise de droit algérien, Spécialiste de l’emballage en PET, avec une activité centrée uniquement sur le soufflage. La première entreprise en Algérie à introduire des systèmes d’injections de la préforme en PET

L’entreprise est située au niveau de Rue des voies ferrées, cité Fatal Beni-Mered, BP N°23 Blida, 09130 Algérie.



Figure 1.1 : Situation géographique du lieu de stage.

Certifiée ISO 9001 en septembre 2011 et intégrée de protocole FSSC 22000 en 2023.

### **1.3. Emballage alimentaire**

L'emballage alimentaire est un élément essentiel de la société moderne ; les aliments transformés commercialement ne pouvaient pas être manipulés et distribués en toute sécurité et efficacement sans emballage [4].

#### **1.3.1. Matériaux d'emballage alimentaire**

Les matériaux d'emballage alimentaire les plus courants sont : les plastiques, le verre, le papier, le carton, le métal et le bois. Dans le domaine de l'emballage alimentaire, les matériaux plastiques ont pris ces dernières années, une part de plus en plus importante dans le marché. Le secteur de l'emballage représente en quantité 37% de l'utilisation de matières plastiques.

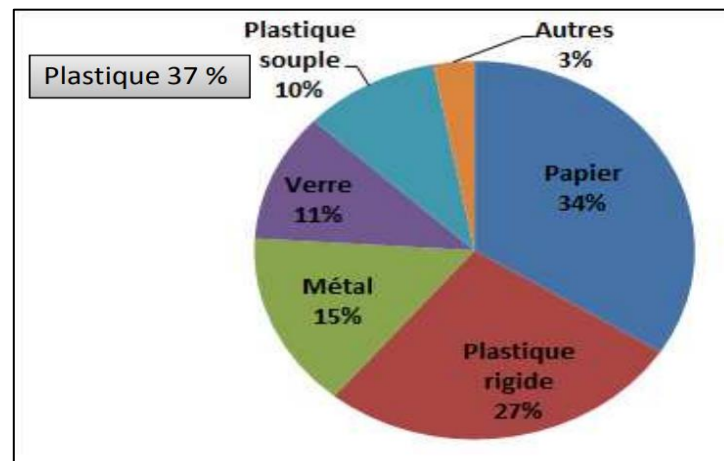


Figure 1.2 : Part du marché mondial de l'emballage par type de matériau en 2009 [5].

### **1.4. Généralités sur la matière plastique**

Le plastique est une catégorie de matériaux incroyablement polyvalente utilisée dans l'emballage, la construction, les équipements médicaux et l'électronique [6]. Ce matériau synthétique ou semi-synthétique est issu soit de produits pétrochimiques, soit de substances naturelles telles que la cellulose ou l'amidon. Les composants de base sont traités chimiquement pour former de longues chaînes de molécules appelées polymères.

Le plastique peut également avoir différentes textures de surface, allant de lisse et brillante à rugueuse et mate. Certains types de plastique ont des textures douces et flexibles, tandis que d'autres sont rigides [6].

### **1.4.1. Classification de matière plastique**

Les Plastiques peuvent être classés en trois groupes principaux en fonction de leur composition :

- a) Les thermoplastiques peuvent être moulés, fondus et remoulés.
- b) les thermodurcissables ne peuvent pas être retraités lorsqu'ils sont chauffés.
- c) Les élastomères sont de élasticité douce et ne peut généralement pas fondre.

Il existe de nombreux types de plastiques différents, chacun ayant son propre ensemble de propriétés et d'utilisations. Les catégories les plus importantes sont [6] :

- Polyéthylène (PE)
- Poly thiophène (PT)
- Polyéthylène téréphtalate (PET)
- Ethylène-Acétate de vinyle (EVA)
- Ethylène-alcool vinylique (EVOH)
- Polyamides (PA)
- Polychlorure de vinyle (PVC)
- Polystyrène (PS)
- Styrène-butadiène (SB)
- Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)

### **1.4.2. Formulation de la matière plastique**

Les polymères ne sont jamais utilisés seuls, ils sont formulés par une série d'additifs et d'adjuvants. L'incorporation d'adjuvants (faible dose sans influence sur les propriétés finales) et additifs (doses plus élevées pouvant modifier les caractéristiques depuis la mise en œuvre jusqu'à la fin de l'utilisation de l'emballage) est généralement opérée par malaxage avec le polymère brut. Dans le cas des polymères préparés en solution, les mélanges sont réalisés à l'état liquide, quant aux poudres, elles sont souvent mélangées en l'état puis extrudés sous forme de granulés [7].

## 1.5. Polyéthylène téréphtalate (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 à la microonde [7].

Le PET : [, Num°de CAS : 250338-59-6, Nom chimique : Poly (polyéthylène Oxytéréphtaloyle), Formule chimique : (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>]

Le PET est produit à 100% à partir du pétrole. Près de 1,9 kg de pétrole brut donnent environ 1kg de PET. Très léger, il est incassable et recyclable à 100% [8]. La figure (1.3) illustre la structure chimique du PET :

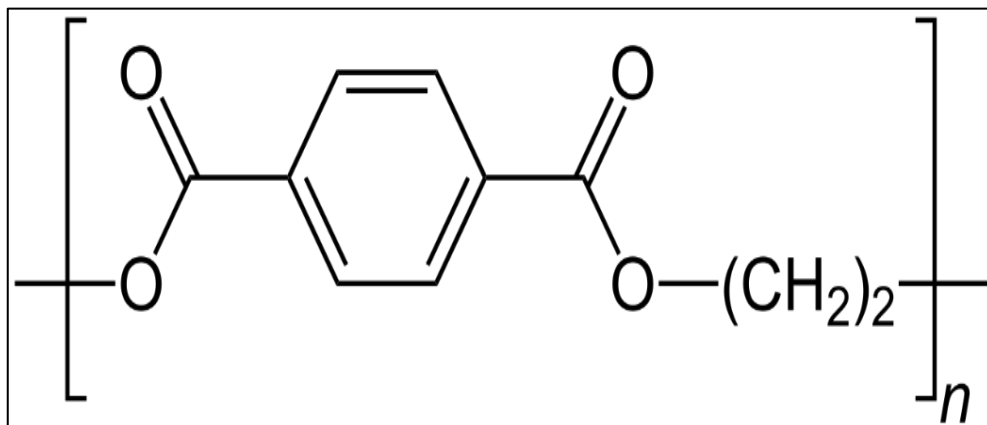


Figure 1.3 : Structure chimique du PET.

### 1.5.1. Synthèse du (PET)

Ce polyester peut être produit par différentes voies de synthèse dont l'unité de répétition de base, les deux principaux procédés de synthèse du PET utilisés dans l'industrie sont [7] :

- ❖ Estérification de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol
- ❖ Transestérification du téréphtalate de diméthyle et de l'éthylène glycol.

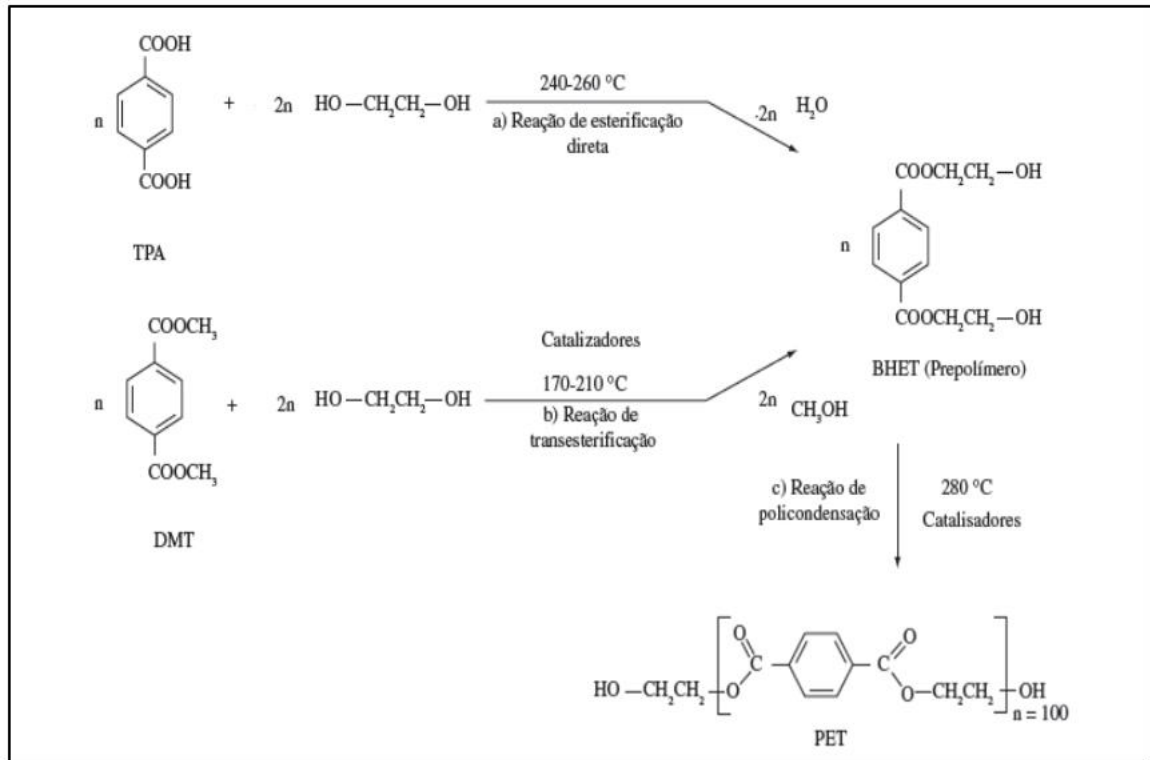


Figure 1.4 : Méthode de synthèse du PET [4].

#### a. Synthèse du PET par le procédé d'estérification

La synthèse du PET est également accessible par l'estérification directe de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol. Ce procédé consiste à chauffer le mélange de diacide et de diol jusqu'à la température à laquelle l'estérification se produit et donne un polyester et de l'eau [9].

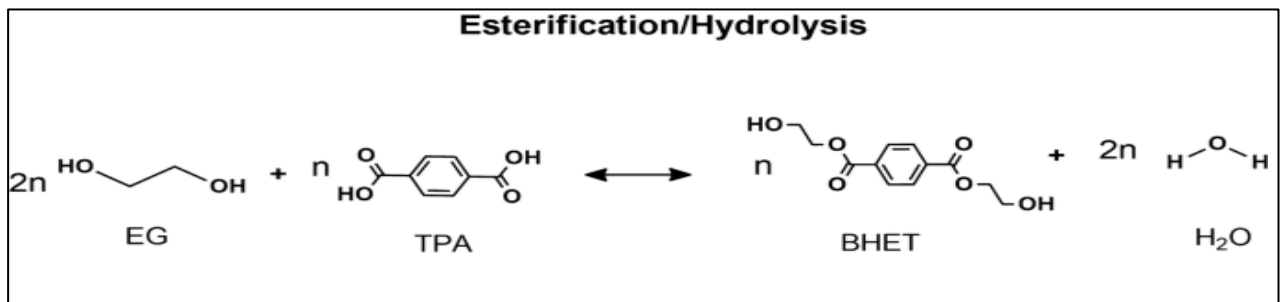


Figure 1.6 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol.

#### b. Synthèse du PET par le procédé d'échange d'ester ou de Trans estérification

Un mélange de diméthyle téréphtalate DMT et de diol dans les proportions molaires 2,1/2,2 est chauffé en présence d'un catalyseur généralement le trioxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), à une température variant de  $150$  à  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Le méthanol résultant sous forme de vapeur est évacué à travers un système de condensation, favorisé par le léger excès de diol.

Le produit de la réaction est principalement le bis-(2-hydroxyéthyle) téréphtalate BHET qui est transféré dans un réacteur de polycondensation opérant à une haute température et sous pression réduite. Cette réaction se produit à une température de 270-290°C, sous une pression de 0,5-1 mm Hg [9].

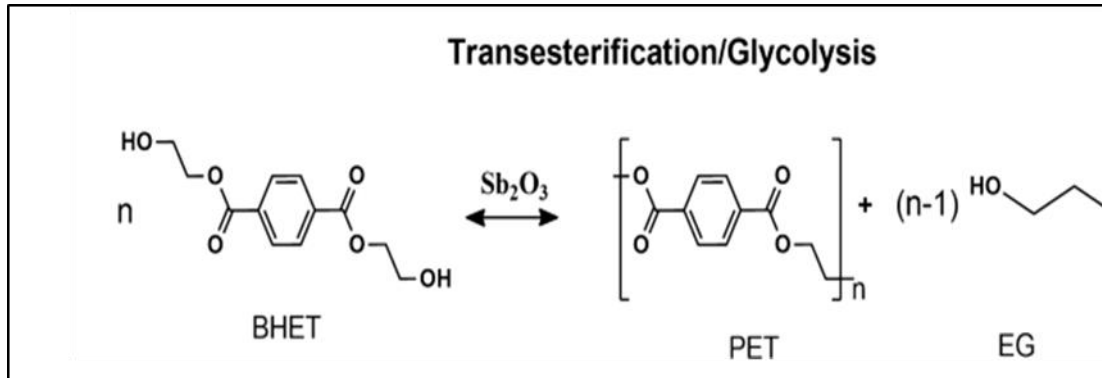


Figure 1.5 : Synthèse du PET à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol.

### 1.5.2. Propriétés du PET

#### a. Propriétés physiques et chimiques

Le PET est un matériau dur présentant une bonne stabilité dimensionnelle. Il présente de bonnes propriétés barrières aux gaz ( $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$ ), dont les diffusivités sont très faibles. Le PET possède une excellente résistance chimique aux acides concentrés et dilués, aux alcools, aux cétones, aux graisses et aux huiles, mais s'hydrolyse en présence de produits alcalins. Il présente une bonne résistance aux ultraviolets et une exceptionnelle transmission ; son indice de réfraction se trouve dans l'intervalle 1,58 -1,64[9].

#### b. Propriétés thermiques

Le PET peut se trouver sous la forme amorphe ou semi-cristalline. Sa densité varie de 1,30 à 1,40. L'analyse thermique du PET présente trois transitions principales. La première est la transition vitreuse, située généralement vers 80°C. La seconde transition apparaît vers 145°C est une transition exothermique, correspond à la température de cristallisation ( $T_c$ ) du PET amorphe. Enfin, la troisième transition est endothermique et se situe vers 260-270°C. Elle correspond à la fusion des cristallites à la température de fusion ( $T_f$ ) du PET [10].

#### c. Propriétés rhéologiques

Le PET subit une diminution de masse moléculaire quand il est recyclé dans un système ordinaire d'extrusion. Au cours de sa transformation, les dégradations thermique et hydrolytique produisent de courtes chaînes ayant des groupements carboxyle et hydroxyle terminaux, des oligomères et des composés volatils qui catalysent la chute de la viscosité.

La viscosité du PET dépend également du nombre de cycles d'injection successifs. Des études ont montré que la proportion de fin de chaînes carboxyliques augmente avec le nombre des cycles d'injection et qu'en même temps, l'indice de viscosité augmente également, traduisant une baisse de la viscosité. Ce phénomène est d'autant plus important que le PET ré-extrudé n'est pas séché avant l'extrusion [9,11].

### **1.5.3. Applications du PET**

Grâce à des propriétés exceptionnelles du PET telles que la transparence cristalline, légèreté, solidité et longue durée de vie ainsi qu'à sa capacité de recyclage, le PET trouve toujours plus de débouchés et les possibilités de son utilisation sont pratiquement très larges. Sur le marché, le PET se retrouve dans trois domaines d'application principaux : les fibres, les films et les bouteilles. Les propriétés et caractéristiques moléculaires du PET dépendent énormément de son application. Ainsi, la sélection du grade approprié pour telle ou telle application est déterminée par la mesure de sa viscosité intrinsèque, dont la valeur est directement liée à la masse moléculaire du matériau (tableau 1.1) [12].

Tableau 1.1 : Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application [12]

<b>Utilisations</b>	<b>Viscosité intrinsèque (dcl/g)</b>
Fibres	0,55-0,65
Bouteilles	0,65-0,75
Films et Bandes	0,7-1

### **1.6. Mise en forme des bouteilles en PET**

La première étape de la transformation à l'état fondu du polymère est l'injection. Le polymère est injecté à haute température (environ 280°C) dans un moule froid constituant une forme de base pour l'élaboration de bouteilles (figure 1.7). Au cours de la deuxième étape, la préforme est bi-étirée par soufflage à chaud et sous pression afin d'obtenir la bouteille définitive [12].

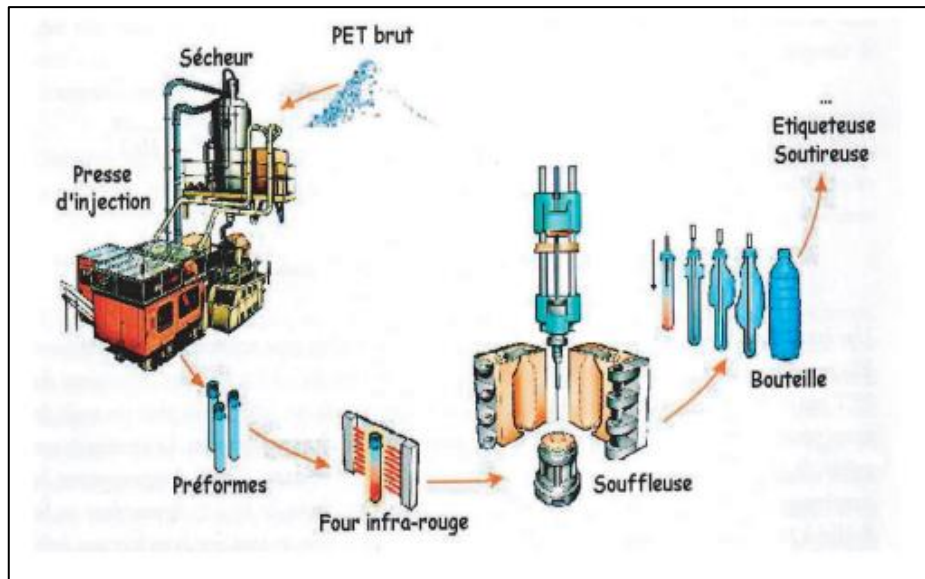


Figure I.7 : Illustration du procédé de mise en forme des bouteilles en PET.

### **1.6.1. Le procédé optimal**

Les granules de PET sont très hygroscopiques et doivent être séchés pour pouvoir être transformés en préformes. Les particularités pour l'injection des préformes sont les suivantes :

- la plastification dans une vis d'extrusion est conçue pour minimiser le cisaillement et

La stagnation de la matière [13].

### **1.6.2. Processus d'injection des préformes en PET**

Les presses comportent la plupart du temps un pot de transfert pour séparer les fonctions plastification et injection (amélioration de la cadence et de la qualité) :

Le distributeur de moule à canaux chauds (manifold) est conçu pour minimiser la stagnation de matière (réduisant ainsi le taux d'acétaldéhyde) et équilibrer le remplissage des empreintes du moule. Ils sont le plus souvent avec obturateurs du point d'injection de chaque cavité ; le moule avec robot d'extraction des préformes, et souvent des dispositifs de post-refroidissement (tubes de maintien, noyaux...) permet de poursuivre un refroidissement maîtrisé des préformes en dehors du moule et d'augmenter ainsi la cadence.

