

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présentée et soutenue par

Fatiha Bouaoua

Juillet 2019

Thème

**Etude du comportement du polyéthylène téréphtalate via denrée
alimentaire**

M ^f ouiaad Kamel	Professeur / Maitre de conférences B FS-UMBB	Président
M ^{me} N.Butouchent-Guerfi	Maitre de recherche(CRTSE)	Promoteur
M ^{me} Saddiki	Maitre de conférences A FS-UMBB	Examineur
M ^r Hmidouche Fahim	Maitre de conférences B FS-UMBB	Examineur
M ^{me} Gummour hind	Maitre de conférences B FS-UMBB	Examineur



Dédicace

Je dédie ce travail à :

A celle qui m'a transmis la vie, à ma maman le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse, qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Que dieu te protège.

A mon cher papa, en signe d'amour, et de gratitude pour tous les soutiens et les sacrifices dont il a fait preuve à mon égard, merci papa que dieu te protège.

A mes frères, Abdel Razzak et Yacin, A mes sœurs Saida, Nawel, Nadjia, Sabrina, Fahima et Ibtissam, Tous les mots ne suffisent guère pour exprimer mon attachement et mon amour pour vous. A ma cousine Naima que j'aime

A tous les membres de ma famille, petits et grands, Veuillez, trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

A vous mes amis, En témoignage de l'amitié sincère qui nous a liée et les bons moments qu'on a passés ensemble, en particulier Bessaad Nour-el-houda et Tridi Soumia, je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Et je tiens à remercier finalement tous les gens qui ont cru en moi et qui m'ont donné l'envie d'aller en avant.

A toute la promotion 2019 (Chimie)

Fatiha Bouaoua

Remerciements

En premier lieu je remercie le BON DIEU le tout puissant qui m'a guidé et qui m'a donné le courage, la santé, la volonté et la patience pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à ma famille pour leurs sacrifices pour que je puisse terminer mes études

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique à el Harrach (CRISE). Je tiens à remercier profondément le centre de recherche CRISE qui m'a ouvert ses portes durant tout mon stage.

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance à ma promotrice Dr N. BOUTOUCHENT-GUERFI pour son encadrement durant l'évolution de cette étude, ainsi que ses précieux conseils avisés et motivations pour réaliser ce modeste travail et que je garderai sur le droit chemin pour poursuivre et atteindre mes objectifs. Je suis reconnaissante pour sa correction minutieuse de ce mémoire.

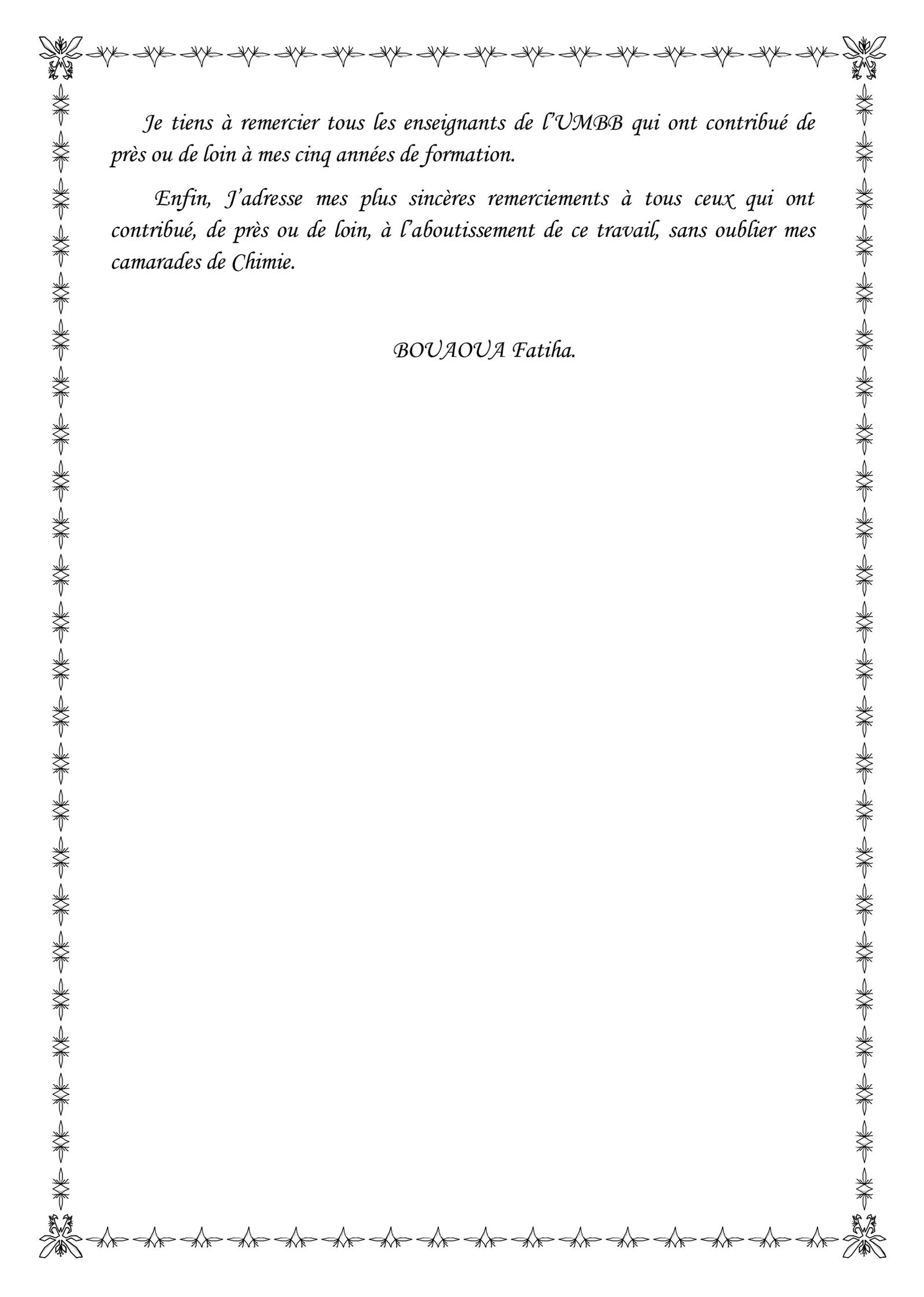
Je remercie également ma co-promotrice Dr N. SADDIKI pour son orientation vers le CRISE et la chance qu'elle m'a accordé pour travailler au CRISE et de rencontrer avec Dr. N. BOUTOUCHENT-GUERFI

Mes grands remerciements à Mr. A. LAMI qui m'a aidé et pour sa disponibilité à chaque fois que j'avais besoin de lui.

Mes vifs et sincères remerciements sont adressés à la Présidente du jury, Dr.

BOUDISSA NASSIMA de m'avoir fait l'honneur de présider l'honorable jury, de sacrifier une partie de son précieux temps pour examiner ce travail.

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres du jury, le Dr TOUAHRI NOURA de l'université UMBB, le Dr BOUSAK HASSINA de l'université UMBB pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en prenant part au jury. Leurs critiques et suggestions contribueront à l'amélioration de ce manuscrit



Je tiens à remercier tous les enseignants de l'UMBB qui ont contribué de près ou de loin à mes cinq années de formation.

Enfin, J'adresse mes plus sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail, sans oublier mes camarades de Chimie.

BOUAOUA Fatima.

Sommaire :

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Introduction.....	3
II. Le poly(éthylène téréphtalate) (PET).....	3
II.1.Définition.....	3
II.2. Production.....	4
III. Propriétés du PET.....	5
III.1. Comportement mécanique et thermique	5
IV. La production les bouteilles en PET.....	8
IV.1. Transformation du PET / Mise en forme des bouteilles.....	8
IV.1.1. le moulage ou injection du PET.....	8
IV.1.2. Le soufflage	9
V. Dégradation du PET	10
V.1. Dégradation thermique.....	10
V.2. Décomposition par hydrolyse et par oxydation.....	11
V. Les applications du PET.....	11
VI. Les avantages est les inconvenants.....	13
VI.1. Les avantages du PET	13
VI.2. Les inconvenients du PET.....	14
VII. Les interactions contenu-contenant	14
VII.1. La migration.....	15
VII.1.1. La migration globale	15
VII.1.2. La migration spécifique.....	15
VII.2. La sorption.....	16
VII.3.La perméation.....	16

VIII. Les facteurs d'influence sur la migration.....	16
IX. Les migrants potentiels.....	17
X. Principes des tests de migration et la réglementation.....	18
X.1. Simulateur d'aliments.....	18
Chapitre II : Description des méthodes utilisées	
I. Introduction.....	20
II. Absorption d'eau.....	20
III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR.....	20
III.1. Principe de fonctionnement.....	21
III.2. Avantages de l'IRTF.....	22
IV. La spectrométrie d'adsorption atomique (SAA).....	23
IV.1. Principe de fonctionnement.....	23
IV.3. Les avantages de la SAA.....	24
V. Le microscope optique.....	24
V.1. Anatomie d'un microscope.....	24
V.2. Principe de fonctionnement.....	25
VI. Analyse thermogravimétrie ATG.....	26
VI.1. Principe de fonctionnement.....	26
Chapitre III : Protocole expérimentale	
I. Introduction.....	27
II. Méthodologie expérimentale.....	27
II.1. Protocole de test de migration.....	27
III. Mesure et méthode d'analyse de la migration.....	29
III.1. Etude de la migration globale.....	29
III.2. Etude de la migration spécifique.....	30
III.2.1. La spectrométrie d'adsorption atomique.....	30
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR....	31
III.2.3. Microscopie optique.....	31

III.2.4. Analyse thermogravimétrie (ATG).....	31
Chapitre IV : Résultats et discussion	
I. Introduction.....	32
II. Etude de la migration globale par l'évolution du taux de variation de masse	32
II.1. Effet du milieu simulateur.....	33
II.1.1. A 4°C.....	33
II.1.2. A 20°C.....	34
II.2. Effet de la température.....	35
II.2.1. Acide acétique aqueux à 3%.....	35
II.2.2. Eau distillée.....	36
III. Migration spécifique.....	37
III.1. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	37
III.1.1. Effet du milieu simulateur	38
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR...39	
III.2.1. Effet de milieu simulateur.....	41
a) A 4°C.....	41
b) A 20°C.....	42
III.2.2. Effet de la température.....	42
a) Eau distillée	42
b) Acide acétique aqueux à 3%.....	43
III.3. Etude morphologique.....	44
III.3.1. Effet de milieu simulateur.....	44
a) A 4°C	44
a) A 20°C.....	45
III.3.2. Effet de la température.....	46
a) Eau distillée.....	46

b) Acide acétique aqueux à 3%	47
III.4. Analyse thermogravimétrie ATG	48
Conclusion générale	50

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Actuellement, les polymères sont largement utilisés dans divers domaines. Ils remplacent progressivement les matériaux classiques comme le verre et le papier grâce à leurs propriétés. Cependant, ils possèdent un ensemble de propriétés, qui pour des considérations d'ordre économique les rendent idéals pour certaines applications et inadéquats pour d'autres.

Parmi ces polymères, Le poly(éthylène téréphtalate) (PET) qui est largement utilisé dans l'industrie alimentaire, notamment pour les boissons et les eaux conditionnées. La préférence de ce polyester comme emballage de l'eau est due à son inertie chimique et à ses propriétés physiques comme : la transparence, la légèreté, l'étanchéité aux gaz et la facilité du recyclage [13]

Toutefois, le poly(éthylène téréphtalate) (PET), est le matériau le plus utilisé pour les bouteilles d'eau gazeuse. Apparue en 1992, il a remplacé le PVC à la fin des années 1990, pour ses propriétés meilleures. Le poids des bouteilles a été réduit d'un tiers, de 30 g pour une bouteille de 1,5 L en PET, contre 50 g pour une bouteille en PVC de la même capacité.

Dans ce présent chapitre, nous exposerons quelques rappels sur le PET. Ensuite, nous expliquerons le phénomène de la migration spécifique et globale, citerons quelques travaux antérieurs et nous donnerons des descriptives relatives aux facteurs et mécanismes de la migration contenu-contenant.

2. Le poly(éthylène téréphtalate) (PET)

2.1. Définition

Le poly(éthylène téréphtalate) (PET) aussi en PETE est un polymère semi-cristallin, famille des thermoplastiques, est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure suivante : [14]

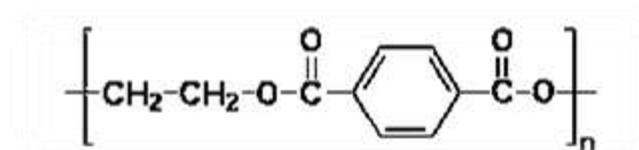


Figure I-1 : La formule chimique du polyéthylène téréphtalate (PET) [15].

2.2. Production

Plusieurs réactions peuvent être utilisées pour la synthèse du PET [16]:

- Réaction d'estérification directe de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique ;
- Réaction de polytransestérification du téréphtalate de diméthyle par l'éthylène glycol ;
- Réaction de l'acide téréphtalique avec l'oxyde d'éthylène.

Les procédés a) et b) sont les plus utilisés dans l'industrie [17-18]

Le schéma réactionnel suivant montre les étapes de synthèse du PET au moyen de ces deux procédés:

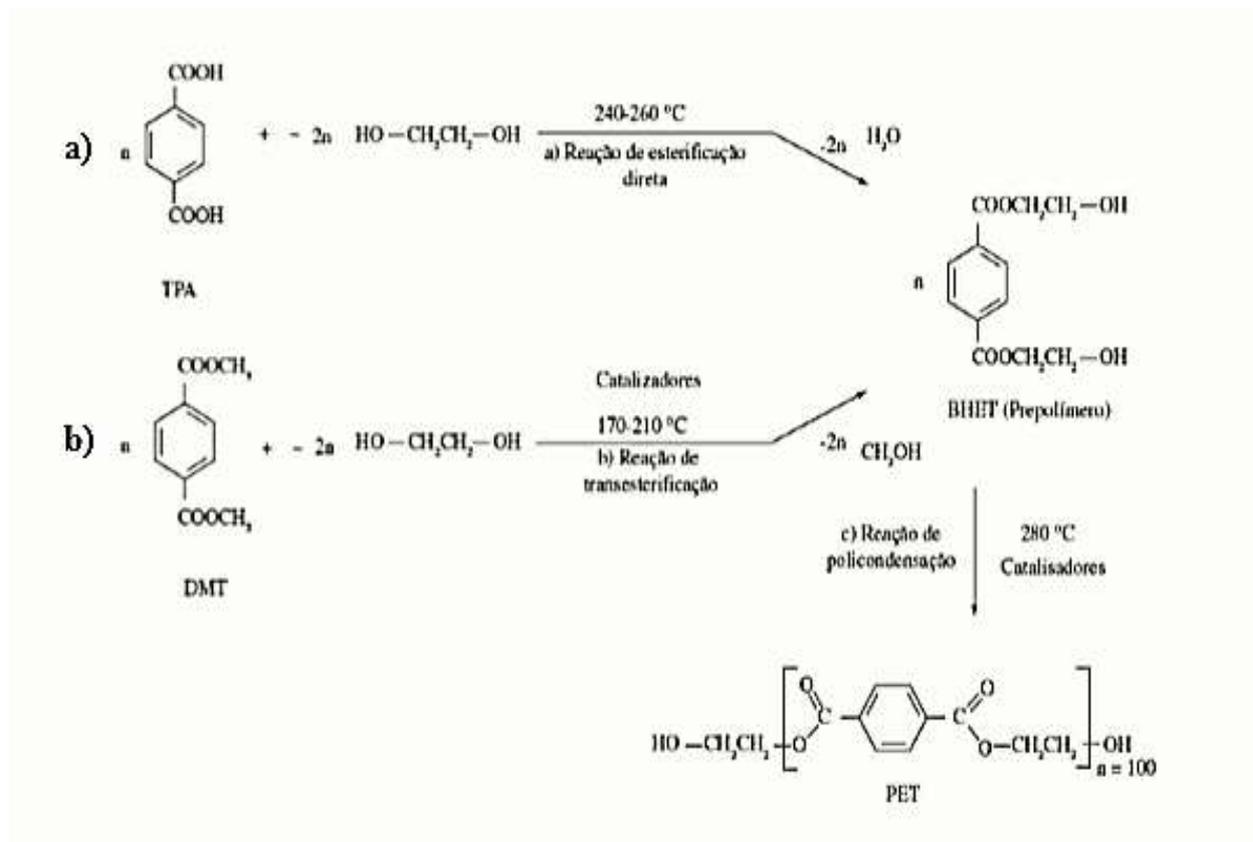


Figure I-2: Méthodes de synthèse du PET par l'estérification (a) et la polytransestérification (b) [19].

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

Dans le cas de la réaction (a), l'eau est générée comme sous-produit de réaction ce qui est un avantage par rapport à la seconde réaction (b) où l'excès d'éthylène glycol génère du méthanol, ce méthanol en excès doit être éliminé par distillation.

Dans la deuxième étape de la réaction, un excès d'éthylène glycol est produit par la polycondensation du produit intermédiaire BHET. Ce dernier doit être éliminé sous vide.

La réaction est accélérée par l'addition de catalyseurs organométalliques. Les catalyseurs à base d'antimoine (généralement des acétates et des oxydes) sont utilisés dans 90% de la production mondiale du PET [20]. Notamment, le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) à cause de bas prix par rapport à l'acétate et le glycoxyde d'antimoine. D'autres catalyseurs de polycondensation à base de germanium, titane, aluminium et des zéolites existent mais sont beaucoup moins employés à cause de leur faible rapport qualité/prix. [21-22].

Les deux réactions de synthèse (a) et (b) génèrent le PET, mais plus de 70% de la production globale de PET est réalisée par la réaction (b) basée sur la polycondensation de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique [23].

3. Propriétés du PET

Le PET est connu pour ses propriétés mécaniques et sa structure chimique qui lui confère d'être utilisé dans de nombreux domaines [24].

3.1. Comportement mécanique et thermique

Les propriétés du PET, comme tous les autres polymères, dépendent énormément des conditions de synthèse et de mise en œuvre. Il peut être d'une semi-cristalline ou amorphe.

Le tableau I-1 regroupe la principale propriété du PET amorphe et du PET semi-cristallin

Tableau I-1 : Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin

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

Le PET semi-cristallin présente une ténacité importante mais une fragilité beaucoup plus marquée, en considérant ses propriétés à la rupture et son élasticité, La température de la recristallisation (T_c) étant supérieure à la température de transition vitreuse, cela permet une mobilité des chaînes macromoléculaire pour créer une réorganisation vers un état d'équilibre.

Concernant les propriétés mécaniques du PET, plusieurs études ont été réalisées.. Les premières études ayant permis de mettre en relation la cristallinité et les performances mécaniques du PET, ALLISON [25]. L'effet de la température et de la vitesse de déformation sur la contrainte au seuil d'écoulement par essai de traction. Ainsi, il a montré l'influence du degré de la cristallinité sur les propriétés mécaniques.

D'autres chercheurs [26-27- 28] ont également étudié le comportement mécanique du PET et sa structure cristalline ainsi que son endommagement au cours d'essais photomécaniques (détermination des propriétés du matériau par corrélation d'images à partir d'une acquisition bidimensionnelle). Ils ont observé l'apparition de bandes de cisaillement à

la surface du matériau qui se propagent à l'intérieur de la masse au cours de l'essai caractérisant l'endommagement du matériau.

Le PET semi-cristallin est également connu pour sa faible perméabilité aux gaz – comme le dioxyde de carbone présent dans les boissons gazeuses – et à certains solvants. Son utilisation dans l'emballage alimentaire nécessite des analyses complètes en termes de perméabilité notamment par l'utilisation de solvants comme simulateur d'aliment (eau, éthanol, acide acétique, huile) [29].

Les éléments susceptibles de migrer se retrouvent piégés dans ces solvants puis quantifiés. Cela permet d'éviter toute contamination de l'aliment par l'emballage, susceptible de produire entre autres de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde formés au cours de la mise en œuvre par dégradation thermique et pouvant nuire à la qualité du produit emballé. La perméabilité aux gaz est également importante dans le cadre de la fabrication de bouteilles contenant des sodas, dont il faut préserver le plus longtemps possible la nature gazeuse [30].

Le tableau I-2 recense les propriétés barrières du PET en fonction de sa cristallinité.

	Coefficient de perméabilité ($\text{cm}^3 \times 10^{13}$)	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^6$)	Solubilité ($\text{cm}^3 \times 10^6$)
PET amorphe	/ 0.011	/ 0.0019	/ 0.55
Azote N ₂	0.044	0.0045	0.98
Oxygène O ₂	0.227	0.0008	28
PET amorphe	/ 0.005	/ 0.0013	/ 0.45
Azote N ₂	0.026	0.0035	0.72
Oxygène O ₂	0.118	0.0006	20

Tableau I-2 : Propriétés barrières de PET amorphe et cristallin à 25°C [31].

4. La production les bouteilles en PET

Le PET utilisé pour la fabrication des bouteilles destinées au contact des aliments et de l'eau est un polymère semi-cristallin. Pour en produire, il faut que la masse molaire moyenne du PET est inférieure à 24000 g/mol pour obtenir des propriétés mécaniques adéquates, telles que le fluage, la résistance mécanique et les barrières aux gaz [32].

Les bouteilles en PET sont élaborées par injection-soufflage .

4.1. Transformation du PET / Mise en forme des bouteilles

La fabrication des bouteilles en PET consiste en l'extrusion des granulés suivie du moulage de la matière fondue pour obtenir la préforme et le soufflage de celle-ci. Ces procédés peuvent être réalisés simultanément ou bien séparément [17,33].

Le procédé s'effectue en deux étapes :

- le moulage (ou injection) ;
- le soufflage.

4.1.1. le moulage ou injection du PET

Afin de figer le PET dans un état amorphe. Le PET peut être injecté dans le moule froid en une seule fois pour former la préforme [34]. La température d'injection de la matière fondue varie entre 270 et 290°C selon les procédés [33].