- **Séchage**

Dans toute transformation du PET, il est nécessaire d'étuver soigneusement les matières premières (granulés) pour minimiser l'hydrolyse.

La reprise d'humidité par adsorption superficielle est rapide (moins de 15 minutes) à température ambiante. En pratique, juste avant la transformation, le PET est séché dans un courant d'air sec et chaud (120 à 160 °C) pendant 6 à 8 heures dans des silos (sécheur).



- **Moulage par injection**

Au cours de l'injection du PET fondu dans un moule pour former une préforme très amorphe, on procède à une transformation par passage à l'état fondu où la température est donc supérieure à la température de fusion pendant 15 seconde. Le passage de la phase amorphe d'un état vitreux à un état caoutchoutière (et inversement) correspond à la température de transition vitreuse notée  $T_g$  ; cela traduit l'apparition de premiers mouvements de longs segments de chaînes.

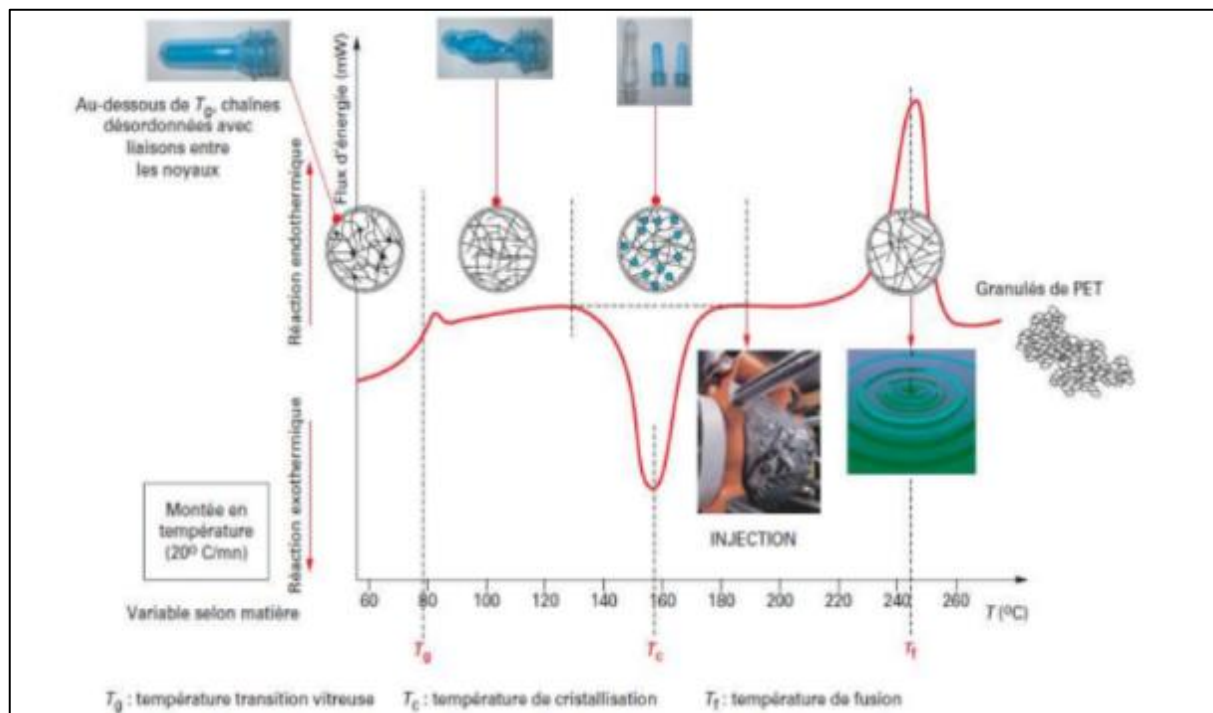


Figure 1.1 : Histoire thermique du PET amorphe au cours de la transformation [14].

## **1.7. Mécanisme de Transformation du PET**

La mise du PET à une température supérieure à 250°C a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, responsables aussi bien de la rupture des chaînes macromoléculaires que de leur réarrangement structural. En outre la présence d'eau dans le matériau ou d'oxygène dans l'extrudeuse, entraîne une dégradation hydrolytique et thermo-oxydative des molécules [15].

### **1.7.1. Décomposition thermique**

Le PET possède, par rapport à un nombre de polymères, une bonne tenue thermique (<150°C) permettant son utilisation à chaud autant que plats pour fours à micro-ondes. Cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations par scission de chaîne augmentent rapidement et suivent le schéma réactionnel suivant [15] :

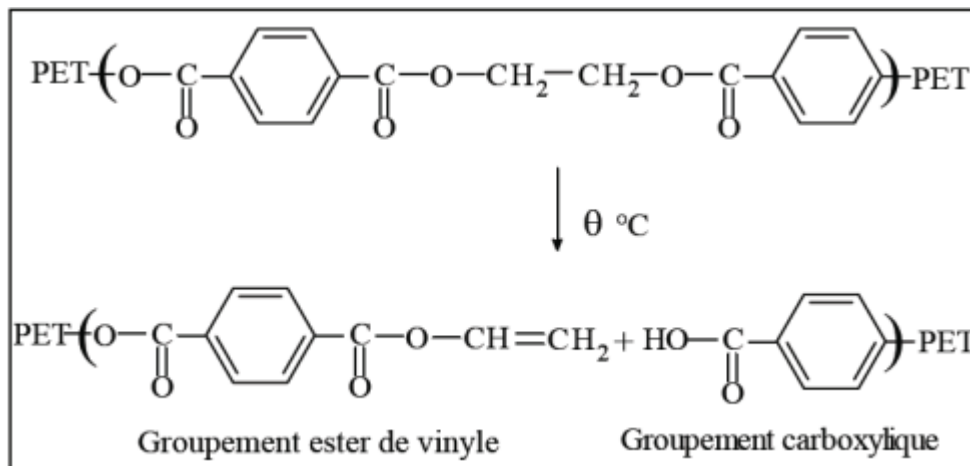


Figure 1.8 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne [16].

Il s'agit d'une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters, qui a pour conséquence de former des fins de chaînes en vinyles et des acides carboxyliques.

Cette dégradation est accentuée par la présence de catalyseurs métalliques utilisés lors de la Trans estérification ou de la polycondensation [15].

A partir d'un certain degré de dégradation, les groupements vinyles esters obtenus par scission de chaîne forment des aldéhydes (acétaldéhyde et formaldéhyde) selon le mécanisme réactionnel suivant :

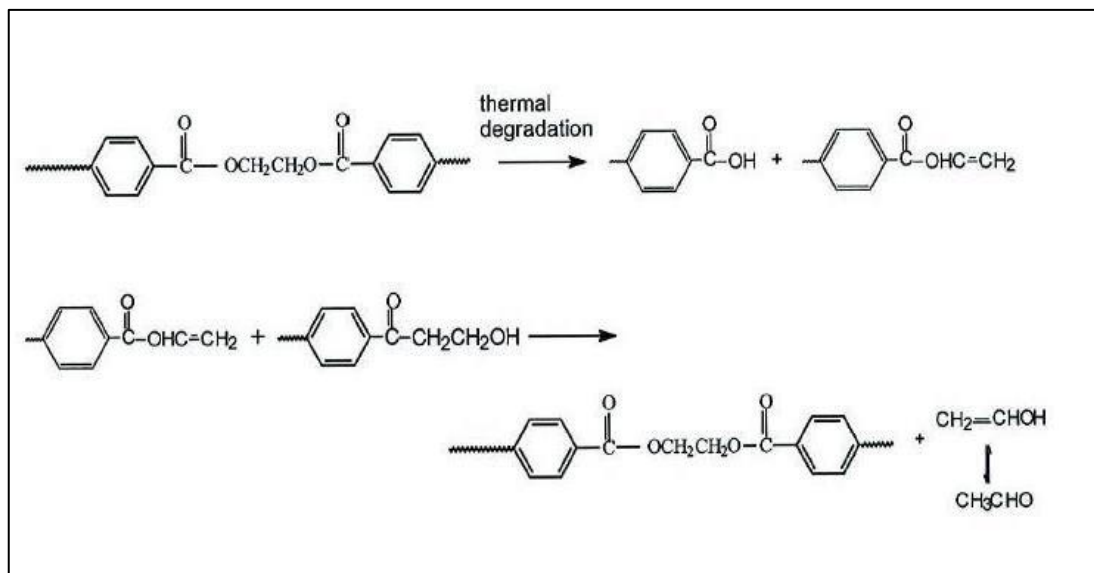


Figure 1.9 : Réaction de formation de l'acétaldéhyde [17]

Ces aldéhydes sont les principaux produits de dégradation du polymère à la température de mise en œuvre (250-300°C). Dans le cas d'une application alimentaire, ce produit de dégradation migre

facilement vers l'aliment et peut en dénaturer le goût et l'odeur. Heureusement, la grande volatilité de l'acétaldéhyde permet de l'extraire sous vide ou pendant le séchage.

La dégradation thermique est également responsable de la formation d'oligomères cycliques mais à des températures élevées [15].

### **1.7.2. Décomposition par hydrolyse**

L'hydrolyse du PET consiste en la scission des liaisons esters de la chaîne du polymère en présence des molécules d'eau. Chaque coupure de chaîne entraîne la formation des groupements terminaux d'acides carboxyliques et d'hydroxyles [18]. Figure (1.10) :

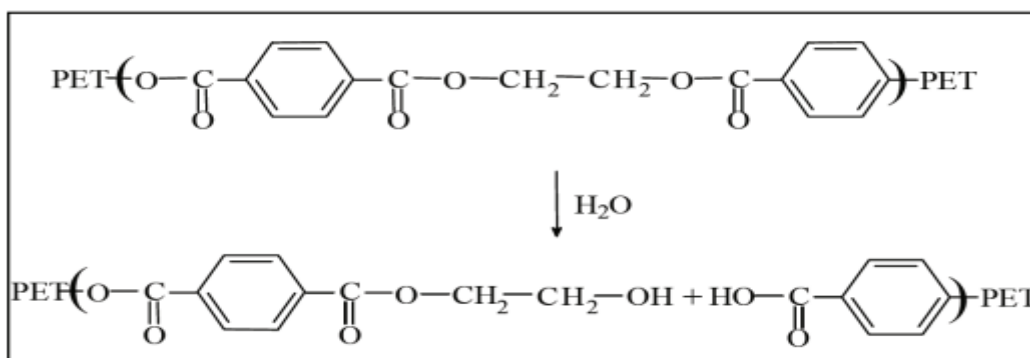


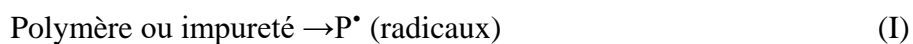
Figure 1.10 : Décomposition du PET par hydrolyse [13].

Cette réaction devient très rapide quand le polymère se trouve dans son état fondu, donc pendant le processus de fabrication de la préforme. Afin d'éviter les coupures des chaînes par hydrolyse, il est important de réaliser un séchage adéquat du polymère avant de l'emmener à son état fondu.

### **1.7.3. Décomposition par oxydation**

Le mécanisme d'oxydation d'un polymère est schématisé dans la figure suivante :

#### **Amorçage**



#### **Propagation**



#### **Terminaison**



Ce processus comprend les étapes suivantes :

- (I) Formation des radicaux libres par la scission de la chaîne moléculaire.
- (II) Transformation des radicaux primaires en radicaux peroxyde en présence d'oxygène.
- (III) Arrangement d'un atome d'hydrogène sur le polymère pour former de groupements hydro peroxydes thermiquement instables.
- (IV) Formation des produits inactifs qui est liée à la stabilité des hydro peroxydes et la vitesse de décomposition [4].

Dans le cas des bouteilles en PET, l'étape d'amorçage peut être activée thermiquement par rupture des liaisons les plus faibles du polymère, c'est le phénomène thermo-oxydative selon la figure (1.11).

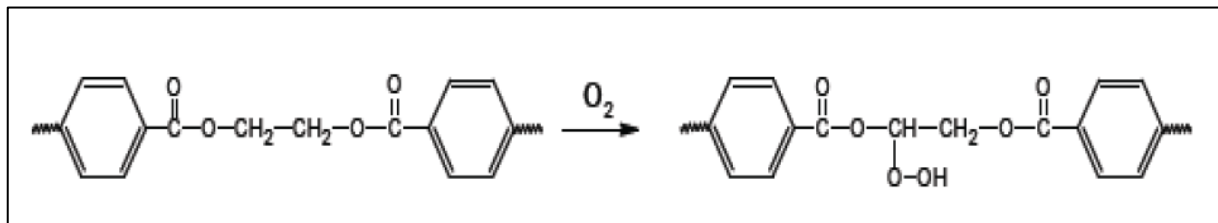


Figure I.11 : Dégradation thermo-oxydative du PET [19].

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 hydro peroxyde pouvant causer la détérioration irréversible du matériau polymère. Ces détériorations ont un impact direct sur les propriétés mécaniques du matériau, en plus, la thermo-oxydation peut produire de substances chromophores qui donnent une couleur jaunâtre au PET non souhaité pour les emballages destinées au conditionnement de l'eau par exemple.

Toutes ces réactions de synthèse et de dégradation sont donc susceptibles de créer dans le matériau des résidus chimiques de tailles diverses et qui pourront migrer dans l'aliment et poser des problèmes sanitaires chez le consommateur [10].

## 1.8. Interactions contenant /contenu dans les emballages alimentaires

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage et l'aliment qu'il contient. L'inertie d'un emballage est rarement totale et l'interaction entre ce dernier et le contenu peut aboutir à des transferts de matière [17]. 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 [16,17].

Trois principaux types d'interaction sont possibles entre l'emballage et l'aliment sont :

- La migration de substances (appelés migrants) présentes dans le matériau d'emballage vers l'aliment.
- La perméation de substances d'un côté à un autre des parois de l'emballage (constituants d'encre, de colles. On accorde une importance particulière à la perméation de gaz (O<sub>2</sub> vers l'aliment, CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage)
- L'adsorption des constituants de l'aliment par l'emballage, par exemple des arômes [10].

Ces phénomènes, présentés sur la figure (1.12) peuvent se dérouler séparément ou simultanément.

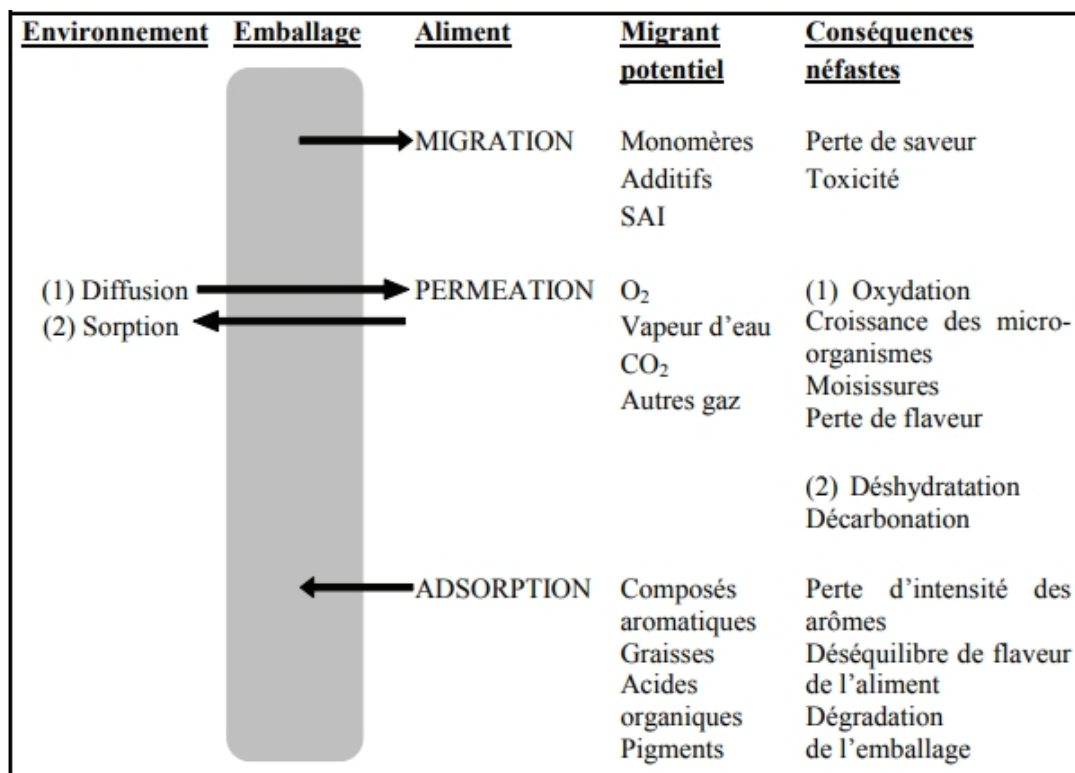


Figure 1.12 : Les interactions possibles entre l'emballage, l'aliment et l'environnement ainsi que leurs conséquences [15].

## 1.8.1. Les principaux types d'interactions contenants/contenus

### 1.8.1.1. 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 [17].

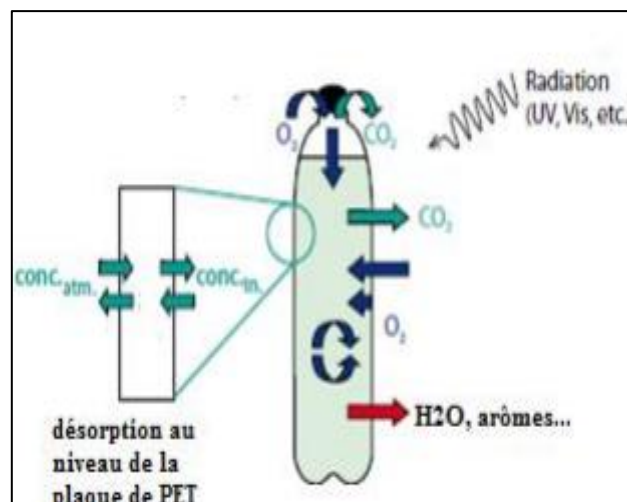


Figure I.13 : Principe de la perméation.

### 1.8.1.2. L'adsorption

L'adsorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi de l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Il s'agit notamment des composés d'arômes, de la graisse, des pigments et des acides organiques.

Ceci peut provoquer une perte de saveur et un changement des propriétés mécaniques et barrières des emballages, outre une coloration du matériau d'emballage lorsque le contenu est pigmenté, ce qui peut réduire la perception de la qualité. Le phénomène d'adsorption est plus fréquent avec des composés lipophiles, cela est dû à leur grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP).

En outre, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers préalablement adsorbés sur le polymère deviennent des éventuels migrants [17].

### 1.8.1.3. La migration

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, néoformés, etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire [17]. La migration dépend de plusieurs facteurs liés tantôt à l'aliment et à l'emballage, puisqu'elle est fonction des affinités entre ces deux derniers.

De ce fait, on distingue [17, 20] :

- ❖ La migration spécifique : Elle se réfère à la masse ou quantité d'un constituant connu et bien identifié, qui migre d'un milieu à un autre avec lequel il est en contact.
- ❖ La migration globale : Elle se réfère à la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migré.

Elles se mesurent en  $\text{mg}/\text{kg}^1$  de denrée alimentaire ou  $\text{mg}/\text{dm}^2$  de matériau.

### 1.8.2. Etude de la migration

Actuellement, il est possible de mesurer les plus infimes quantités de plastique transférées vers les aliments suite au développement de la chimie analytique. La migration concerne tous les emballages et des milliers de substances. Le tableau (I.2) représente les principaux migrants des emballages alimentaires.

Tableau I.2 : Les principaux migrants des polymères plastiques.

<b>Polymères</b>	<b>Monomères et adjuvants</b>
<b>PET</b>	Monomères, dimères, trimères, Acétaldéhydes, Sb
<b>PS</b>	Styrène, dimère, trimère, Erucamide, BHT.
<b>PVC</b>	Stéaroylbenzoylméthane, Organ-Sn, Irganox 245, Acrylonitrile
<b>PC</b>	Bisphénol A, Iragfos 168, Diphénylcarbonate.
<b>Encres</b>	Solvants résiduel, Amines aromatiques

### 1.9. L'Acétaldéhyde (AA)

L'acétaldéhyde (AA) est un composé volatil appartenant à la grande famille des aldéhydes une classe de produits chimiques organiques contenant un groupe formyle. C'est l'un des aldéhydes les plus importants, répandu dans la nature et produit à grande échelle dans l'industrie. Il est également naturellement présent dans de nombreuses boissons non alcoolisées et dans les aliments (par exemple, pain, café, fruits mûrs, etc.), ainsi que dans l'environnement [21]

L'acétaldéhyde agit comme un monomère dans le processus de polymérisation, où il réagit avec d'autres substances pour former des chaînes polymères de plastique. Cependant, il est important

de noter que l'acétaldéhyde peut être toxique et présenter des risques pour la santé, raison pour laquelle les normes de sécurité et les réglementations strictes sont appliquées dans son utilisation. Des tests et des contrôles de qualité sont également effectués pour garantir que les niveaux d'Acétaldéhyde restent dans les limites acceptables pour assurer la sécurité des produits finis.

### 1.9.1. Caractéristiques de l'acétaldéhyde

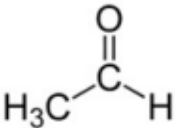
L'acétaldéhyde est un composé organique qui peut être présent dans les préformes plastiques, comme mentionné précédemment.

L'acétaldéhyde est un composé chimiquement réactif. Il peut subir des réactions d'oxydation, de réduction, d'addition nucléophile, de condensation et d'auto condensation.

L'acétaldéhyde s'oxyde facilement à l'air avec formation d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), anhydride acétique et acide peroxyacétique instable qui peut exploser spontanément. Il se décompose à des températures supérieures à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , formant principalement du méthane et de l'oxyde de carbone [22,23].

Voici quelques propriétés physico-chimiques de l'acétaldéhyde [22,23]

Tableau I.3: Propriété physico-chimique de l'acétaldéhyde.

Formule chimique brut	$\text{CH}_3\text{CHO}$
Formule chimique développé	
Forme physique	Liquide incolore à jaune pâle, mobile, très volatil.
Masse molaire	44,05 g/mol
Viscosité	0,7834 g/cm <sup>3</sup> à $18\text{ }^\circ\text{C}$ .
Densité	0,78 g/cm <sup>3</sup> à $20\text{ }^\circ\text{C}$ .
Point d'ébullition	$20,1\text{ }^\circ\text{C}$
Point de fusion	$-123,5\text{ }^\circ\text{C}$
Solubilité	Miscible dans l'eau et se dissout également dans de nombreux solvants organiques
Odeur	Odeur douce et fruitée aux faibles concentrations puis piquante et suffocante à forte concentration



## **1.9.2. Effets induits par l'acétaldéhyde**

L'acétaldéhyde est une substance chimique utilisée dans de nombreux processus industriels, notamment dans la production de plastiques tels que les préformes en plastique utilisées pour fabriquer des bouteilles en PET. Cependant, l'acétaldéhyde peut avoir des impacts indésirables sur les préformes en plastique et la santé humaine.

### **1.9.3.1 Impacts d'acétaldéhyde sur les préforme**

- Dégradation du matériau
- Altération des propriétés physiques
- Migration dans les aliments ou les boissons

### **1.9.3.2. Impacts d'acétaldéhyde sur la santé humaine**

L'acétaldéhyde constitue une menace pour la santé humaine, qui est la suivante [24] :

#### **❖ Toxicité**

L'acétaldéhyde est classé comme substance cancérigène pour L'homme par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) en 2012. Une exposition excessive à l'acétaldéhyde peut augmenter le risque de développer des cancers, notamment du tractus respiratoire, de l'œsophage et de la cavité buccale.

#### **❖ Toxicité aiguë**

La principale voie d'exposition vapeurs d'acétaldéhyde est l'inhalation. Les effets observés lors d'une exposition aiguë sont une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires supérieures et inférieures. Il peut aussi y avoir des effets sur le système nerveux central.

## **1.10. Conclusion**

Le chapitre conclut que le polyéthylène téréphtalate (PET) est largement utilisé comme emballage dans l'industrie alimentaire lorsqu'il présente de bonnes propriétés mécaniques et chimiques ainsi qu'une bonne stabilité thermique et une excellente transparence associée à de bonnes propriétés barrières. Toutefois, l'utilisation du PET dans le secteur de l'eau/des boissons en bouteille présente certains inconvénients auxquels il faut également faire face. En particulier, la haute sensibilité des liaisons des esters de PET contre les molécules d'eau ainsi que contre tous ses éventuels produits de dégradation (notamment le dégagement d'acétaldéhyde) restent encore des problèmes critiques.

**CHAPITRE 2**  
**MATERIELS ET METHODES**

## CHAPITRE 2

### MATERIELS ET METHODES

#### 2.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter la méthodologie et les techniques analytiques utilisées au cours des différentes étapes de la réalisation de ce travail. Les protocoles expérimentaux utilisés dans les deux étapes, à savoir le traitement des échantillons et l'analyse du taux d'acétaldéhyde présent dans des préforme PET dans des intervalles de temps prédéfinie.

Cette analyse met en avant le rôle important du respect des conditions de stockage, notamment la durée du stockage. Pendant notre étude, nous avons pris soin d'analyser en détail toutes nos préformes : visuelle, dimensionnelle et chimique, pour bien identifier nos produits.

#### 2.2. Produits utilisés

Pour réaliser les analyses dimensionnelles et chimiques des produits finis (préformes), plusieurs instruments ont été utilisés dans le laboratoire de PTD

Pour cette expérience on va travailler sur la préforme 11gramme qui fabriqué avec le PET JADE importé de La Chine et est désigné par l'entreprise avec le numéro 08 (voir l'annexe A),

La couleur de la préforme utilisé est cristal (CS) son numéro de col 29/25 (voir l'annexe B)

##### 2.2.1. Préforme en PET

La préforme PET est un produit intermédiaire cylindrique crues, moulée par injection à partir de résine de PET. Cette préforme sera par la suite conformée en bouteille par une opération de soufflage. Les préformes ont des goulots, des poids, des couleurs et des formes différentes, et sont spécifiquement conçues pour respecter les besoins des clients, quel que soit leur secteur d'activité.



Figure 2.1: Diffèrent gamme de Préformes.

### 2.2.1.1. Caractéristiques dimensionnelles des préformes

Les Caractéristiques dimensionnelles de Chaque partie de la préforme est représentée dans la figure ci-dessous :

- 1 : Longueur de préforme
- 2 : Longueur goulot
- 3 : Diamètre collerette
- 4 : Diamètre inter goulot
- 5 : Diamètre filetage
- 6 : épaisseur
- 7 : Diamètre bague

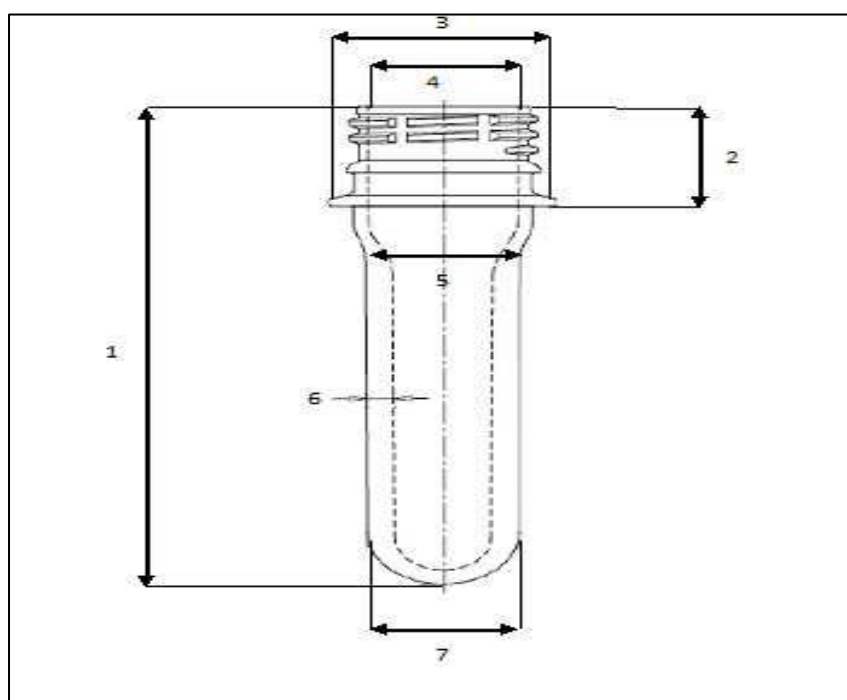


Figure 2.2: Différentes parties mesurées.

Suite à nos analyses réalisées au sein de laboratoire control qualité Spa PTD les résultats sont mentionnés dans le tableau suivant (2.1).

Tableau 2.1 : Caractéristiques dimensionnelles des préformes selon la fiche technique de la préforme (voir l'annexe C).

<b>Préforme en PET</b>	<b>Référence</b>	<b>Mini</b>	<b>Max</b>
Masse moyenne (gr)	11	10,45	11,55
Hauteur (mm)	74	73,50	74,50
Diamètre inter gollot (mm)	25,10	24,80	25,23
Diamètre filetage (mm)	29,40	29,27	29,53
Diamètre collerette (mm)	32,50	32,30	32,70
Diamètre bague (mm)	28	27,85	28,15
Epaisseur (mm)	2,12	2,12	-

### **2.2.1.2. Caractéristiques chimiques des préforme**

La limite autorisée de la teneur d'acétaldéhyde dans la préforme est inférieure à 6 ppm. La limite autorisée de migration des deux stimulants alimentaires (Acide acétique 3% et Ethanol à 20%) est égale ou inférieure à 10 mg/dm<sup>2</sup>.

## **2.3. Protocole expérimentale**

### **2.3.1. Lampe polarisante pour préforme (Visionneur de stress sur PET)**

Beaucoup de défauts dans les préformes PET peuvent être détectés à l'aide du PL. Les préformes sont exposées à une lumière polarisée mettant en évidence ces phénomènes de stress.

Ces défauts de brillances sont le résultat des réactions des polymères lors de l'injection.

Les reflets de couleur observés à la lumière polarisée à un angle de 45° et 90° connu comme brillance isochromatique indique la quantité de stress et les raisons

La lumière polarisée indique également les directions des effets de stress. Cette étape est réalisée pour observer la répartition de la tension interne dans les préforme (anomalie de fabrication).

Lorsque la préforme est maintenue parallèlement à l'axe de polarisation, une isoclinique noire peut être observée, indiquant la direction de la contrainte d'orientation moléculaire.

Grâce à la conception du réglage de l'angle, l'opérateur peut observer la préforme sous l'angle qui lui convient le mieux, et grâce à l'élargissement de la zone d'observation et de la plate-forme d'échantillonnage, il est possible de placer et d'observer un plus grand nombre de préformes en même temps.

Dix préformes sont positionnées dans la lampe polarisante pendant quelques seconde en sélectionnant la même orientation pour toutes les préformes. Pour notre analyse, nous avons opté pour l'orientation 90°C.



Figure 2.3: Lampe polarisante pour préforme

La lumière qui apparaît sur la surface de l'appareil est comparée au tableau de la machine. On interprétera les résultats en se basant sur la figure ci-dessous :



Figure 2.4: Identification des défauts par lampe polarisante.

### **2.3.2. Mesure du poids de préforme**

Les dix préformes du box de produits finis ont été prélevées et pesée. Le poids final des préformes est calculé par la moyenne des 10 résultats obtenus de la pesée.

$$Poids\ préforme = \frac{P_{10}}{10}$$

$P_{10}$  : masse en gr des 10 préformes prélevée.

### **2.3.3. Pied à coulisse digital (analyse dimensionnel)**

Le pied à coulisse nous permis de mesurer plusieurs paramètres

- Longueur (L) mm
- Diamètre inter goulot (Dig) mm
- Diamètre filetage (DAF) mm
- Diamètre collerette (DSC) mm
- Diamètre bague (DB) mm
- Epaisseur (E) mm



Figure 2.5: Pied à coulisse digital.

Le résultat final de chaque paramètre est déterminé en utilisant la moyenne des 10 résultats obtenus à l'aide du pied à coulisse.

### **2.3.4. Analyseur acétaldéhyde PET (Analyse de taux d'acétaldéhyde)**

L'instrument mesure le taux d'acétaldéhyde dans les préformes en PET, par chromatographie en phase gazeuse (CPG) Système (FID), ce dernier est présenté dans la figure suivante :



Figure 2.6: CPG ; analyseur acétaldéhyde PET.

L'appareil est principalement composé de deux unités :

- **Générateur d'hydrogène** : il est utilisé pour le but de produire de l'hydrogène gazeux à la demande, à partir d'électrolyse de l'eau.

- **Unité d'analyseur** : se composer

1/ une cellule de désorption, dans laquelle l'échantillon est introduit.

2/ une chambre d'analyse équipée d'une colonne de séparation optimisée pour la séparation d'acétaldéhydes.

3/ un ensemble complexe de vannes permettant de manipuler les fluides dans le système.

4/ un système de détection ; système (FID).

5/ un moyen de traitement de données et de commande.

6/ un boîtier à température contrôlée contenant lesdits composants.

7/clavier industriel.

8/ écran d'affichage et commande.

#### **2.3.4.1. Protocole d'analyse de taux d'acétaldéhyde**

Une analyse des taux d'acétaldéhyde a été effectuée sur cinq préformes « 10-35 -15-20-70 » avec le même numéro qui sera répété pour cinq injections successives.



Figure 2.7: Les 5 injections des 5 préformes.

Une préforme est introduite dans la cellule de désorption pendant 40 minutes. Après la sélection de la référence intégrée, le test sera lancé. On appuie sur le bouton d'entrée, selon la figure. (2.8) :



Figure 2.8: Pratique d'analyse acétaldéhyde.

Le résultat sera affiché sur l'écran avec une valeur en ppm. L'opération se répète sur les 5 préformes de la moulée prélevée pour les 5 injections après 1 jour, 3 jours, une semaine, 15 jours et 1 mois. Les résultats finals des taux de l'acétaldéhyde de chaque préforme sont représentés sous forme d'une courbe graphique en fonction du temps.



### **2.3.5. Analyse de migration**

Les analyses de migration des préformes sont effectuées en externe, au laboratoire "Sabin el".

Conformément aux règles de la société Spa PTD, l'analyse est effectuée une fois par ans.

La loi algérienne spécifie les textes de références pour réaliser les tests de migration. Ces tests de détermination des niveaux des composés qui présentent un potentiel de transfert du plastique vers l'aliment, sont effectués dans des conditions qui simulent l'utilisation réelle du matériau.

Le choix du simulant est fait en prenant en considération la composition chimique et les propriétés physiques de l'aliment.

Le tableau (2.2) représente les stimulants des denrées alimentaires recommandés par la loi Algérienne (voir l'annexe D) :

Tableau 2.2: Liste des stimulants de denrées alimentaires.

<b>Simulant de denrée alimentaire</b>	<b>Abréviation</b>
Ethanol à 10% (v/v)	Simulant A
Acide acétique à 3% (m/v)	Simulant B
Ethanol à 20% (v/v)	Simulant C
Ethanol à 50% (v/v)	Simulant D1
Huile végétale (*)	Simulant D2
Oxyde de poly (2,6-diphényl-p-phénylène), taille des particules 60-80 mes, taille des pores 200 nm	Simulant E

Les clients de PTD sont principalement des producteurs d'eau minérale et de boissons non alcoolisées donc selon le tableau de l'annexe (VI) de loi algérienne (voir l'annexe E), l'entreprise affecte toujours le test de migration sur les simulant B et C.

Le matériel utilisé pour effectuer ce test est l'électrophorétique. L'analyse est une technique séparative. Elle est utilisée le plus souvent dans un but analytique mais également parfois pour purifier des molécules solubles. Le principe consiste à soumettre un mélange de molécules à un champ électrique ce qui entraîne la migration des molécules chargées. En fonction de différents paramètres (charge, masse, forme, nature du support, conditions physico-chimiques) la vitesse de migration va être variable, ce qui permet la séparation des différentes molécules. A partir de ce principe général, il existe plusieurs variantes de cette technique adaptées à différentes situations.

Le résultat final sont calculer et interprété par le responsable Laboratoire.

## **2.4. Conclusion**

Ce chapitre résume tout ce que nous avons réalisé dans le laboratoire de l'entreprise : les tests effectués sur la préforme et le matériel utilisé, afin d'obtenir des résultats dont nous discuterons dans le troisième chapitre.

**CHAPITRE 3**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1. Introduction

Après avoir effectué toutes les expériences évoquées dans le chapitre précédent, nous avons obtenu les résultats des caractéristiques dimensionnels des préforme et l'analyse d'acétaldéhyde. Ainsi que le test de migration que nous allons aborder et discuter dans ce chapitre.

#### 3.2. Caractéristique physico-chimique de la matière première PET JADE

Chaque matière première de PET importée doit avoir une fiche technique contenant tous ses informations nécessaires. La préforme est fabriquée à partir de 11 grammes de matériau JADE.

Selon la fiche de sécurité chimique MSDS (voir l'annexe F) :

En règle générale, les copolymères de polyester intègrent des additifs mineurs comme des stabilisants et des catalyseurs, qui restent fixés au polymère et ne sont pas libérés pendant un usage standard.

Numéro CAS : 25038-59-9

La matière PET JADE est 100% Polyéthylène Téréphtalate.

Sa formule chimique :  $C_{10} H_8 O_4$  n  $C_2 H_6 O_2$

Selon sa fiche technique de la matière première JADE (voir l'annexe G) les caractéristiques sont les suivantes :

Tableau 3.1 : Caractéristique physique du PET.

		Intervalle	Valeur obtenu
<b>Cristallinité (%)</b>		[50 – 60]	55
<b>Valeur de couleur</b>	<b>transparence</b>	$\geq 82$	85,8
	<b>Brillance</b>	$\leq 1$	-1,6

Tableau 3.2 : Caractéristique chimique du PET.