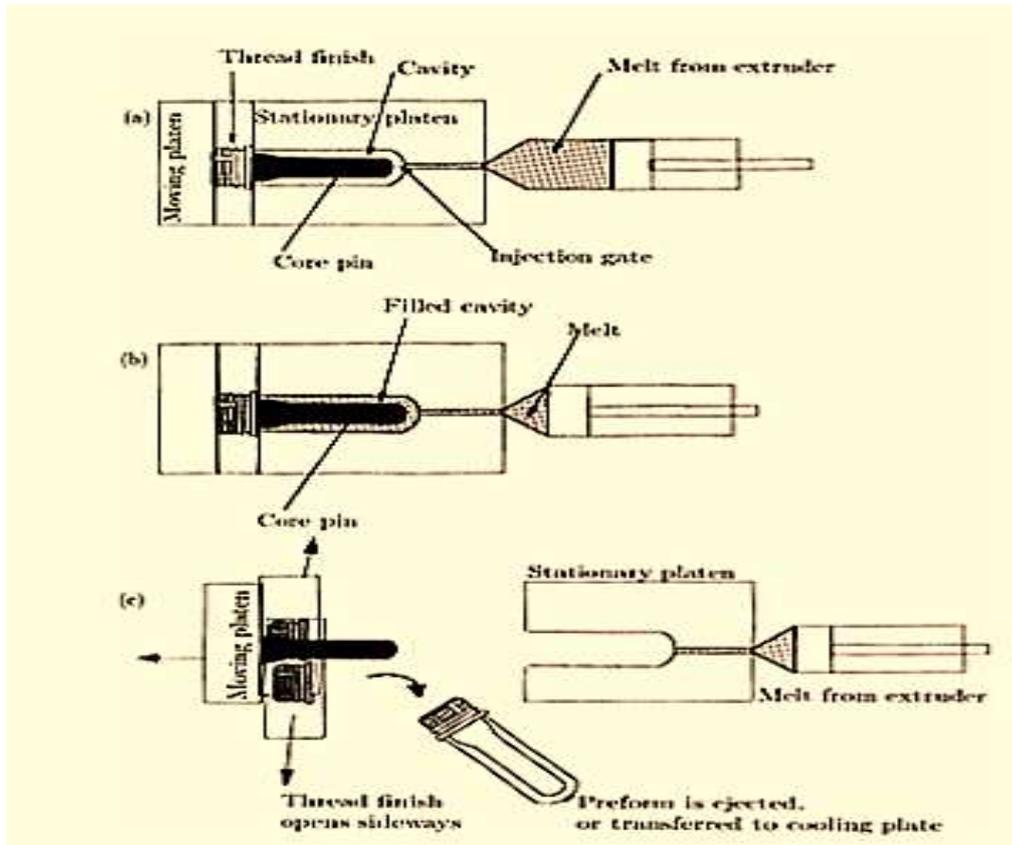


Figure I-3 : Processus de fabrication des préformes, (a) fermeture du moule ; (b) le polymère fondu est injecté ; (c) le moule est ouvert et la préforme éjectée [35].

4.1.2. Le soufflage

Cette étape permet de mettre en forme la bouteille. La préforme est chauffée par rayonnement infrarouge à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) vers 95 à 100°C, puis placée dans le moule de soufflage. La préforme est bi-orienté par étirement axial et radial, par soufflage à chaud et sous pression ($30 < P < 40$ bars) afin d'obtenir la bouteille définitive (figure I-4) [36].

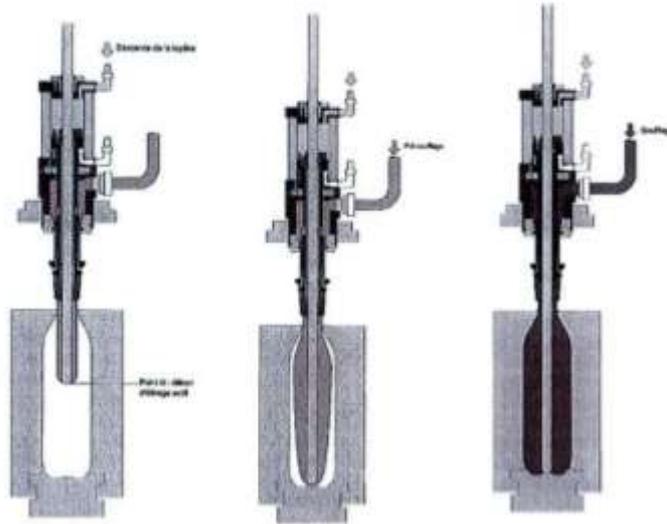


Figure I-4 : Mise en forme des bouteilles en PET [37].

5. Dégradation du PET

La dégradation des polymères est liée à la structure chimique de la matrice, aux additifs et aux charges ajoutées et leur application, ainsi les conditions de la mise en œuvre. Elle intervient essentiellement au niveau de :

- ✓ L'altération des propriétés des matériaux organiques par modification de leur structure et diminution de leur masse moléculaire;
- ✓ La production de substances de faibles masses moléculaires qui, en diffusant hors des polymères, entraînent des modifications de leur aspect et limitent leur utilisation dans les domaines de l'alimentation et de la santé ;

Quels que soient les facteurs de dégradation et l'évolution ultérieure des matériaux, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette rupture peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc. En général, seules les coupures photochimiques sont relativement sélectives [38].

5.1. Dégradation thermique

Au cours de cette dégradation, il y a donc formation de fin *de chaînes vinyliques* qui peuvent réagir avec une fin de chaîne alcoolique pour former de l'acétaldéhyde et une

fonction ester entre les deux chaînes de PET. Il y a également formation de fins de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorise les réactions d'hydrolyse [39].

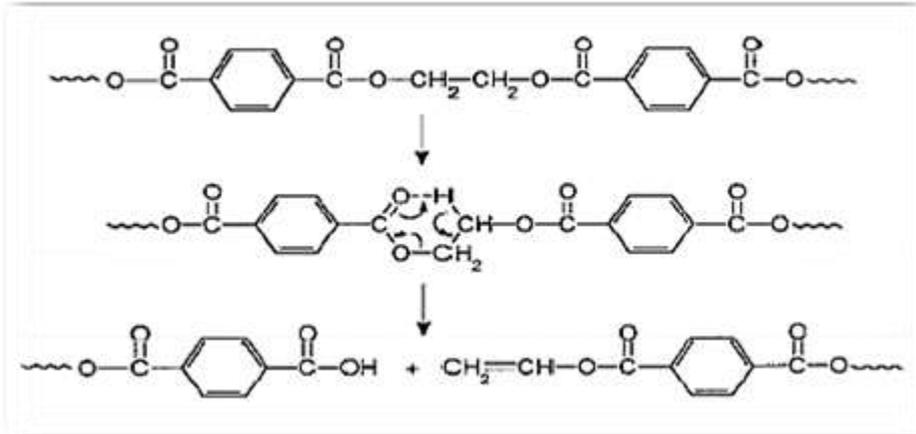


Figure I-5 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne [39].

5.2. Décomposition par hydrolyse et par oxydation :

Les réactions de dégradation par oxydation commencent par la formation d'hydroperoxydes au niveau des groupements méthylènes et conduisent, après scission homolytique, à la formation de radicaux libres, de fins de chaînes ester-vinyls et principalement carboxyliques qui favorisent l'hydrolyse [40- 41].

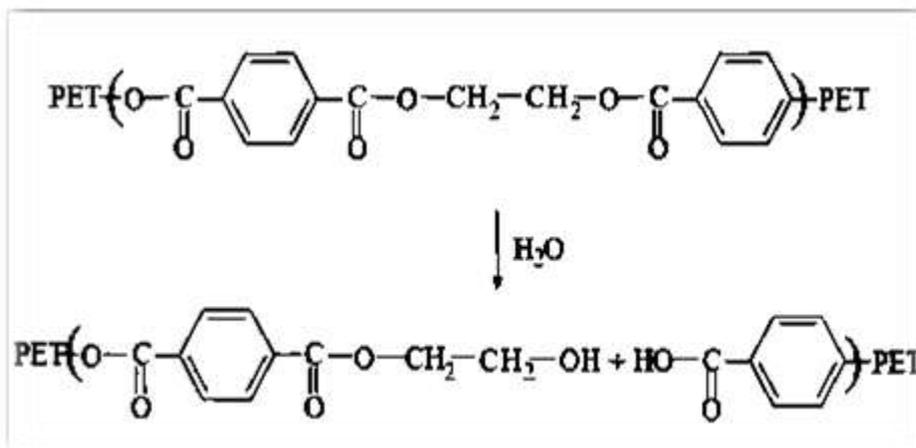


Figure I-6 : Dégradation du PET par hydrolyse [40].