	Intervalle	Valeur obtenu
<b>Viscosité intrinsèque (dl/g)</b>	[0,785-0,815]	0,807
<b>Teneur d'acétaldéhyde (ug/g (Ppm))</b>	$\leq 1$	0,6
<b>Teneur de COOH (mmol/kg)</b>	$\leq 30$	24
<b>Teneur en poussière (mg/kg)</b>	$\leq 100$	10
<b>Point de fusion (°C)</b>	[242,0-246,0]	244,8
<b>Humidité (%)</b>	$\leq 0,4$	0,1

### 3.3. Caractéristiques dimensionnelles des préformes PET

Après avoir mesuré les dimensionnes de chaque zone des 10 préforme, nous enregistrons les résultats dans le tableau Excel si dessous de l'entreprise qui calculera la moyenne de chaque dimension :

Tableau 3.3 : Caractéristiques dimensionnelles de les préformes.

<b>N° Préforme</b>	<b>Visuel</b>	<b>Lampe polarisée</b>	<b>Poids</b>	<b>Hauteur</b>	<b>Collerette</b>	<b>Bague</b>	<b>Filetage</b>	<b>Inter gallo</b>	<b>Epaisseur</b>
<b>1</b>	Ok	Ok	10,59	73,74	32,39	27,88	29,29	24,98	2,18
<b>2</b>	Ok	Ok	10,54	73,28	32,39	27,9	29,3	25,07	2,16
<b>3</b>	Ok	Ok	10,57	73,79	32,36	28,1	29,36	25,08	2,18
<b>4</b>	Ok	Ok	10,59	74,09	32,4	27,94	29,28	24,9	2,17
<b>5</b>	Ok	Ok	10,55	74,08	32,41	27,94	29,3	25,01	2,16
<b>6</b>	Ok	Ok	10,55	74,24	32,31	27,97	29,28	25,08	2,16
<b>7</b>	Ok	Ok	10,56	73,77	32,39	27,87	29,31	25,02	2,17
<b>8</b>	Ok	Ok	10,53	74,01	32,39	27,86	29,27	25,02	2,18
<b>9</b>	Ok	Ok	10,55	73,68	32,38	27,98	29,34	25,06	2,18
<b>10</b>	Ok	Ok	10,58	73,94	32,38	27,91	29,3	24,93	2,16
			<b>10,561</b>	<b>73,862</b>	<b>32,38</b>	<b>27,935</b>	<b>29,303</b>	<b>25,015</b>	<b>2,17</b>

Nous avons discuté les résultats du tableau (3.3) comme suit :

### 1. Mesure de poids des préformes

Nous avons utilisé dix préformes pour mesurer la prise de poids. Les résultats obtenus de poids sont affichés dans le tableau (3.4) et sur la figure (3.1) ci-dessous.

Tableau 3.4 : Résultats obtenus des prises de poids des préformes.

Poids (gr)	Valeur value
<b>P1</b>	10,59
<b>P2</b>	10,54
<b>P3</b>	10,57
<b>P4</b>	10,59
<b>P5</b>	10,55
<b>P6</b>	10,55
<b>P7</b>	10,56
<b>P8</b>	10,53
<b>P9</b>	10,55
<b>P10</b>	10,58
<b>Moyenne</b>	10,561

Les normes régulières incluent le résultat de la moyenne du poids, ce qui signifie que les valeurs sont conformes.

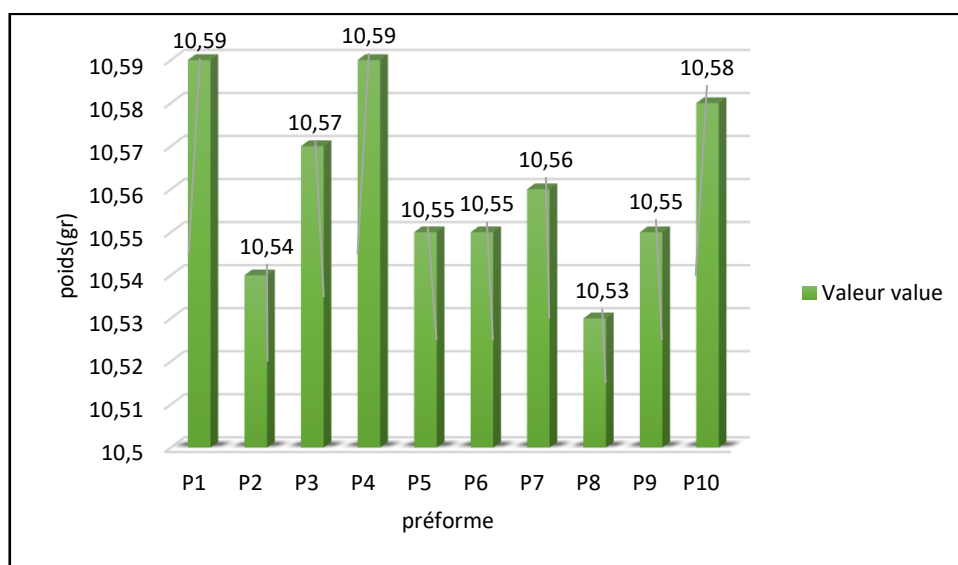


Figure 3.1 : Résultats des poids des préformes.

Le figure (3.1) présente la variation de poids par rapport aux préformes entre une gamme de valeur Min-Max (10,54-10,59) gramme.

En comparant les résultats à la tolérance du préforme (10,45-11,55) gramme, les préforme analysée sont conforme.

## 2. Mesure de la Hauteur

Les résultats obtenus de la hauteur pour les dix préformes sont présentés sur le tableau (3.5) et sur la figure (3.2) ci-dessous :

Tableau 3.5 : Hauteurs des préformes.

Hauteur (mm)	Valeur value
<b>H1</b>	73,74
<b>H2</b>	73,28
<b>H3</b>	73,79
<b>H4</b>	74,09
<b>H5</b>	74,08
<b>H6</b>	74,24
<b>H7</b>	73,77
<b>H8</b>	74,01
<b>H9</b>	73,68
<b>H10</b>	73,94
<b>Moyenne</b>	74,062

Le résultat de la moyenne de la hauteur est inclus dans les normes régulières, donc les valeurs values sont conformes.

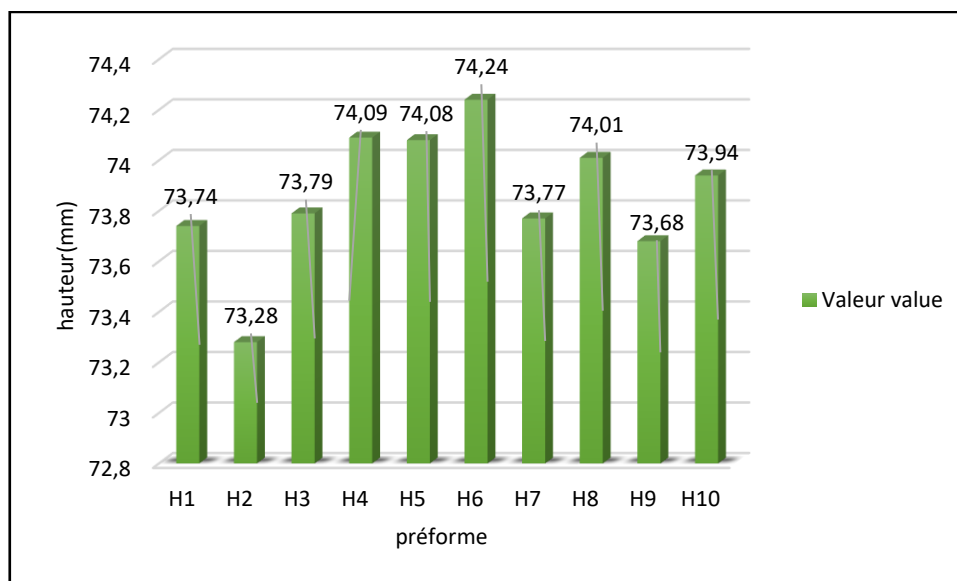


Figure 3.2 : Variation des valeurs value des résultats d'hauteur des préformes.

La figure (3.2) présente la variation des valeurs value d'hauteur par rapport aux préformes entre une gamme de valeur Min-Max (73,28-74,24) millimètre.

En comparant les résultats à la tolérance du préforme (73,50-74,50) gramme, les préforme analysée sont conforme.

### 3. Diamètre inter gallot de préforme

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (3.6) et sur la figure (3.3) ci-dessous :

Tableau 3.6 : Diamètres inter goulot des préformes.

Diamètre inter gallot (mm)	Valeur value
Dig1	24,98
Dig2	25,07
Dig3	25,08
Dig4	25,09
Dig5	25,01
Dig6	25,08
Dig7	25,02
Dig8	25,02
Dig9	25,06
Dig10	24,93
Moyenne	25,034

Le résultat de la moyenne du diamètre inter gallot est inclus dans les normes régulières, donc les valeurs values sont conformes.

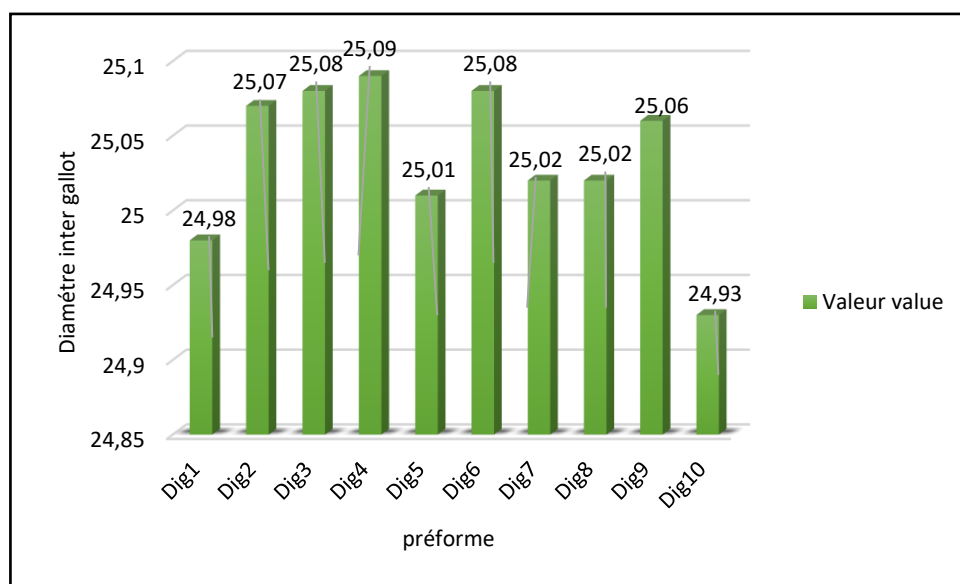


Figure 3.3 : Variation des valeurs value des résultats de diamètre inter gallot des préformes.



La figures (3.3) montre la variation des valeurs value de diamètre inter gallot par rapport aux préformes entre une gamme de valeur Min-Max (24,9-25,08) millimètre. En comparant ces résultats à la tolérance du préforme (24,80-25,23) gramme, les préforme analysée sont conforme.

#### 4. Diamètre filetage de préforme :

La mesure diamètre filetage a été effectué sur dix préformes de la préforme les résultats obtenus sont présentés sur le tableau (3.7) et sur la figure (3.4) ci-dessous :

Tableau 3.7 : Résultats obtenus des diamètres filetage de préforme.

Diamètre filetage (mm)	Valeur value
Df1	29,29
Df2	29,3
Df3	29,36
Df4	29,28
Df5	29,3
Df6	29,28
Df7	29,31
Df8	29,27
Df9	29,34
Df10	29,3
Moyenne	20,303

Le résultat de la moyenne du diamètre filetage est inclus dans les normes régulières, donc les valeurs values sont conformes.

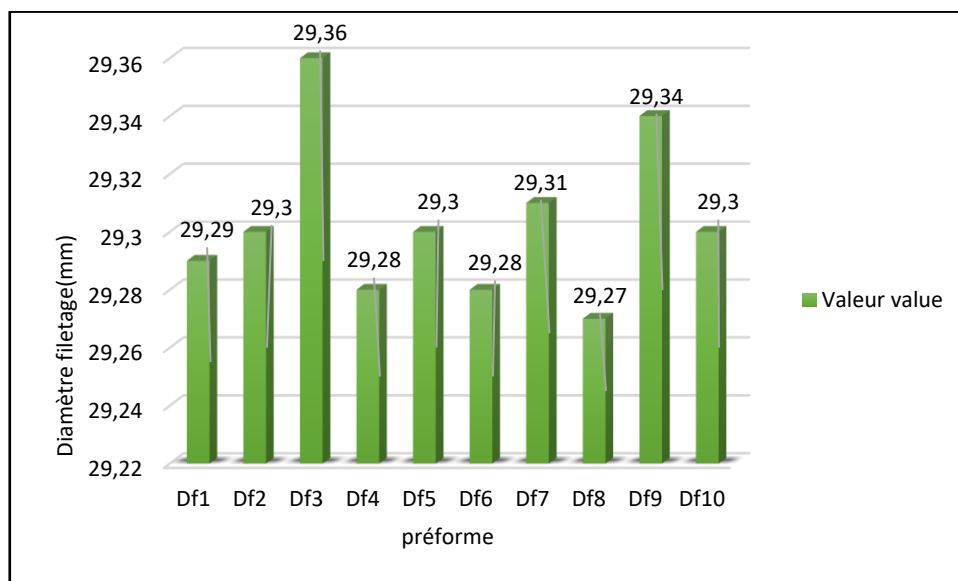


Figure 3.4 : Variation des valeurs value des résultats de diamètre filetage des préformes.

La figure (3.4) représente la variation des valeurs valeur diamètre filetage par rapport aux préformes entre une gamme de valeur Min-Max (29,27-29,36) millimètre. En comparant ces résultats à la tolérance du préforme (29,27-29,53) gramme, les préforme analysée sont conforme.

### 5. Diamètre collerette de préforme :

Les résultats obtenus Diamètre collerette sont présentés sur le tableau (3.8) et sur la figure (3.4) ci-dessous :

Tableau 3.8 : Résultats obtenus des diamètres collerette des préformes.

Diamètre collerette (mm)	Valeur value
Dsc1	32,39
Dc2	32,39
Dc3	32,36
Dc4	32,4
Dc5	32,41
Dc6	32,31
Dc7	32,39
Dc8	32,39
Dc9	32,38
Dc10	32,38
Moyenne	32,38

La moyenne du diamètre collerette est incluse dans les normes régulières, donc les valeurs values sont conformes.

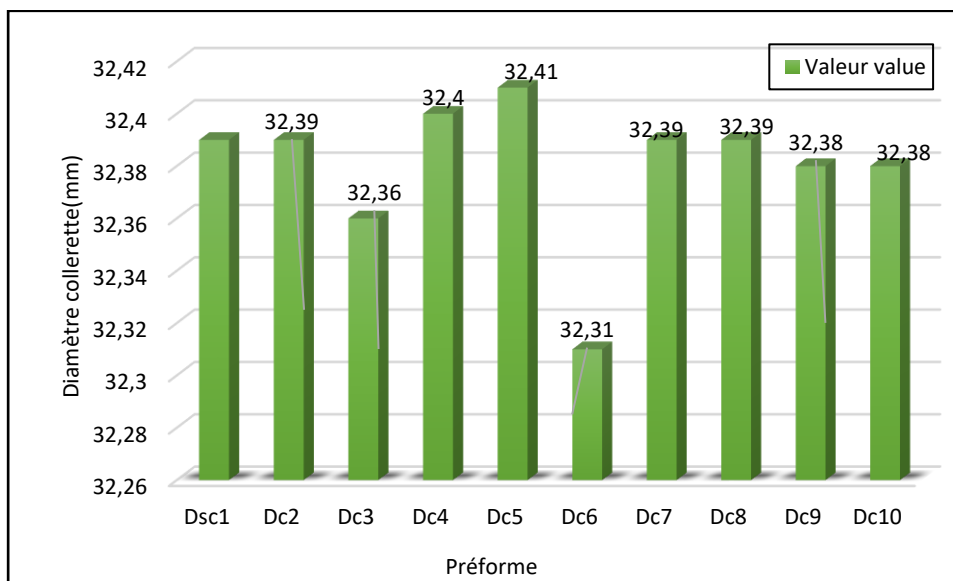


Figure 3.5 : Variation des valeurs value des résultats de diamètre collerette des préformes.

La figure (3.5) présente la variation des valeurs de diamètre collerette par rapport aux préformes entre une gamme de valeur Min-Max (32,31-32,41) millimètre.

En comparant ces résultats à la tolérance du préforme (32,30-32,70) gramme, les préforme analysée sont conforme.

### 6. Diamètre bague de préforme

Les résultats obtenus du diamètre bague pour les dix préformes sont présentés dans le tableau (3.9) et sur la figure (3.6) ci-dessous :

Tableau 3.9 : Résultats obtenus des diamètres bague des préformes.

Diamètre bague (mm)	Valeur value
<b>Db1</b>	27,88
<b>Db2</b>	27,9
<b>Db3</b>	28,1
<b>Db4</b>	27,94
<b>Db5</b>	27,94
<b>Db6</b>	27,97
<b>Db7</b>	27,87
<b>Db8</b>	27,86
<b>Db9</b>	27,98
<b>Db10</b>	27,91
<b>Moyenne</b>	28,025

Le résultat de la moyenne du diamètre bague est inclus dans les normes régulières, donc les valeurs values sont conformes.

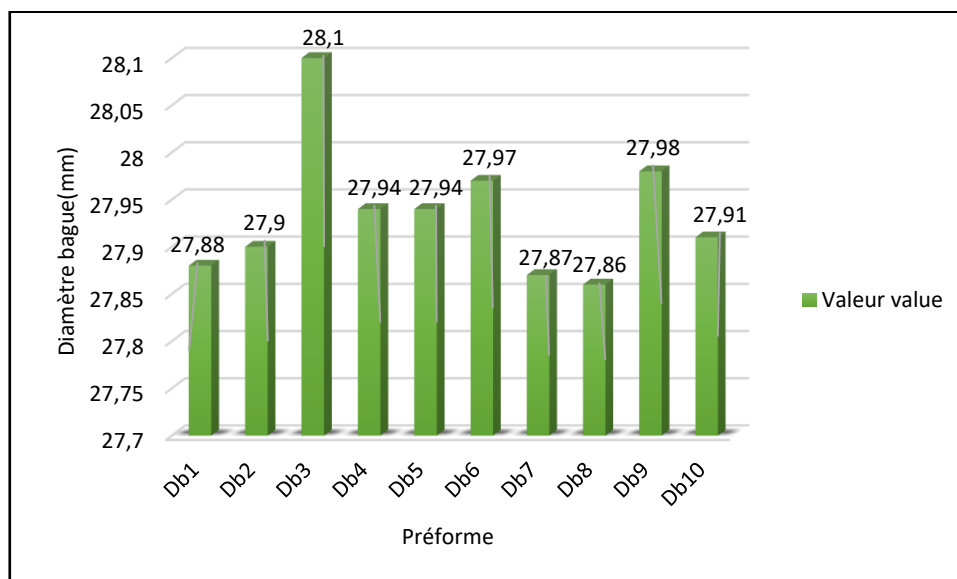


Figure 3.6 : Variation des valeurs value des résultats de diamètre bague des préformes.

D'après ces résultats, les valeurs values de diamètre bague entre une gamme de valeur Min-Max (27,86-28,1) millimètre. En comparant les résultats à la tolérance du préforme (27,85-28,15) gramme, les préforme analysée sont conforme.