6. Les applications du PET

- les applications techniques (automobile, isolant,...) ;
- les applications Sur le marché (des films, des plaques, des tissus ou de tiges de longueurs, épaisseurs (ou diamètres) et compositions très variables) ;

- les applications dans les domaines électriques (bobinages de moteurs électriques, condensateurs, câblerie, disquettes)
- les applications dans les domaines électroniques, ou bien dans l'audiovisuel (bandes magnétiques des cassettes vidéos et audio)
- les applications dans le domaine de emballage (bouteilles, rubans adhésifs, boites thermoformées),
- les fournitures de bureaux (films transparents, papiers carbonés),
- les applications dans la cuisine (sac de cuisson, barquette alimentaire, récipient en plastique, sacs plastiques Les bouteilles d'eau et de soude, verres à boire, récipients pour aliments, flacons souples,)
- les fibres de tapis, la gomme à mâcher ;
- les agitateurs à café, récipients pour les emballages, thermo soudée d'emballage en plastique ;
- ustensiles de cuisine,
- jouets ;
- les applications dans le domaine du génie civil (des géotextiles et des fibres courtes ou longues, tissées ou non tissée utilisés comme des renforcements des sols) **[42-44]**.



Figure I-7: Image de quelques produits en PET.

7. Les avantages est les inconvenants

7.1. Les avantages du PET

- léger ;
- faible coût de transport des emballages ;
- rentable ;
- pratique : les bouteilles en PET sont notamment adaptées à la consommation nomade.
- réformable : permet le multi-usager ;
- recyclable : le PET est le polymère de conditionnement domestique le plus recyclé ;
- attrayant : le PET offre de multiples possibilités de design avec une excellente finition ;
- incassable ;

- transparent ;
- aspect organoleptique : goût neutre ;
- stabilité chimique ;
- il dispose de bonnes propriétés barrières ;
- il offre une qualité stable, même après plusieurs utilisations ;
- il convient à diverses formes de décoration, parmi lesquelles l'impression, les étiquettes et les manchons ;
- une gamme de couleurs est facilement réalisable ;
- beaucoup de formes différentes sont possibles [45].

7.2. Les inconvénients du PET

- Moins résistant à la chaleur (il se déforme au-delà de 65 °C) ;
- Il vieillit et se raye [45].

8. Les interactions contenu-contenant

Les phénomènes d'échange entre le produit alimentaire et son emballage sont la résultante des interactions existant entre la matrice, l'emballage et son environnement, entraînant des effets sur le produit et /ou l'emballage [46].

Les principaux types d'interaction entre un aliment et son emballage plastique sont:

- ✓ la perméation : du produit vers le milieu extérieur ;
- ✓ la sorption : du produit vers le matériau ;
- ✓ la migration : du matériau vers le produit.

Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans la figure I-8 [47]:

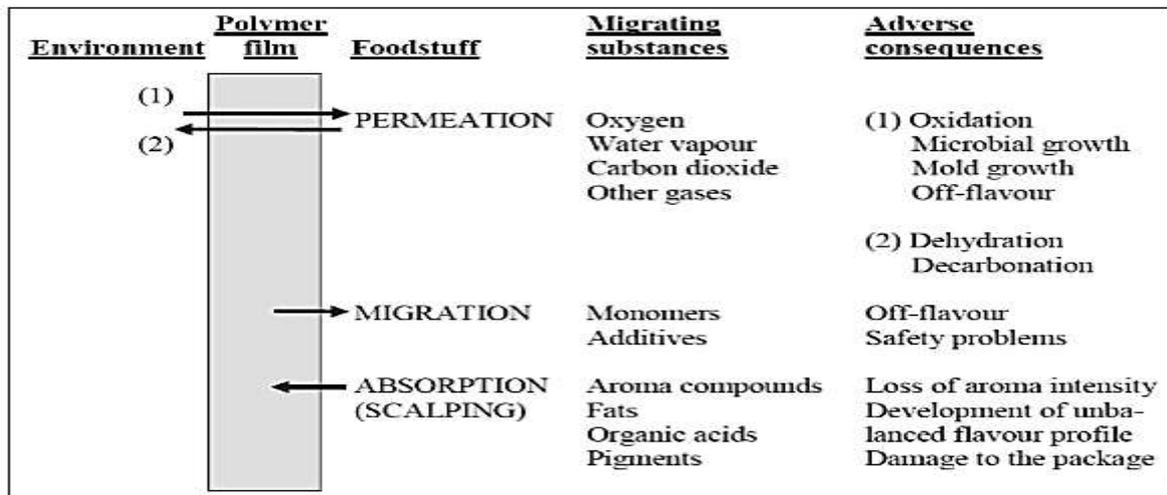


Figure 1-8: Transferts de matières emballage/aliment [47].

8.1. La migration

La migration est le terme générique en employé généralement pour désigner le transfert de substances chimique d'un matériau vers un aliment. [48]. On distingue alors :

8.1.1. La migration globale

Est une quantité globale de composés non volatils sans distinction, appelé aussi migrât, qui ont migré vers le produit. Il s'agit d'un critère d'inertie indépendant de la toxicité même de ce migrât.

8.1.2. La migration spécifique

Est une quantité d'un composé bien particulier auquel on s'intéresse et qui a pu migrer. On parle de migrant [48].

A la mise en contact d'un matériau d'emballage (le contenant) avec un produit (le contenu), plusieurs types de phénomènes peuvent se produire :

- **De nature physique**, tels que l'usure du matériau ou son abrasion par frottement, par exemple de fibres de papier entrainées par les cristaux de sucre emballés en sac,
- **De nature chimique** qui dépendent souvent de la nature du matériau et de l'agressivité du produit au contact : dégradation de la protection au contact du produit (métaux) échanges ioniques (verre et céramiques), dissolution, réaction chimique (par ex : le stress cracking pour les matériaux plastiques),

- **De nature physico-chimique** qui font intervenir le transfert de substances du matériau vers le produit contenu ou l'inverse. On peut ainsi observer des phénomènes d'adsorption à la surface du matériau, voire d'absorption, après diffusion, dans le matériau, de substances provenant du produit contenu. C'est le cas notamment des matières grasses et des composés aromatiques, occasionnant ainsi des modifications sensorielles du produit en question,
- **De nature microbiologique** mettant en cause la contamination du produit contenu par des micro-organismes situés en surface du matériau d'emballage.

8.2. La sorption

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère [12], En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [49].

Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [50]. De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants [51,52].

8.3. La perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O₂ vers l'aliment, le CO₂ vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini.

En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [50].

9. Les facteurs d'influence sur la migration

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage [52].

Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que, l'état structural et la morphologie du polymère.

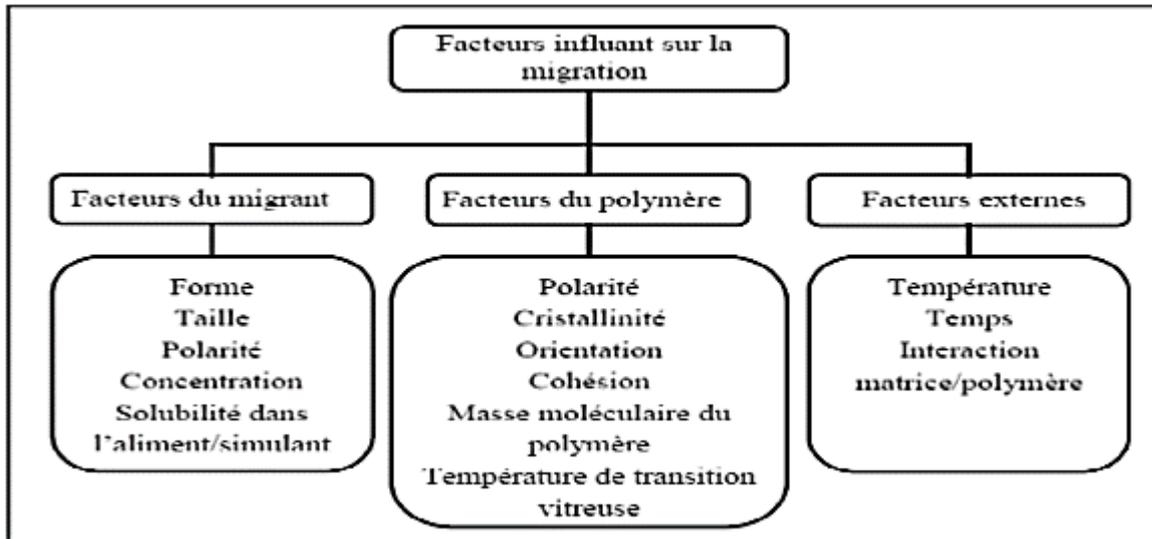


Figure I-9: Schéma représentatif des facteurs influant sur la migration [53].