### **7. Epaisseur :**

On a pris 10 préformes pour la mesurer de l'épaisseur moyenne, les résultats obtenus sont présentés sur le tableau (3.10) et sur le graphe ci-dessous :

Tableau 3.10 : Résultats obtenus du l'épaisseur des préformes.

<b>Diamètre Epaisseur (mm)</b>	<b>Valeur value</b>
<b>E1</b>	2,18
<b>E2</b>	2,16
<b>E3</b>	2,18
<b>E4</b>	2,17
<b>E5</b>	2,16
<b>E6</b>	2,16
<b>E7</b>	2,17
<b>E8</b>	2,18
<b>E9</b>	2,18
<b>E10</b>	2,16
<b>Moyenne</b>	2,17

D'après ces résultats, les valeurs values de l'épaisseur entre une gamme de valeur Min-Max (2,16-2,18) millimètre. En comparant à la tolérance du préforme (2,16-2,18) millimètre, les préforme analysée sont conforme.

### **3.4. Caractéristique Visuel des préformes PET**

A partir de l'échantillon pour essai on pose la préforme sur l'appareil pendant quelque seconde et on compare la lumière qui apparence sur la surface de l'appareil avec le tableau de la machine les résultats de toutes les 10 préforme se sont avérés similaires, selon la figure (3.1) ci-dessous :

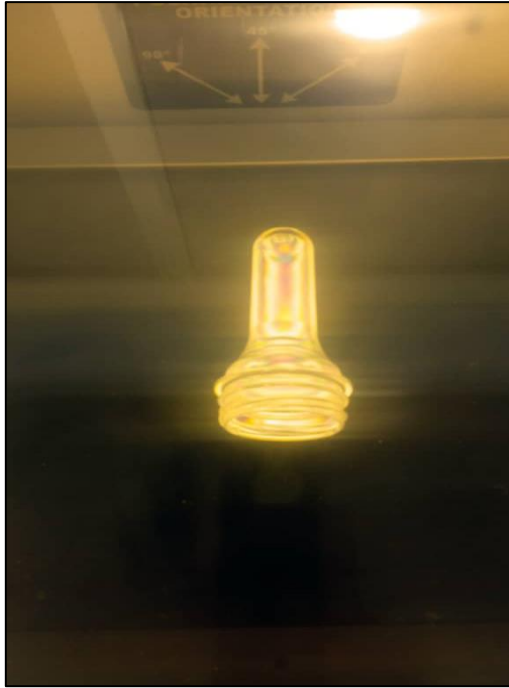


Figure 3.1 : Résultat d'une préforme.

Les résultats montrent que les préformes ne présentent aucun défaut visuel car après la comparaison des schémas qui apparaissent sur la lampe figurent (3.1) et avec le tableau d'interprétation figure (3.2) de la lampe polarisante, les images montrent que les préformes sont conformes.

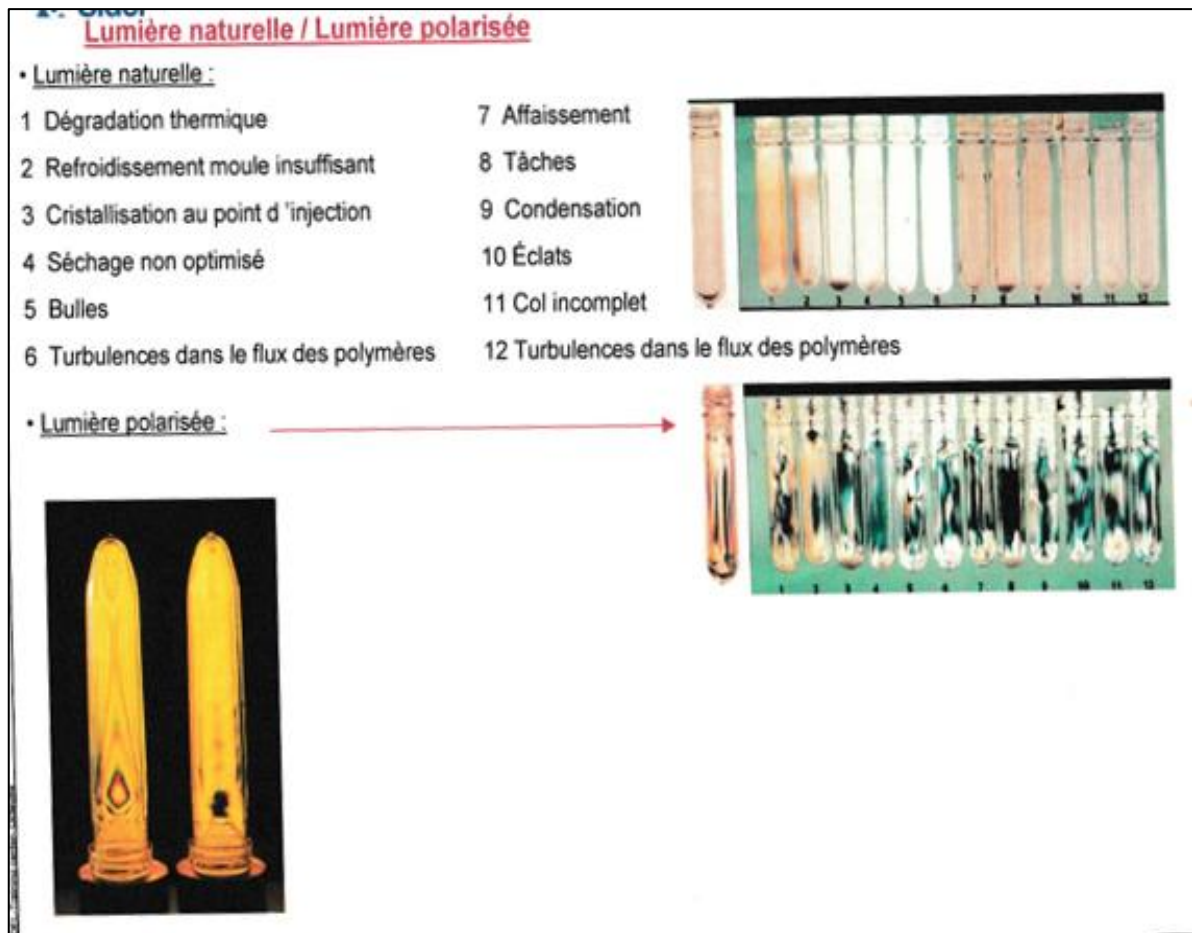


Figure 3.2 : Tableau d'interprétation.

### **3.5. Caractéristique chimique des préformes PET**

#### **3.5.1. Analyse d'Acétaldéhyde**

Trois préformes de 03 injections sont utilisés pour mesurer l'acétaldéhyde par la technique chromatographie en phase gazeuse, les figures ci-dessous présentent les résultats obtenus de chaque préforme :

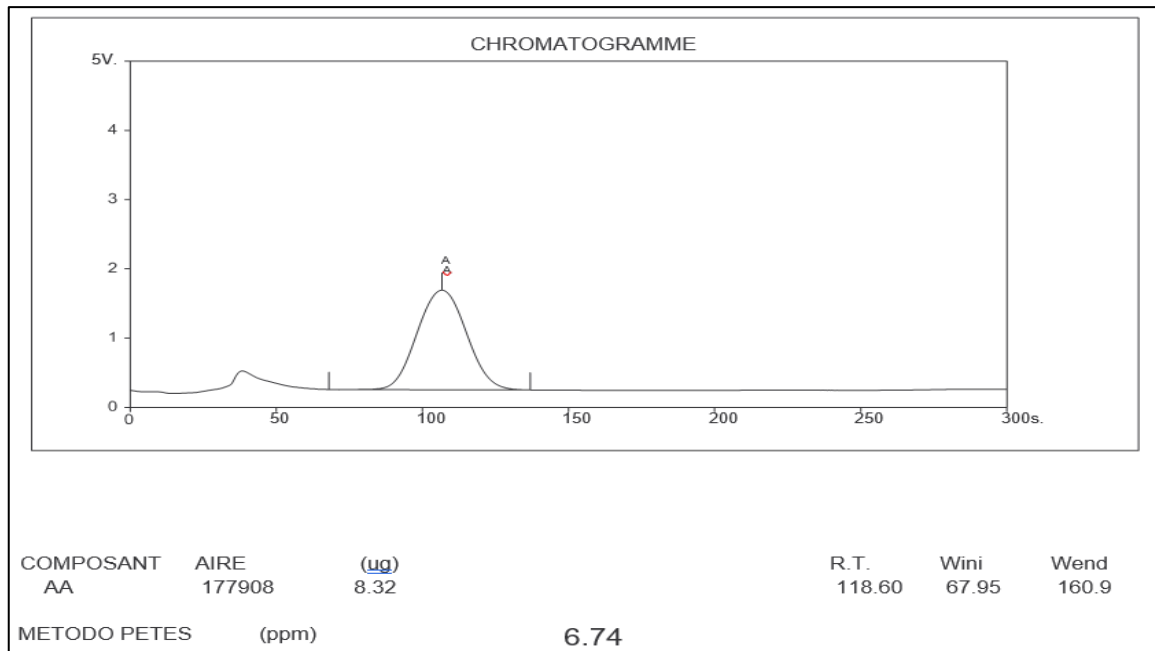


Figure 3.8 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 de 1<sup>er</sup> jour.

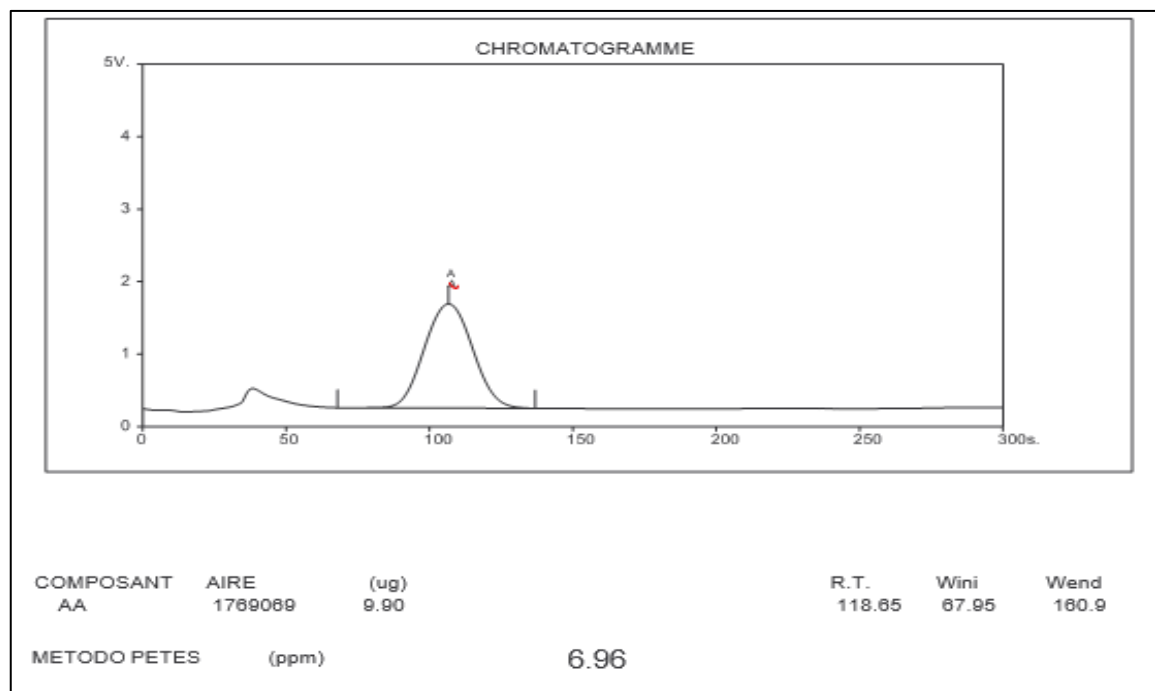


Figure 3.9 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 de 1<sup>er</sup> jour.

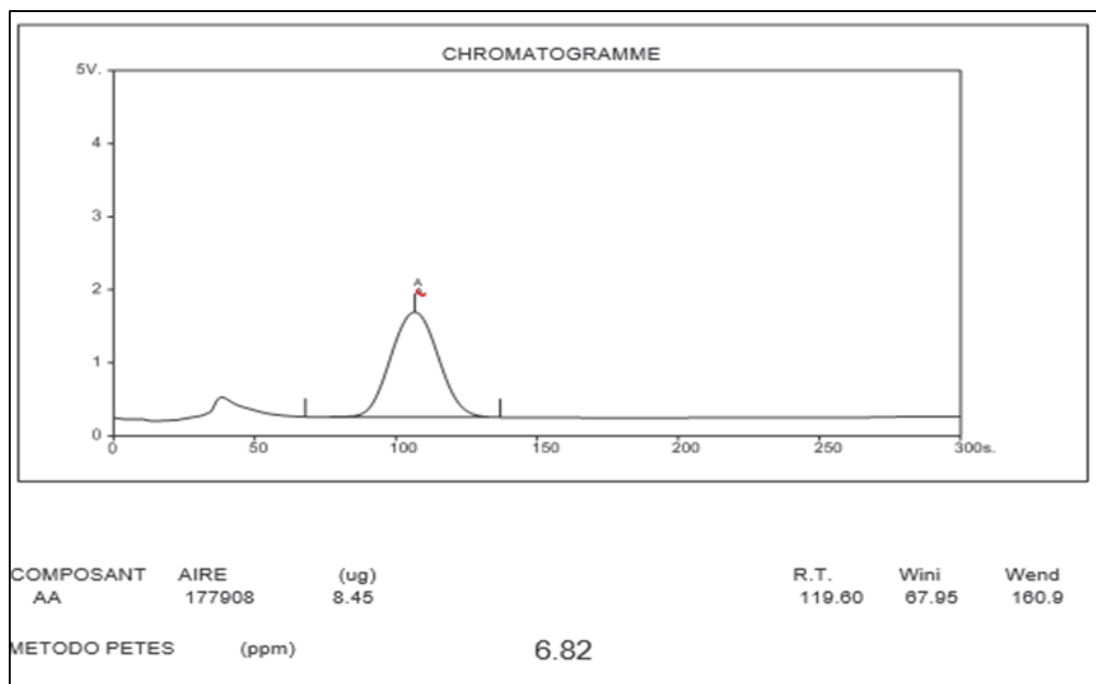


Figure 3.10 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 de 1<sup>er</sup> jour.

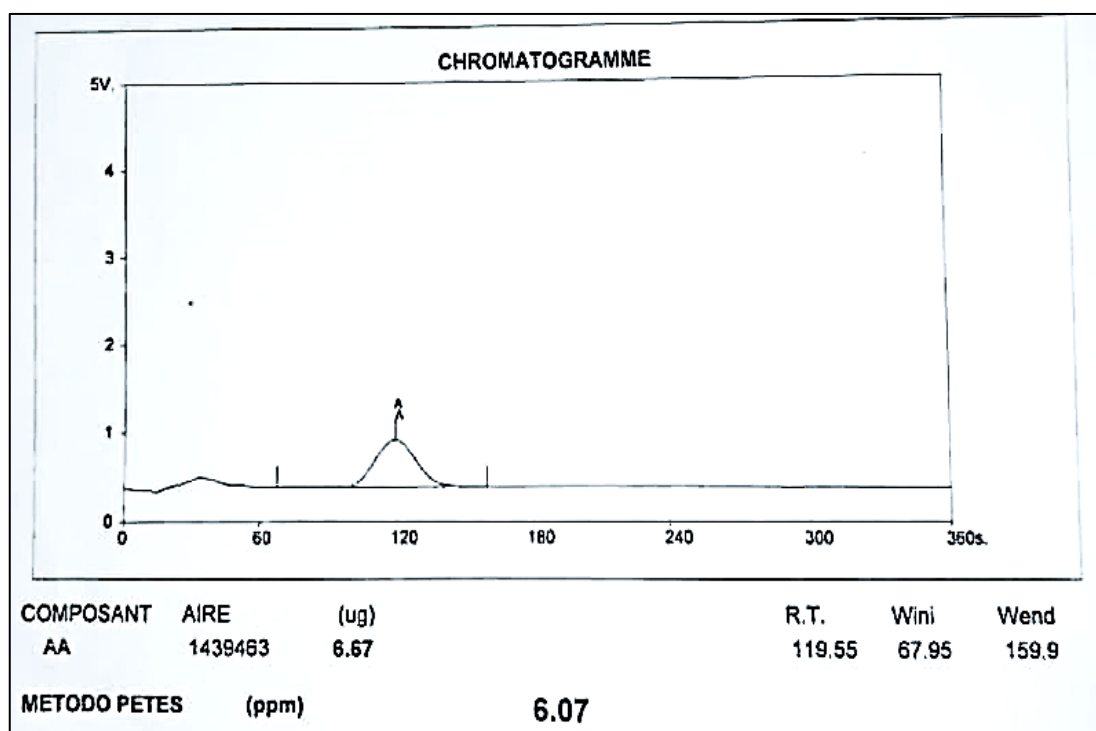


Figure 3.11 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 de 3<sup>ème</sup> jour.



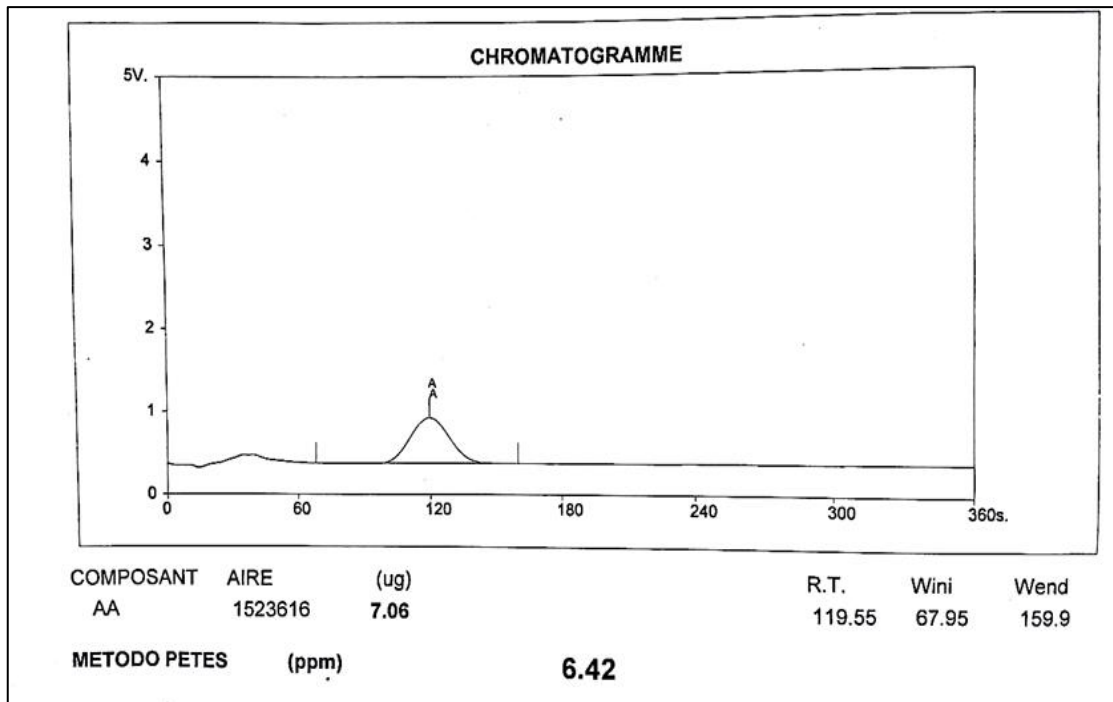


Figure 3.12 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 de 3<sup>ème</sup> jour.

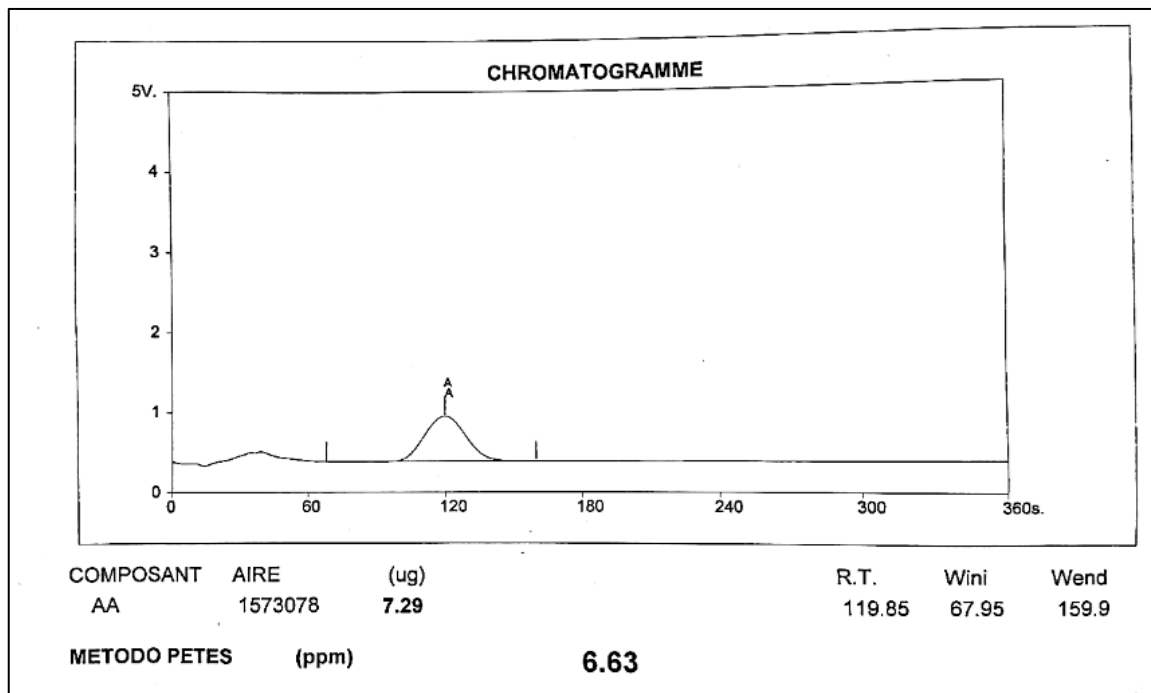


Figure 3.13 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 de 3<sup>ème</sup> jour.

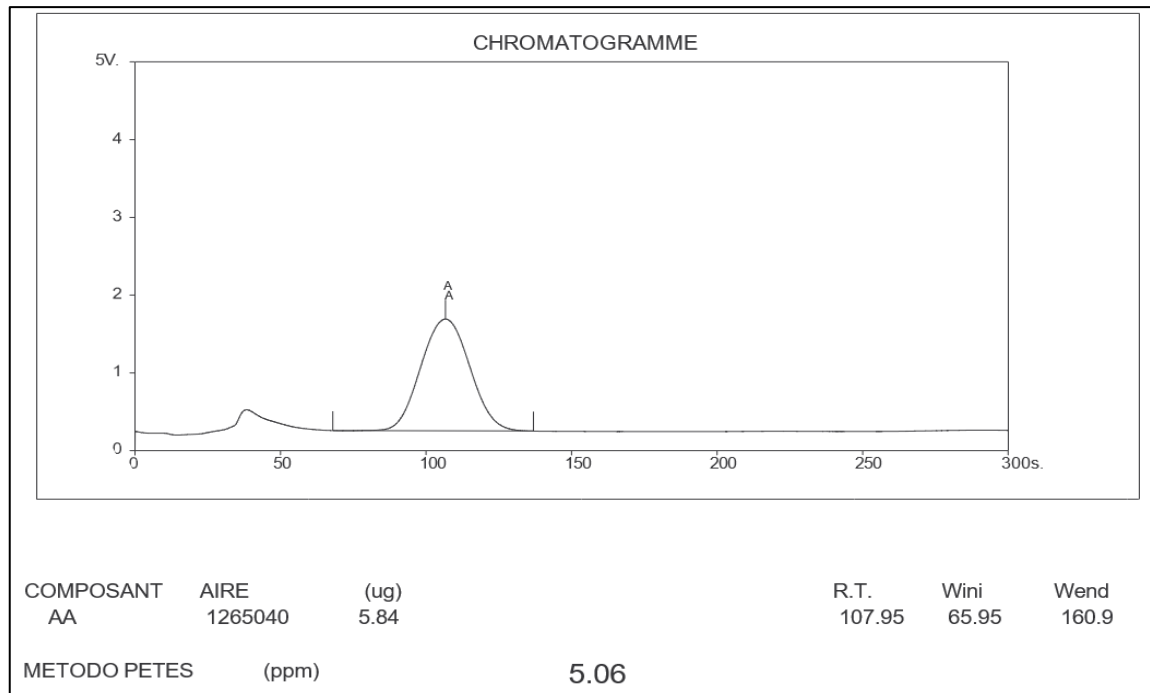


Figure 3.14 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 d'une semaine.

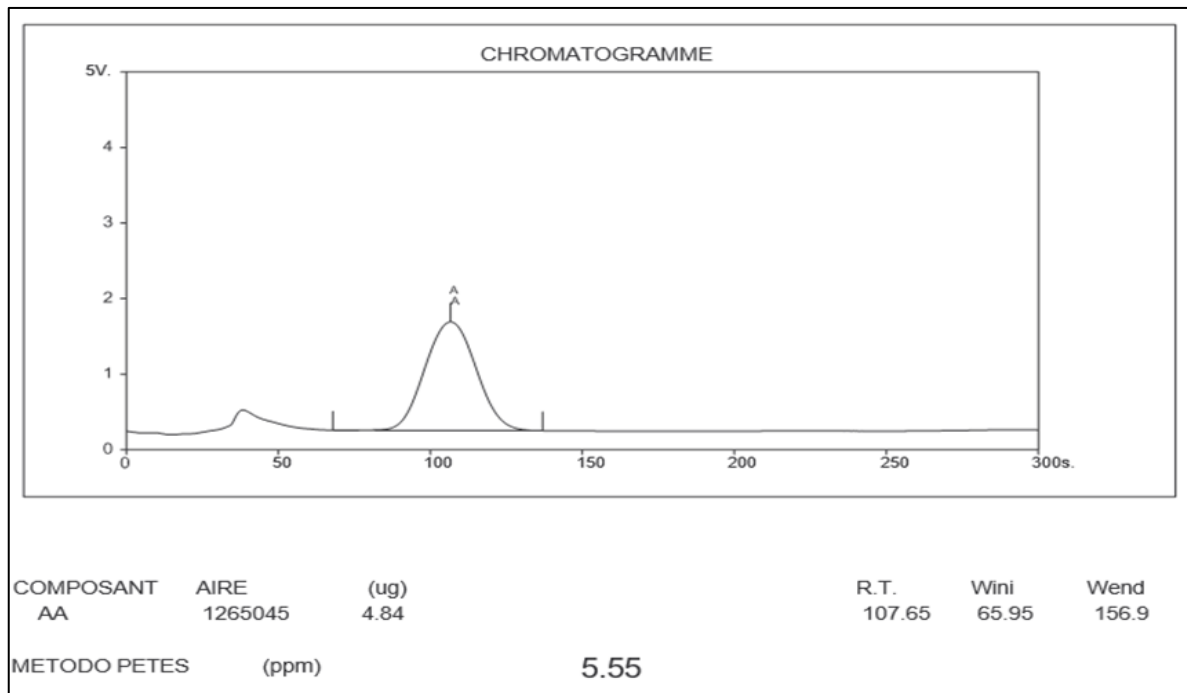


Figure 3.15 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 D'une semaine.

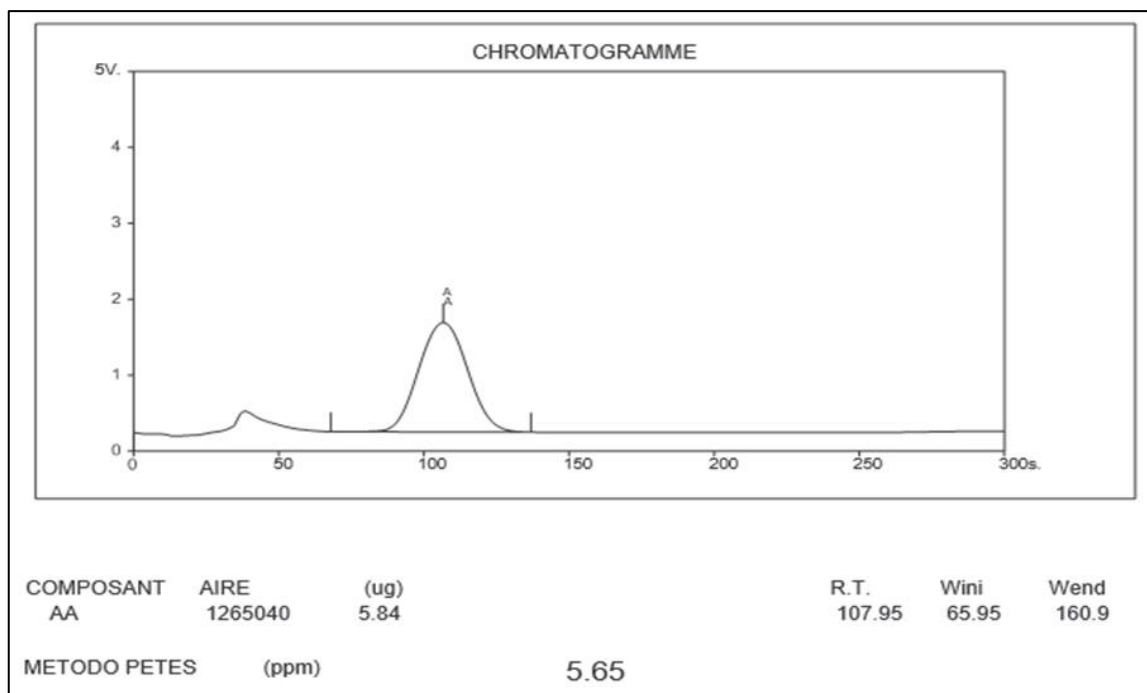


Figure 3.16 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 d'une semaine.

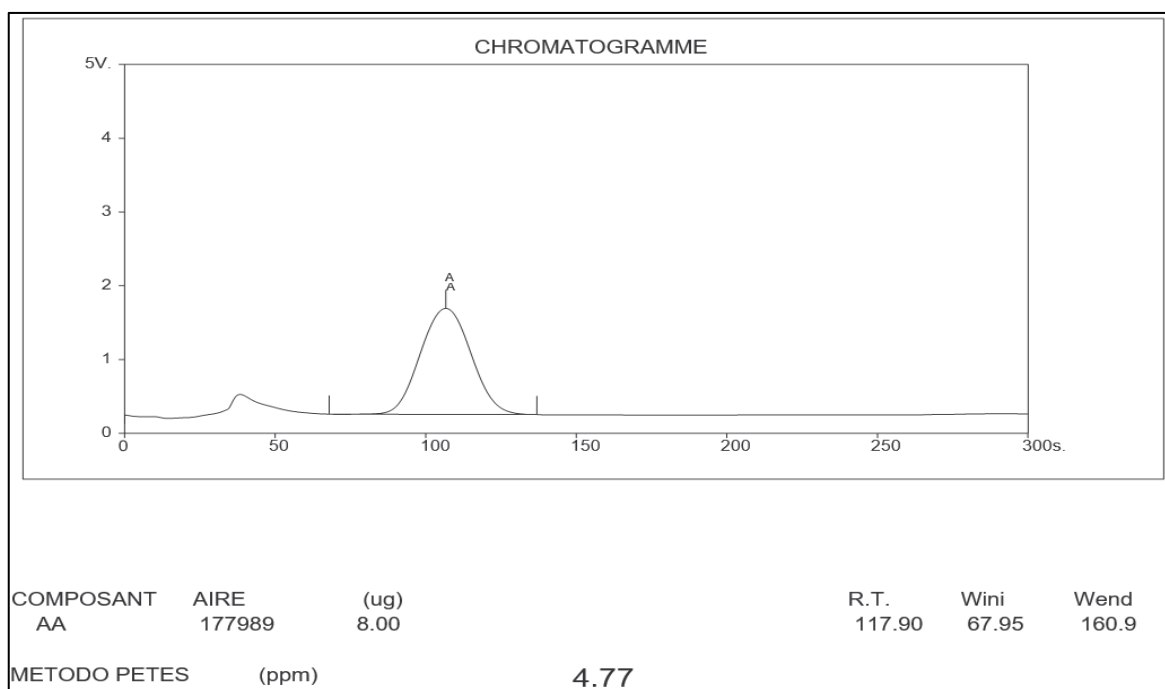


Figure 3.17 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 de 15<sup>ème</sup> jour.

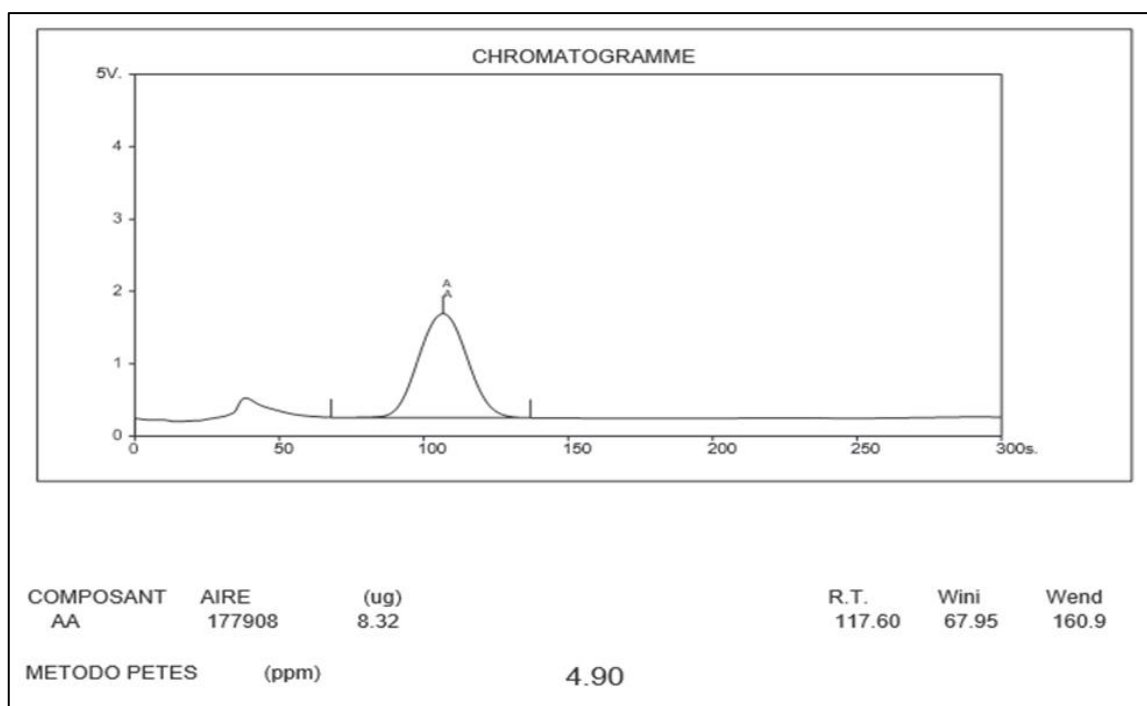


Figure 3.18 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 de 15<sup>ème</sup> jour.

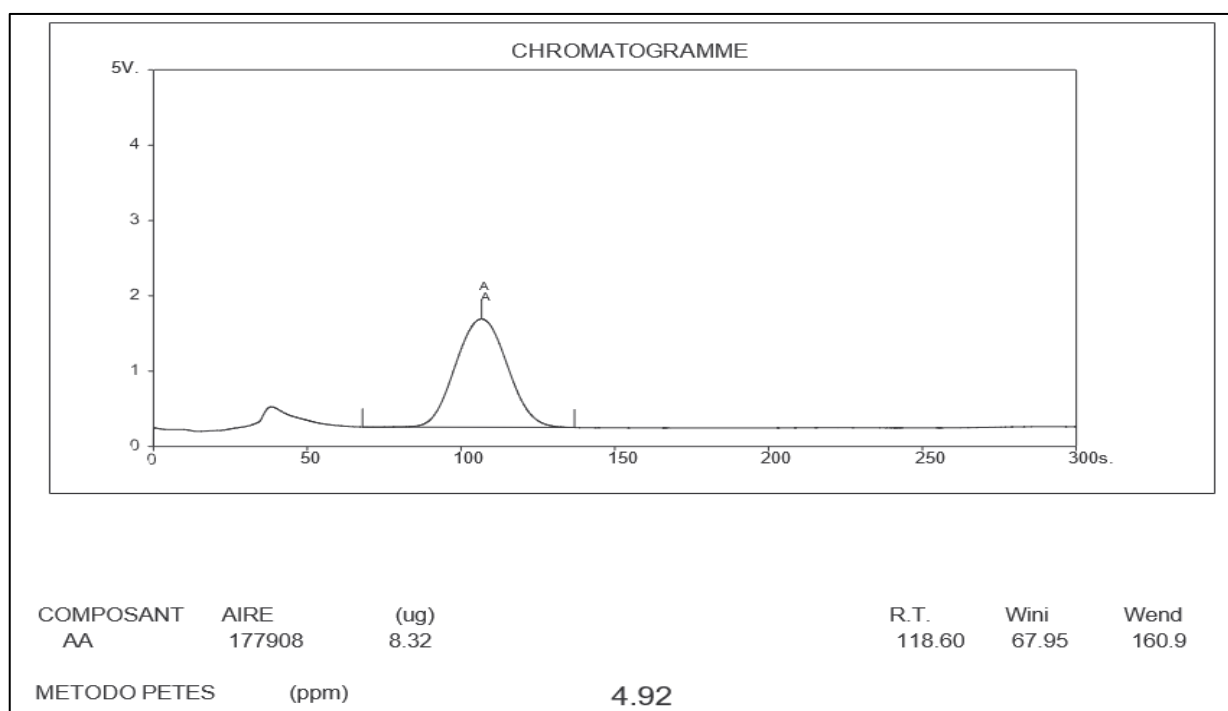


Figure 3.19 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 de 15<sup>ème</sup> jour.