❖ Facteurs du migrant

La migration dépend de la structure chimique du migrant tel que la forme, la taille, la polarité, la concentration du migrant ainsi que sa solubilité dans l'aliment ou dans le simulant [53].

❖ Facteurs du polymère

La migration dépend aussi des caractéristiques morphologiques et chimiques du polymère tel que la polarité, la cristallinité, l'orientation et la cohésion des chaînes moléculaires, la masse moléculaire du polymère, et de la température de transition vitreuse [53].

❖ Facteurs externes

En outre, la migration dépend des facteurs externes tel que la température, le temps de stockage et des interactions contenant – contenu

10. Les migrants potentiels

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000g/mol sont susceptibles de poser un risque pour la santé. En effet, le comité scientifique de l'alimentation

humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure à 1000g/mol sont peu assimilées dans le tractus gastro-intestinal [54].

11. Principes des tests de migration et la réglementation

Les essais de migration utilisés pour vérifier la migration globale sont effectués avec des simulants dans des conditions d'essai de migration définies par convention

11.1. Simulateur d'aliments

Il n'est pas toujours possible d'utiliser des aliments pour tester des matériaux en contact avec les denrées alimentaires, on a recours à des simulateurs d'aliments. Par convention, ceux-ci sont classés selon les caractéristiques d'un ou de plusieurs types d'aliments comme le montre le tableau I-3

Tableau I-3: Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration [55].

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Nom du simulateur
Aliments aqueux de $\text{PH} \geq 4.5$	Eau distillée ou de qualité équivalente	A
Aliment acide de $\text{PH} \leq 4.5$	Acide acétique à 3% (p/v) dans l'eau	B
Aliment alcoolisés	Ethanol à 10%(v/v) ou au titre réel si supérieur à 10%	C
Aliments gras	Huile d'olive si la méthode analytique la permet. Sino elle peut être remplacée par un mélange de triglycéride synthétique (HB307,Myglyol) ou de l'huile de tournesol ou de maïs	D
Aliments secs	Poly (phénylène oxide)	Néant

Les emballages doivent être nettoyés et stérilisés avant le remplissage. Le peroxyde d'hydrogène et l'acide péraétique sont les produits de nettoyage les plus couramment utilisés pour la décontamination des emballages plastiques utilisés par les procédés aseptiques. Un schéma du procédé de conditionnement aseptique à froid en emballages PET est donné dans la Figure 1-10.

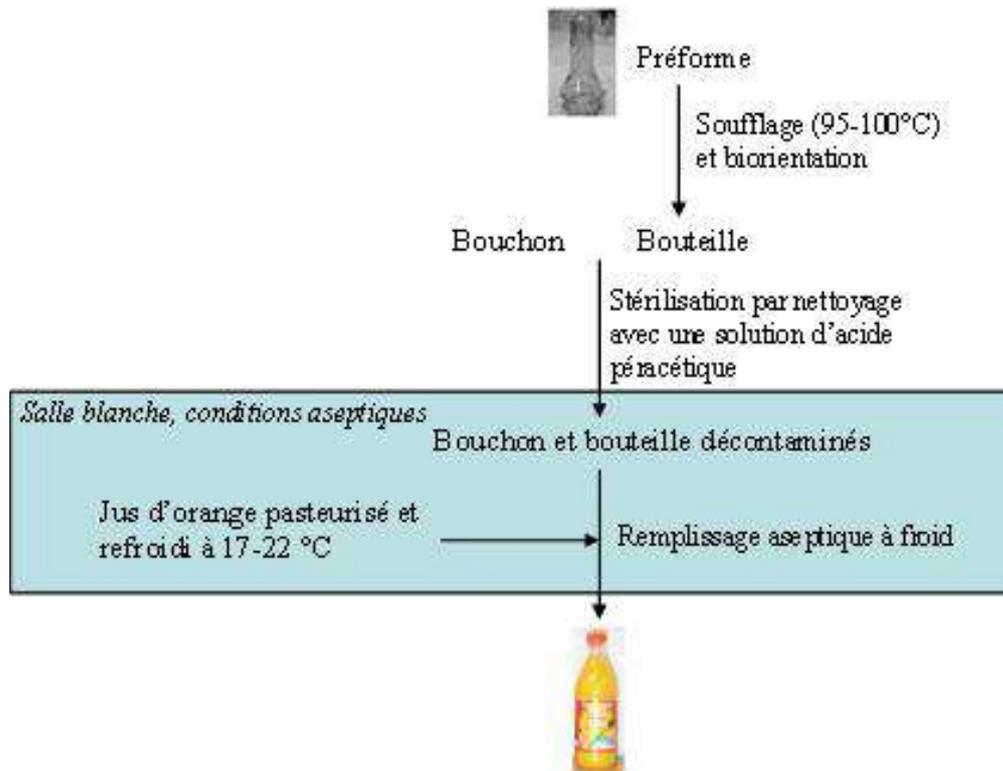


Figure 1-10. Schéma d'un procédé de remplissage aseptique à froid [53].

CHAPITRE II :
DESCRIPTION DES MÉTHODES UTILISÉES

I. Introduction

Les applications des plastiques dans tous les domaines, en particulier dans différents moyens de transport, dans les sciences et les techniques les plus récentes de l'électronique, de l'informatique, de la bureautique ou de la communication ont pour conséquence l'utilisation de ces matériaux à des niveaux de contraintes souvent proches des limites supportables. Les marges de sécurité se trouvent, de ce fait, de plus en plus réduites. Il est donc nécessaire de contrôler plus étroitement leurs caractéristiques.

L'importance qualitative et quantitative de certaines applications des plastiques, nous amène à citer des méthodes d'essais qui, bien peuvent être généralisées [56].

Le présent chapitre décrit les essais physico-chimiques généraux, les essais spectroscopiques et morphologiques utilisés dans le cadre de notre travail.

II. Absorption d'eau

La mesure de cette caractéristique permet d'évaluer les éventuelles variations de masse de certains plastiques utilisés en contact avec de l'eau ou exposés à l'humidité. L'absorption est déterminée [56].

- ✓ Soit *par immersion* dans de l'eau froide ou dans l'eau bouillante ;
- ✓ Soit *par exposition dans une enceinte* à humidité et température définies.

III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR

La spectroscopie FTIR consiste à exciter ou irradier un échantillon à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, puis enregistrer les spectres.

Cette technique permet d'identifier la nature des fonctions chimiques présentes au sein d'un composé à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques [57-58].

Nous avons analysé nos matériaux en FTIR par le mode ATR (La réflexion totale atténuée communément appelée ATR, en anglais « *Attenuated Total Reflection* »).

Cette technique est aujourd'hui très employée dans l'industrie, [59-60].

Elle permet en effet :

- ✓ l'identification de composés organiques, quel que soit leur état (solide, liquide ou gaz...);

- ✓ déterminer la teneur d'une substance dans un mélange ;
- ✓ détecter les interactions intra ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules ;
- ✓ étudier les modifications de la structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

III.1. Principe de fonctionnement

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui le traverse en excitant la structure de ses molécules. Le détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte un ensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre, véritable empreinte digitale de l'échantillon [59].

La loi la plus simple d'absorption de l'intensité lumineuse par une substance est la loi de **Beer-Lambert**. Cette loi relie l'absorption de la lumière à la concentration de la substance à analyser, par la relation [61].

$$D_o = A = \log (I_0 / I_t) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

A: Absorbance;

D_o: densité optique;

I₀: Intensité du rayonnement incident;

I_t: Intensité du rayonnement transmis;

ε: Coefficient d'extinction molaire (l / cm**mol*);

C: concentration de l'espèce absorbante (*mol* / l);

L: Epaisseur de l'échantillon traversé par le faisceau (cm).

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique entre 4000 et 400 *cm*⁻¹. Il s'agit de l'infrarouge moyen correspondant à des énergies de transition entre niveaux vibrationnels [61].

Le schéma d'un spectrophotomètre IRTF est représenté dans la figure II-1

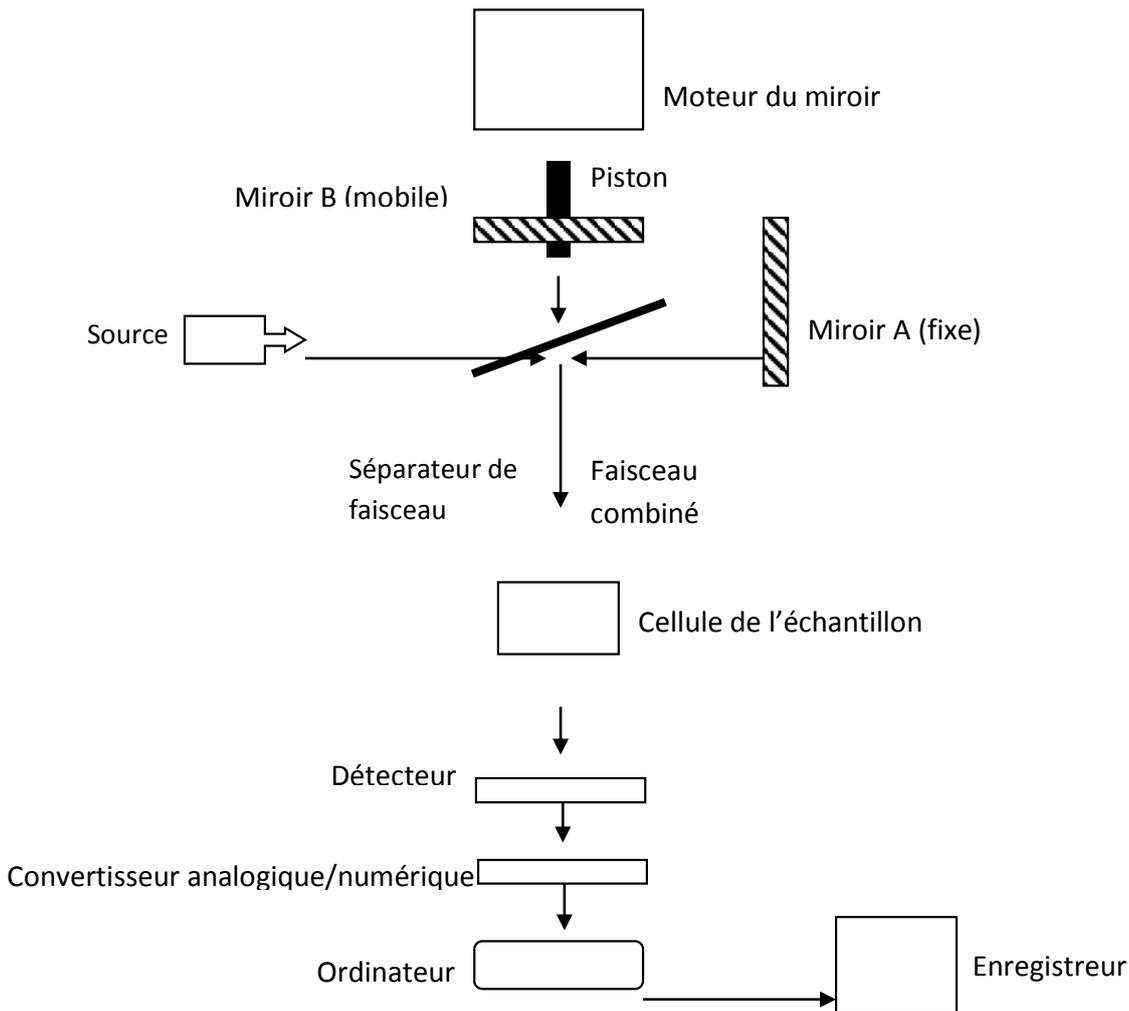


Figure II-1 : Schéma d'un spectromètre IRTF [61].

III.2. Avantages de l'IRTF

Les avantages de cette technique sont :

- augmentation du rapport signal/bruit et amélioration de la résolution.
- pas de dérive des fréquences
- rapide.
- réduction des rayonnements parasites.

- possibilité de couvrir les domaines du proche, moyen et lointain infrarouge avec le même spectromètre ;
- possibilité de manipuler les spectres arithmétiquement avec de nombreuses façons.

[62].

IV. La spectrométrie d'adsorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'adsorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui permet de doser une soixantaine d'éléments chimique à l'état de traces contenus dans une solution. Elle est en outre la technique la plus utilisée actuellement, elle s'adapte bien à toutes les matrices biologiques et environnementales. La SAA peut analyses des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, des engrais, des sédiments et des liquides biologiques.

IV.1. Principe de fonctionnement

Cette méthode d'analyse permet de doser des éléments chimiques à l'état de trace ou en très faible concentration,

Principes de fonctionnement

Les techniques de spectroscopie d'absorption atomique (AAS) reposent sur le fait qu'un élément atomisé absorbera la lumière d'une longueur d'onde caractéristique, le faisant quitter l'état fondamental vers un état excité.

La quantité d'énergie lumineuse absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes analysés dans le trajet optique.

La technique est étalonnée en introduisant des concentrations connues d'atomes analytes dans le trajet optique et en faisant un graphique d'absorption par rapport à la concentration contenu dans la solution.

On distingue deux types de la SAA, selon le mode opératoire :

- ❖ La flamme qui a pour objet d'analyser des éléments en abondance, le gaz vecteur utilisé est l'acétylène.
- ❖ Le four est désigner à analyse des éléments à l'état de traces, il utilise l'argon ou l'azote comme gaz vecteur [63].

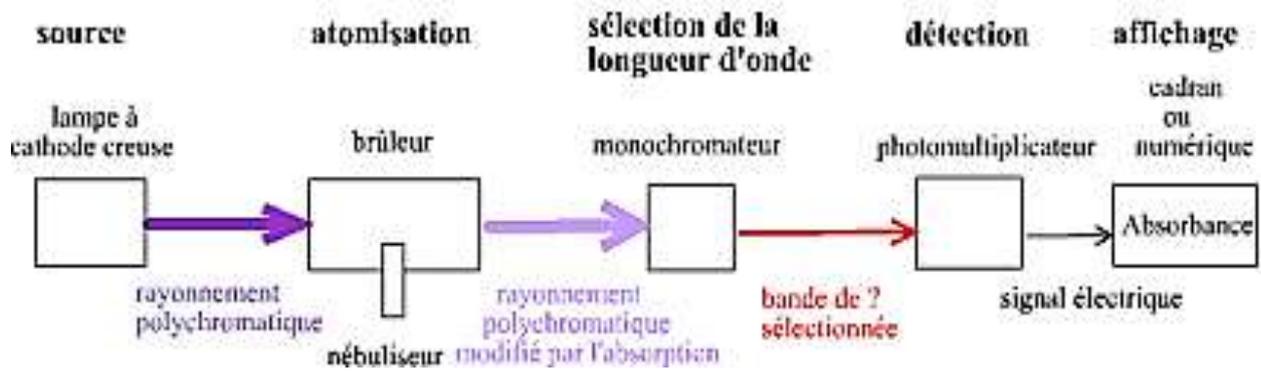


Figure II-2: schéma explicatif de la méthode de spectrométrie d'adsorption atomique [64].