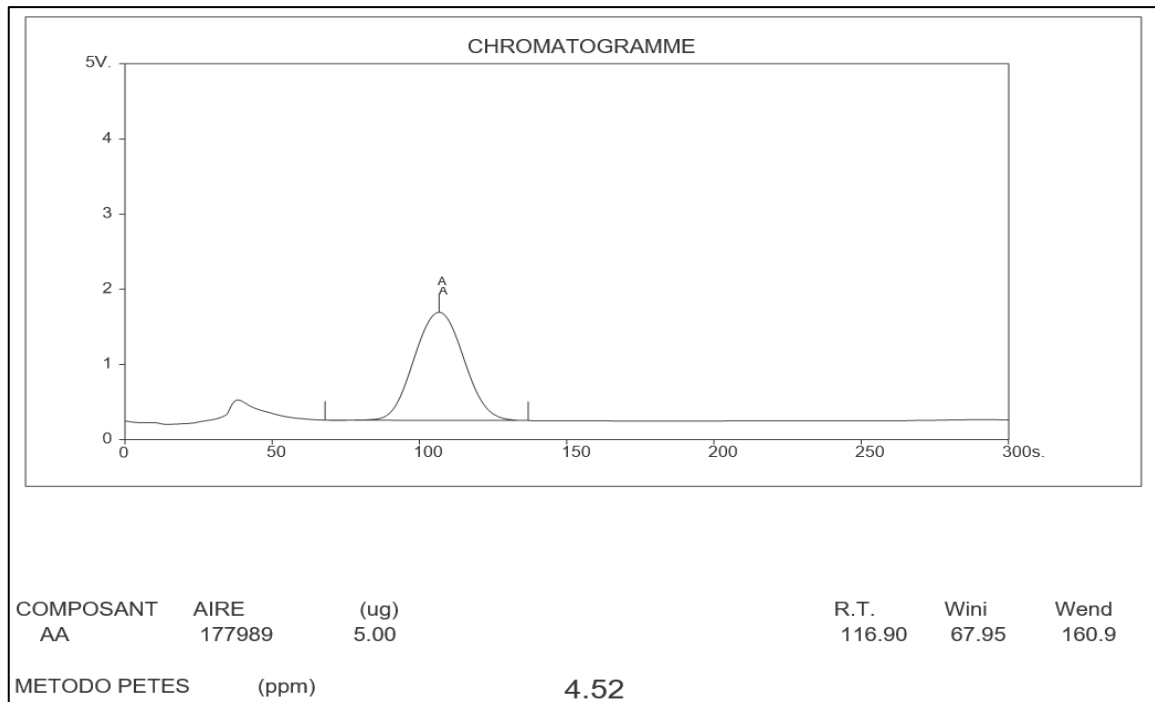


Figure 3.20 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 10 de mois.

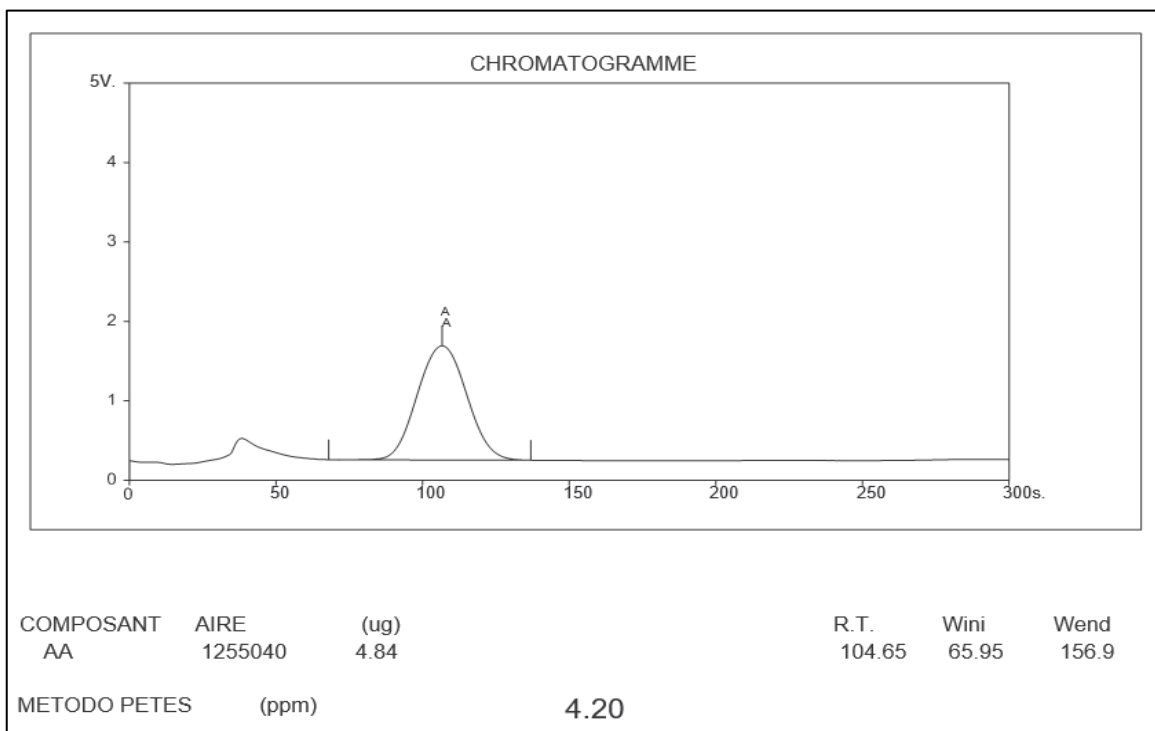


Figure 3.21 : Chromatogramme de mesure de la tenue en Acétaldéhyde en PET de préforme 15 de mois.

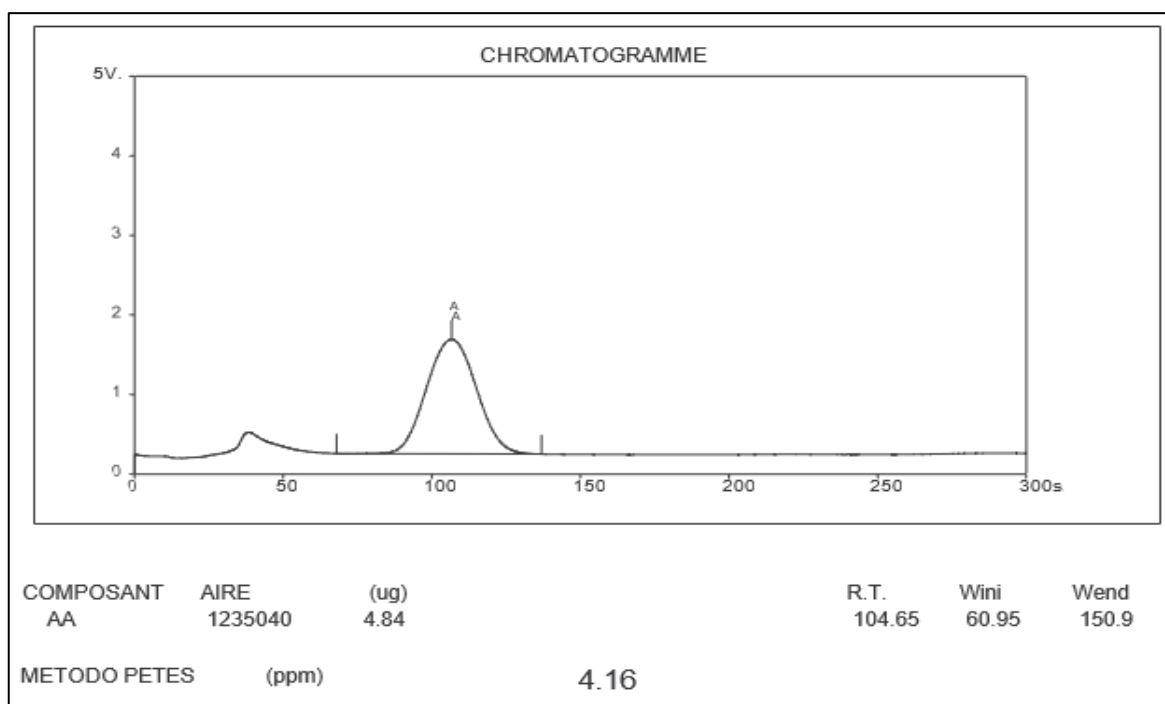


Figure 3.22 : Chromatogramme de mesure de la teneur en Acétaldéhyde en PET de préforme 70 de mois.

Les Chromatogramme obtenues de chaque préforme nous ont permis de déterminer le taux de l'acétaldéhyde qui se présente dans le tableau (3.11) :

Tableau 3.11 : Valeur value de taux d'acétaldéhyde par rapport de temps.

Taux d'acétaldéhyde AA	Valeur value Du 1 <sup>er</sup> jour	Valeur value des 3 <sup>ème</sup> jours	Valeur value d'une semaine	Valeur value de 15 jours	Valeur value De 1 mois
TA1 :70	6,82	6,63	5,65	4 ,92	4,16
TA2 :15	6,96	6,42	5,55	4,90	4,20
TA3 :10	6,74	6,07	5,06	4,77	4,52

Les résultats sont présentés sur l'histogramme ci-dessous.

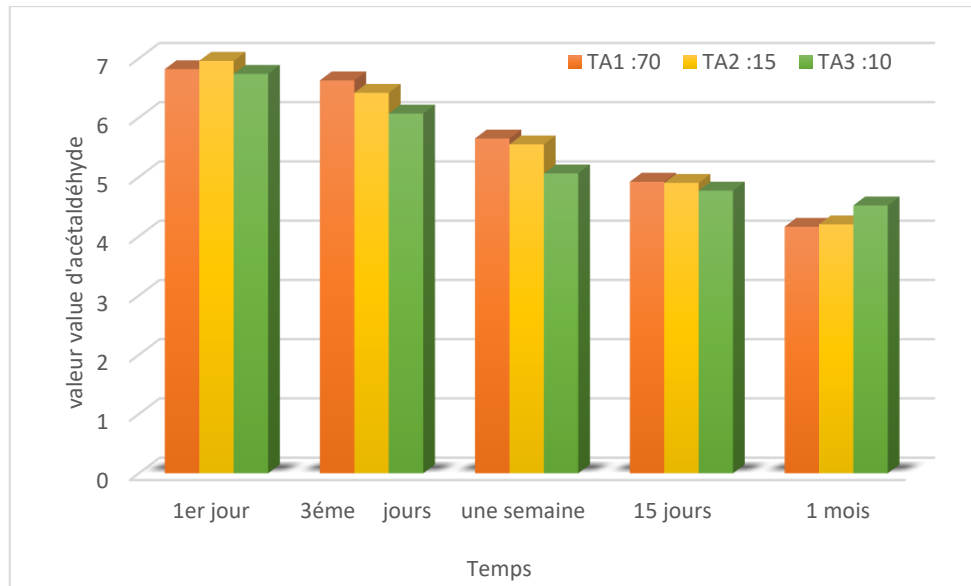


Figure 3.23 : Variation de taux d'acétaldéhyde en fonction du temps pour les trois préformes.

L'histogramme (figure 3.23) illustre la variation de taux d'acétaldéhyde dans chaque préforme en fonction du temps.

D'après ces résultats on peut remarquer que les valeurs d'acétaldéhyde sont plus élevées sur les préformes analysés le premier jour de production. Les valeurs de taux d'acétaldéhyde pour du temps d'une semaine, 15 jours et un mois sont conformes à la limite autorisé par la réglementation européen ( $\leq 6$  ppm d'AA dans les préformes), par contre les valeurs du premier et troisième jour ne conforme pas.

Les valeurs d'acétaldéhyde sont plus faibles sur les préformes analyser après un mois de production.

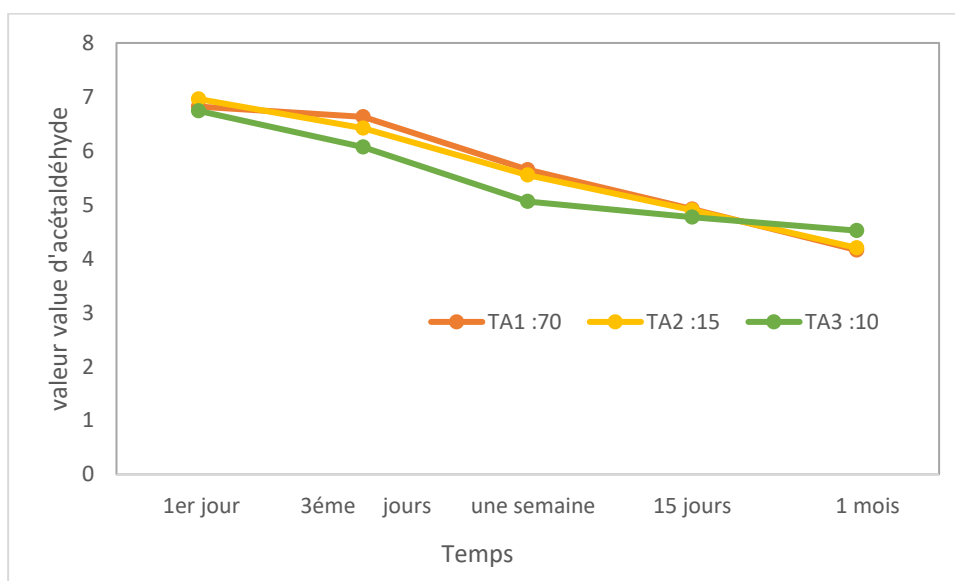


Figure 3.24 : Variation du taux d'acétaldéhyde en fonction du temps pour les trois préformes

Les courbes de la variation du taux d'acétaldéhyde en fonction du temps présentent une diminution de taux d'acétaldéhyde.

Pour avoir une bonne maîtrise du taux acétaldéhyde il faut des conditions appropriées telle que :

- ✓ Respecter les conditions de stockage de matière première « la température ambiante et la durée du stockage court ».
- ✓ Respecter la durée et la température de fabrication.
- ✓ Stocker le produit finis « préforme » pendant certain temps et à basse température avant le transformer ou de la travailler.

### **3.5.2. Analyse de migration**

Les analyse de migration des préforme sont réalisé en externe (laboratoire « Sabrin el »).

Les résultats finaux (tableau 3.12) sont calculés et interprétés par le responsable de laboratoire et présenter dans un rapport d'essai (voir l'annexe H).

Tableau 3.12 : Résultat de migration globale de simulant B et C.

Simulant alimentaires	Condition d'essai		Migration globale (mg/dm <sup>2</sup> )	Limite maximale (mg/dm <sup>2</sup> )
	Durée	Température		
Acide Acétique 3%	10 jours	20°C	00	10 mg/dm <sup>2</sup>
Ethanol à 20%			00	

On remarque que le résultat de migration globale ne dépasse pas la limite maximale. L'échantillon analysé est conforme.

### **3.6. Conclusion**

Ce chapitre conclus que le choix de la matière première joue un rôle très important dans la qualité des produits finis ainsi que l'acétaldéhyde est affectée par le degré de température pendant la fabrication des préforme et la durée de stockage.



# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail il s'intéresse à l'étude de l'effet de la température et la durée du stockage sur le taux d'acétaldéhyde dans les préformes ainsi que la qualité de la matière première.

Les résultats ont montré que les mesures du poids moyen des préformes, diamètre intérieur et extérieur, l'épaisseur et le test du visionneur de stress sur PET ont montré que les préformes obéissent aux normes réglementaires.

Les analyses chimiques misent en avant le rôle important du respect les conditions de stockage « la température et la durée du stockage ».

Le suivi de taux d'acétaldéhyde au cours du stockage à température ambiante sur une durée d'un mois, ont montré une évolution significative des indices chimiques.

Les taux d'acétaldéhyde observés dans les préformes suivent une tendance décroissante au fil du temps. Le premier jour, la préforme de la cavité 10 affiche une concentration de 6,74 ppm, tandis que le troisième jour, ce taux diminue légèrement à 6,07 ppm. Cette réduction se poursuit au cours de la semaine suivante, avec une valeur enregistrée de 5,06 ppm, et continue à décroître pour atteindre 4,77 ppm après 15 jours. Après un mois, la concentration d'acétaldéhyde dans la préforme descend encore à 4,52 ppm. Les valeurs de 1 jours et 3ème jours du stockage ne respectent pas les limites autorisées par la réglementation européenne, qui impose un seuil maximal de 6 ppm d'AA dans les préformes. Une diminution progressive des taux d'acétaldéhyde a été observées dans les autres préformes du cavité 15 et 70.

L'augmentation de la température provoque une augmentation plus rapide de taux d'acétaldéhyde.

Les travaux menés dans le cadre de cette étude peuvent ouvrir des perspectives :

- Evitez d'utiliser le PET recyclé dans la fabrication d'emballage alimentaire.
- Respectez les conditions [la durée et la température] de fabrication ainsi que de stockage.
- Evitez la lumière directe du soleil lors du stockage des bouteilles.

## ANNEXE A



<b>ENREGISTREMENT</b>  <b>FICHE D'IDENTIFICATION</b> <b>MATIERES</b> <b>PREMIERES</b>	Réf :ENR-CQA-17
	Version : 05
	Editée le : 30/03/2023
	Page : 1/1

Code	Description	Grade
01	SHINPET 5015X	0.84
02	TPRC SA 135T	0.84
03	CHIRIPAL CP-B80-A	0.80
04	RECRON A- 6868	0.80
08	JADE CZ-302	0.80
10	TEXPET C80	0.80
15	RECRON CHIP6801	0.84
16	CRC CR-8828	0.84
17	ARYA JBF0080	0.80
18	ARYA JBF0084	0.84
19	SKYPET BL8050	0.80
20	RELPEP G5801	0.80
22	OCTAL GP01	0.80
23	OCTAL GP02	0.84
24	SABIC BC212	0.84
25	SABIC BC210	0.80
27	INDORAMA N1	0.80
28	INDORAMA S1	0.84
30	WANKAI WK-801	0.80
31	CRC CR-8816	0.80
32	JADE CZ-328	0.84
33	ASPET AS20C	0.80
34	PLASTVERD FLOW	0.84
35	ASPET AS21C	0.84
36	NANLON BT02	0.80
38	DSR TLE-101	0.80
39	OCTAL WG02	0.76
40	EASTALON CB602	0.80
41	HAINAN YSW01	0.80
42	WANKAI-W811	0.84
43	RELPEP-G5841	0.84
44	HAINAN YSC01	0.84
45	CRC CR- 8816 L	0.76
46	SABIC BC-211	0.76
47	DSRTLE-102	0.84
48	PLASTIVERD GLOBAL	0.80
49	CHIRIPAL	0.84
50	INDORAMA Egypte	0.80
71	SABIC M80064	/
72	SABIC CC80066	/
73	SABIC CC861	/
74	SABIC CC860	/

Tableau d'identifications des matières premières.

**ANNEXE B**



Poids/Weight (g)	Longueur/Length (mm)	Format/Size (Lit)	Quantité/Box Octagonal	Quantité/Box Carré	Quantité/ Big Box Carré
15.00	84.00	0.25 / 0.33 / 0.50	14040	17856	19728
16.00	87.20	0.5	14000	/	18480
28.00	119.00	1.00 / 1.50	/	/	10368
28.50	119.00	1.00 / 1.50	/	8496	10368
29.30	119.00	1.00 / 1.50	/	8496	/
30.50	121.56	1.50	6912	8352	9720
32.00	120.00	1.50	6912	7952	9016
34.00	121.00	1.50	7056	7952	/

Poids/Weight (g)	Longueur/Length (mm)	Format/Size (Lit)	Quantité/Box Octagonal	Quantité/Box Carré	Quantité/ Big Box Carré
26.00	113.10	1.00/1.50	/	/	11232
11.00	74.00	0.25 / 0.33 / 0.50	19368	/	26352

**COL / NECK : 28 PCO 1810**

Poids/Weight (g)	Longueur/Length (mm)	Format/Size (Lit)	Quantité/Box Octagonal	Quantité/Box Carré	Quantité Big /Box Carré
18.00	88.00	0.25 / 0.33	12208	14280	16240
25.30	96.00	0.33	9720	11160	13248
32.30	122.50	1.00	6912	8544	9312
36.00	122.50	1.00	6912	8544	9312
37.50	122.50	1.00 / 1.50	6912	7872	/
39.00	145.00	1.00 / 1.50	5568	6720	/
44.00	145.00	1.50	5568	6720	/
49.30	146.00	2.00	/	5904	7200
50.00	148.00	2.00	4800	5856	/
50.70	148.56	2.00	5256	6624	7200
52.00	148.00	2.00	4800	5760	/
53.50	150.00	2.00 / 2.25	4800	5760	/

**COL / NECK : 28 PCO 1881**

Poids/Weight (g)	Longueur/Length (mm)	Format/Size (Lit)	Quantité/Box Octagonal	Quantité/Box Carré	Quantité/BigBox Carré
19.01	79.20	0.33	/	/	19512
32.00	118.20	1.00	/	/	10832
36.00	118.20	1.00	/	8784	10800
44.00	144.00	2.00	/	/	7872
48.00	142.00	2.00	/	6912	7200

**COL / NECK : 38MM**

Poids/Weight (g)	Longueur/Length (mm)	Format/Size (Lit)	Quantité/Box Octagonal	Quantité/Box Carré	Quantité /Big Box Carré
28.00	104.00	0.75 / 1.00	6720	8016	9216
76.70	149.54	5.00/5.50/6.00	/	/	3720

**COL / NECK : 40/48**


Poids/Weight (g)	Longueur/Length (mm)	Format/Size (Lit)	Quantité/Box Octagonal	Quantité/Box Carré	Quantité /Big Box Carré
85.00	156.50	3.00 / 5.00	2040	2460	2820
92.00	156.50	5.00 / 6.50	2040	2460	/

**BOUCHONS :**

Col/Neck	Poids/Weight (g)	Nombre de strie	Quantité / Caisse
30/25	1.83	72	4500
38/33	3.10	120	3500
2 8	2.80	120	4300

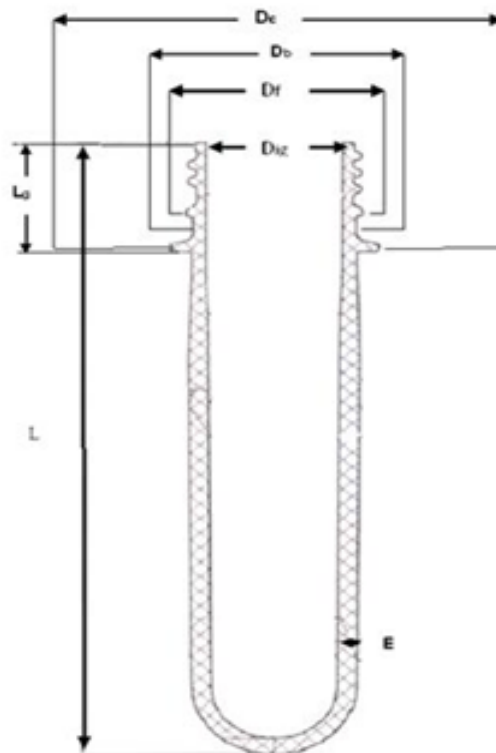
Liste des préforme et bouchons.

## ANNEXE C

	<b>ENREGISTREMENT</b>	Réf : <b>ENR-CQA-07</b>
	<b>FICHE SPECIFICATION PRODUIT</b>	Version : <b>04</b>
		Editée le : <b>30/03/2023</b>
		Page : <b>1/1</b>

**11 gr PCO COL 29/25**

**Spécifications dimensionnelles**



Paramètre	Cible	Min	Max
Poids (P) gr	11	10.70	11.20
Longueur (L) mm	74	73.50	74.50
Diamètre inter gollot (Dig) mm	25.10	24.87	25.23
Diamètre filetage (Df) mm	29.40	29.27	29.53
Diamètre collerette (Dc) mm	32.50	32.30	32.70
Diamètre bague (Db) mm	28	27.85	28.15
Longueur gollot (Lg) mm	08.20	08.10	08.30
Epaisseur (E) mm	2.12	-	-
Ovalisation	≤0.19	-	0.19
Excentration	≤0.02	-	0.02
Verticalité	≤2%	-	2%
Longueur point d'injection mm	≤1.97	-	1.97

**Fiche technique de la préforme 11g.**

## ANNEXE D

### ANNEXE VI

#### Simulants de denrées alimentaires

##### 1. Simulants de denrées alimentaires :

La conformité des matériaux et objets en matière plastique qui ne sont pas encore en contact avec des denrées alimentaires est démontrée à l'aide des simulants de denrées alimentaires énumérés dans le tableau 1 ci-dessous.

**Tableau 1: Liste des simulants de denrées alimentaires**

Simulant de denrée alimentaire	Abréviation
Éthanol à 10 % (v/v)	Simulant A
Acide acétique à 3 % (m/v)	Simulant B
Éthanol à 20 % (v/v)	Simulant C
Éthanol à 50 % (v/v)	Simulant D1
Huile végétale (*)	Simulant D2
Oxyde de poly(2,6-diphényl-p-phénylène), taille des particules 60-80 mesh, taille des pores 200 nm	Simulant E

(\*) Il peut s'agir de n'importe quelle huile végétale présentant une répartition des acides gras de :

Nombre d'atomes de carbone dans la chaîne d'acides gras : nombre d'insaturations	6-12	14	16	18 :0	18 :1	18 :2	18 :3
Zones GLC [%]	< 1	< 1	1,5-20	< 7	15-85	5-70	< 1,5

##### 2. Affectation générale des simulants aux denrées alimentaires :

Les simulants A, B et C sont affectés aux denrées alimentaires à caractère hydrophile qui peuvent extraire des substances hydrophiles. Le simulant B est utilisé pour les denrées alimentaires dont le pH est inférieur à 4,5. Le simulant C est utilisé pour les denrées alimentaires contenant une quantité significative d'ingrédients organiques qui les rendent davantage lipophiles.

Les simulants D1 et D2 sont affectés aux denrées alimentaires à caractère lipophile qui peuvent extraire des substances lipophiles. Le simulant D1 est utilisé pour l'huile dans les émulsions aqueuses. Le simulant D2 est utilisé pour les denrées alimentaires contenant des matières grasses libres en surface.

Le simulant E est affecté aux essais de migration spécifique dans des denrées alimentaires sèches.

ANNEXE E :

**Tableau 2 : Affectation spécifique des simulants aux catégories de denrées alimentaires**

Numéro de référence	Dénomination des denrées alimentaires	Simulants à utiliser					
		A	B	C	D1	D2	E
01	<b>Boissons</b>						
01.01	Boissons non alcoolisées : A. Boissons transparentes : Eau, jus de fruits ou de légumes transparents simples ou concentrés, nectars de fruits, limonades, sirops, infusions, café, thé, boissons gazeuses, boissons énergétiques et autres, eau aromatisée, extrait de café liquide.  B. Boissons troubles : Jus, nectars et boissons gazeuses contenant de la pulpe de fruit, moûts contenant de la pulpe de fruit, chocolat liquide.		X (*)	X			
			X (*)		X		
02	<b>Céréales, dérivés de céréales, produits de la biscuiterie, de la boulangerie et de la pâtisserie</b>						
02.01	Amidons et féculés						X
02.02	Céréales en l'état, en flocons, en paillettes (y compris le maïs soufflé et les pétales de maïs et autres)						X
02.03	Farines de céréales et semoules						X
02.04	Pâtes alimentaires sèches, par ex. macaroni, spaghetti et produits similaires et pâtes fraîches						X
02.05	Produits de la boulangerie sèche, de la biscuiterie et de la pâtisserie sèche : A. présentant des matières grasses en surface B. autres					X/3	X



## ANNEXE F

青島嘉  
Qingdao

---

### MSDS-DATA SHEET

---

---

#### 1. CHEMICAL PRODUCT/COMPANY IDENTIFICATION

---

##### Material Identification

Material Chemical Identification

Virgin polyester resin Copolyester of terephthalic acid, ethylene glycol, and isophthalic acid.

##### Tradenames and Synonyms

PET;POLYESTER CHIP(S);POLYETHYLENE TEREPHTHALATE;BOTTLE GRADE(PET RESIN);

PET GRANULES

##### Company Identification

JIANGSU XINGYE PLASTIC CO.,LTD

ZHOZHUANG,JIANGYIN CITY,JIANGSU PROVINCE,P.R. OF CHINA

##### Telephone Numbers

+86 510 86229937

---

#### 2. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

---

Polyester copolymers generally contain minor additives such as stabilizers and catalysts. These additives are immobilized by the polymer and not released with normal use.

CAS NO. 25038-59-9

100% PET

(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub> C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

---

#### 3. HAZARDS IDENTIFICATION

---

##### Emergency Overview

This product, as shipped, is not considered hazardous as defined by the OSHA Hazard Communication Standard (29CFR 1910.1200).

##### Potential Health Effects:

Heating the polymer to the melt point, such as in extrusion, may release a small amount of acetaldehyde from degradation.

Burning the polymer may produce carbon monoxide and oxides of antimony. Carbon monoxide can cause carbon monoxide poisoning. Freshly produced antimony oxide can cause metal fume fever.

##### Carcinogenicity Information

None of the components in the polymer at greater than 0.1% are listed by IARC, NTP, OSHA or ACGIH as a carcinogen.

---

#### 4. FIRST AID MEASURES

---

Inhalation: No specific treatment is necessary since polyester polymer is not likely to be hazardous by inhalation. If exposure results from burning the polymer, remove to fresh air and get medical attention if dizziness or nausea occurs.

Eyes: No specific treatment is necessary under normal situations.

Skin: No specific treatment is necessary. Polyester polymer is not irritating to the skin.

Ingestion: No specific treatment is necessary, as ingestion of the polymer is not likely.

---

#### 5. FIRE FIGHTING MEASURES

Fiche MSDS de la matière JADE

ANNEXE G

QINGDAO JADARY INTERNATIONAL TRADE CO., LTD

DATE: 22 DEC,2023

INVOICE NUMBER:INT23-10-003-07

GOODS: PET RESIN,JADE CZ-302, WATER BOTTLE GRADE

CERTIFICATE OF ANALYSIS

LOT BATCH:15231218

Item	Unit	Index	RESULT	
I.V.	dL/g	0.800± 0.015	0.804	
Crystallinity	%	55±5	56	
Color value	L	-	≥ 82	86.7
	b	-	≤ 1.0	-2.3
Content of COOH	mmol/kg	≤ 30	21	
Content of acetaldehyde	ug/g	≤ 1.0	0.6	
Dust content	mg/kg	≤ 100	14	
Melting point	℃	244.0 ± 2	244.6	
Wt. of 100 chips	g	1.55 ± 0.10	1.49	
Moisture	%	≤ 0.4	0.1	

青島嘉德瑞國際貿易有限公司  
Qingdao Jadary International Trade Co.,LTD

QINGDAO JADARY INTERNATIONAL TRADE CO., LTD

嘉德瑞

Fiche technique de la matière JADE

## ANNEXE H



LABORATOIRE DE CONTROLE DE QUALITE « SABRINNEL »  
Autorisé par Décision du Ministre du Commerce N°877 du 23/06/98 - N°017/2005 - N°005/2010 - N°017 du 04/05/14  
Autorisé par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement N°1029/DAM/2011 du 19/06/2011  
Agrée par l'union algérienne des sociétés d'assurances et de réassurances N°45et 53 /2012du 02/09/2012

### Rapport d'essai physico-chimique

Code de l'échantillon : 3987 /2023

Nom du client : SPA PTD

Adresse du client : Cité Fettal Ilôt 284 Section 03 Beni mered Blida - Algérie-

Nature de l'échantillon : PREFORME PETIT PTD 32 64

Prélevé par le client le: 15/08/2023

Reçu le : 15/08/2023

\* Analysé le : 16/08/2023

Résultats validés le : 27/08/2023

NB : le résultat du rapport d'essai ne concerne que les échantillons soumis à l'analyse (NORME EN 17025)

Simulants alimentaires	Conditions d'essai		Migration globale (mg/dm <sup>2</sup> )	Limite maximale (mg/dm <sup>2</sup> )	Norme méthode
	Durée	Température (°C)			
ACIDE ACETIQUE 3%	10 jours	20°C	00	10 mg/dm <sup>2</sup>	EN 1186-1 EN 1186-3
ETHANOL A 20%			00		

**Conclusion :** Pour le paramètre recherché, l'échantillon analysé est conforme.

ANALYSTE	VERIFICATEUR	APPROBATEUR
M <sup>elle</sup> AIOUAZ .M	M <sup>elle</sup> BEKHAT .A	M <sup>me</sup> OURIHANE F.
Chimiste	Chargée de l'assurance qualité	Directrice

N° 17 brise marine -Bordj El Bahri, W. ALGER  
Tél +Fax : (023) 87 21 80 GSM : 0770 44 54 28 - 0550 39 08 75  
www.labosabrinnel.com - E-mail : labosabrinnel@yahoo.fr

Résultat de migration dans la préforme 11 g.

## LA BIBLIOGRAPHIES

- [1] P.S.G. KRISHNAN, S.T. KULKARNI, 1 - POLYESTER RESINS, IN: B.L. DEOPURA, R. ALAGIRUSAMY, M. JOSHI, B. GUPTA (EDS.), << Polyesters and Polyamides, Woodhead Publishing Series in Textiles, Woodhead Publishing>>, Cambridge (UK), 2008, ISBN 9781845692988, pp.3–40 <https://doi.org/10.1533/9781845694609.1.3>.
- [2] F. AWAJA, D. PAVEL, << Recycling of PET>>, Eur. Polym. J. 41 (2005) 1453–1477, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005>.
- [3] A. ANJUM, M. ZUBER, K.M. ZIA, A. NOREEN, M.N. ANJUM, T. TABASUM, << Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: a review of recent advancements, Int. J. Biol. Macromol>>. 89 (2016) 161 – 174, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.069>.
- [4] SHIN.J, SLEEK.S, << Food Packaging>>Packaging, Engineering and Technology, University of Wisconsin-Stout, Menomonie, Wisconsin, USA, School of Packaging, Michigan State University, East Lansing, Michigan, USA
- [5] SANTCHURN.S, << Le packaging : un défi à relever pour l'agroalimentaire en Océan Indien>>Université de Maurice Mathieu Weil, Journées scientifiques de l'agroalimentaire, 4ème édition, Antananarivo, Madagascar, 2014
- [6] <https://www.xometry.com/resources/materials/what-is-plastic/>
- [7] HAMITRI-GUERFI.F <<Effet de l'emballage plastique en polyéthylène téréphtalate (PET) sur la qualité d'une huile d'olive extra vierge « Chemlal » >>Doctorat en Sciences Agronomiques Ecole Nationale Supérieure Agronomique (Ex- INA El Harrach-Alger) 2017.
- [8] <<Etude des systèmes techniques industriels, soufflage et embouteillage des eaux>>, dossier technique, septembre 2003.
- [9] VINOD KUMAR.G, SHILPI. A, PRERNA.S, DEEPAK. P, <<Acrylic acid grafted cellulosic Luffa cylindrical fibre for the removal of dye and metal ions>>, Carbohydrate Polymers 98, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee, India, RML Avadh University, Faizabad, UP, India, School of Chemistry, Shoolini University, Solan 173212, Himachal Pradesh, India, 2013.
- [10] NAGARAJAN.KJ, BALAJI.AN, RAMANUJAM .NR, <<Extraction of cellulose nanofibers from Cocos nucifera var aurantiaca peduncle by ball milling combined with chemical treatment. >> Carbohydrate Polymers, 212, 312–322, 2019.
- [11] DJIDJELLI.H, BOUKERROU.A, FOUNAS.R, RABOUHI.A, KACI.M, FARENC.J, MARTINEZ-VEGA.J. J, BENACHOUR.D, <<Preparation and characterization of poly (vinyl chloride)/virgin and treated sisal fiber composites>>, Journal of Applied Polymer Science, 2007.

- [12] RAHEM.Z, << Etude des propriétés du mélange polyéthylène téréphtalate/modificateur de choc >>, Génie des procédés Ferhat Abbas Université Sétif 1.2019
- [13] DETERRE.R, FROYER.G, <<Introduction aux matériaux et polymères>> Techniques et documentations, 1997, PARIS.
- [14] GONTARD.N, VALERIE. G, GUILLAUME.C, GAUCEL. S, << L’emballage alimentaire et l’innovation écologique dans toutes leurs dimensions >>Innovations Agronomiques 58 (2017).
- [15] AL RAYES.L, << Étude des interactions PET - Eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires >> Chimie analytique. Université Claude Bernard - Lyon École Doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2013.
- [16] PENNARUN. P.Y, <<Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d’un modèle applicable aux barrières fonctionnelles>>, 292p. Thèse : Chimie : Reims (France), 2001.
- [17] BACH.C, <<Evaluation de la migration des constituants de l’emballage en polyéthylène téréphtalate vers l’eau, des facteurs d’influence et du potentiel toxique des migrants>>, Thèse de doctorat en Science des matériaux, Ecole doctorale Energie Mécanique Matériaux, l’institut national polytechnique de Lorraine, Institut Jean Lamour.
- [18] CAMPANELLI.J. R, KAMAL.M.R., COOPER. D.G, <<Kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures >>, Journal of Applied Polymer Science, 1993
- [19] NAIT ALI K. L ,<< Le PET recyclé en emballage alimentaire approche expérimentale et modélisation>>Thèse Doctorat de Chimie des Matériaux l’Université Montpellier II , 241p, (2008).
- [20] CHOMON. P, << L’emballage souple dans l’agroalimentaire>>, édité par Emballages magazine,1992.
- [21] DEPAOLINI.A, FATTORE.E, BIANCHI.G, FANELLI. R, DAVOLI. E, << Acetaldehydes in Polyethylene Terephthalate (PET) Bottled Water: Assessment and Mitigation of Health Risk for Consumers >> Department of Environmental Health Science, Institut de recherche Pharmacologic Mario Negri IRCCS, Milan, Italy,2020.
- [22] Acetaldehyde. In. HSDB - 2004 (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.)
- [23] Acétaldéhyde, Fichetoxicologique [file:///C:/Users/user/Downloads/FicheTox\\_120%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/user/Downloads/FicheTox_120%20(1).pdf) céaldéhyde et effets sur la santé (<https://www.cancer-environnement.fr/fiches/expositions-environnementales/acetaldehyde/>)