IV.3. Les avantages de la SAA

Elle présente de nombreux avantages :

- haute sensibilité ;
- grande spécificité ;
- rapidité ;
- Faible ;
- facilité de préparation des solutions étalons.

V. Le microscope optique

Le microscope est un instrument permettant l'observation visuelle de petits objets proches de l'observateur, usuellement indiscernables à l'œil nu même lorsqu'ils sont placés au *pointum proximum*, ainsi à l'instar du loup, une des propriétés principales de cet appareil est donc son grossissement, c'est-à-dire son aptitude à fournir une image agrandie angulairement de l'objet étudié [65].

V.1. Anatomie d'un microscope

Un microscope à transmission comporte principalement les éléments suivants :

- source : la première source utilisée était le soleil. Par la suite, la lampe halogénée a remplacé la source naturelle, offrant plus de puissance, une intensité plus constante
- condenseur : c'est principalement une lentille servant à concentrer la lumière de la source lumineuse sur l'échantillon. Son rôle est essentiel pour la qualité des images, notamment le contraste et la résolution.

Il peut se résumer à une simple lentille à fort pouvoir grossissant. c'est lui qui détermine la résolution optique du microscope. [66].

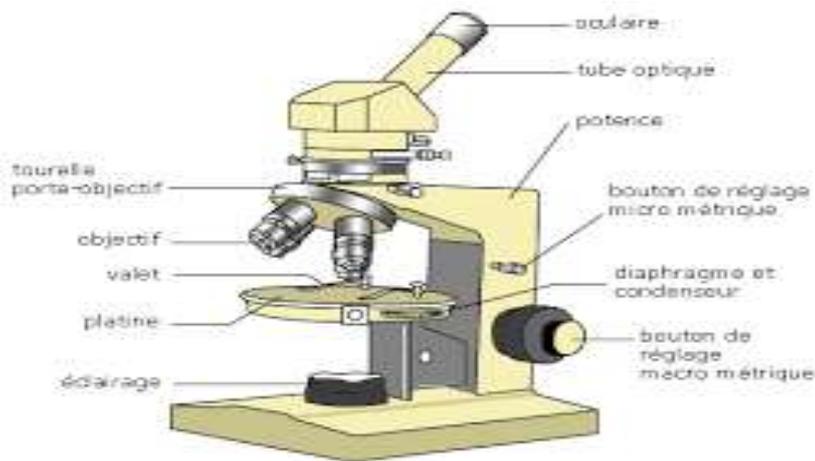


Figure II-3: Microscope optique [67].

V.2. Principe de fonctionnement

Le microscope dans sa forme la plus réduite est constitué d'un simple objectif et d'un oculaire, c'est-à-dire de deux lentilles convergentes. Ces deux lentilles forment une image très agrandie de l'objet et permettent d'observer des détails fins dans l'échantillon.

Ainsi, la puissance et le grossissement du microscope sont égaux aux produits du grandissement de l'objectif et, respectivement de la puissance et du grandissement de l'oculaire (grossissement final jusqu'à 2000x). Le grandissement de l'objectif et le grossissement de l'oculaire sont habituellement gravés sur les montures de ces éléments. [66].

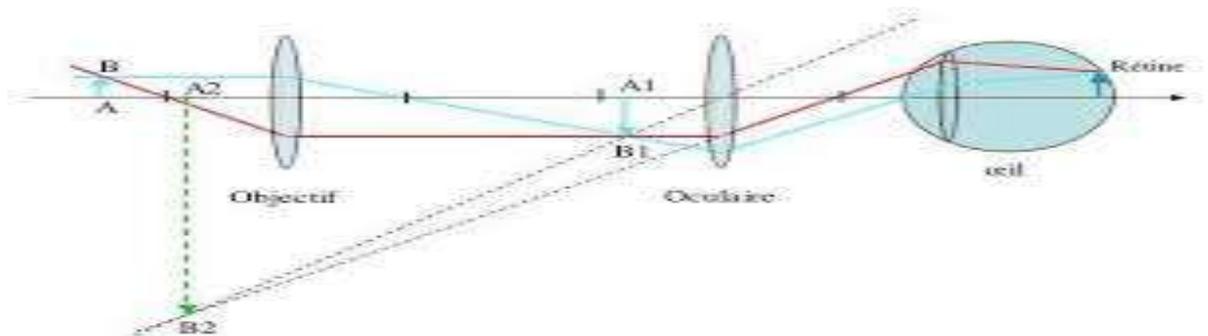


Figure II-4: Schéma explicatif du fonctionnement du microscope optique [68].

VI. Analyse thermogravimétrie ATG

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée [69,70].

VI.1. Principe de fonctionnement

L'appareil utilisé est un thermogravimétrie, composé essentiellement de trois parties fondamentales : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon, le four avec sa régulation de température et le dispositif d'enregistrement. La figure ci-dessus illustre le schéma d'un thermogravimètre [71].

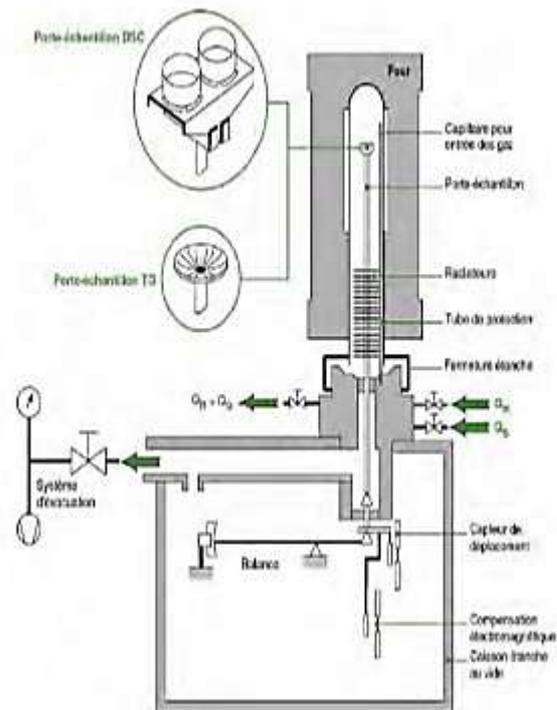


Figure II-5 : Principe de fonctionnement de la thermo balance d'analyse thermogravimétrie [72].

CHAPITRE II :
DESCRIPTION DES MÉTHODES UTILISÉES

I. Introduction

Les applications des plastiques dans tous les domaines, en particulier dans différents moyens de transport, dans les sciences et les techniques les plus récentes de l'électronique, de l'informatique, de la bureautique ou de la communication ont pour conséquence l'utilisation de ces matériaux à des niveaux de contraintes souvent proches des limites supportables. Les marges de sécurité se trouvent, de ce fait, de plus en plus réduites. Il est donc nécessaire de contrôler plus étroitement leurs caractéristiques.

L'importance qualitative et quantitative de certaines applications des plastiques, nous amène à citer des méthodes d'essais qui, bien peuvent être généralisées [56].

Le présent chapitre décrit les essais physico-chimiques généraux, les essais spectroscopiques et morphologiques utilisés dans le cadre de notre travail.

II. Absorption d'eau

La mesure de cette caractéristique permet d'évaluer les éventuelles variations de masse de certains plastiques utilisés en contact avec de l'eau ou exposés à l'humidité. L'absorption est déterminée [56].

- ✓ Soit *par immersion* dans de l'eau froide ou dans l'eau bouillante ;
- ✓ Soit *par exposition dans une enceinte* à humidité et température définies.

III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR

La spectroscopie FTIR consiste à exciter ou irradier un échantillon à l'aide d'un rayonnement électromagnétique, puis enregistrer les spectres.

Cette technique permet d'identifier la nature des fonctions chimiques présentes au sein d'un composé à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques [57-58].

Nous avons analysé nos matériaux en FTIR par le mode ATR (La réflexion totale atténuée communément appelée ATR, en anglais « *Attenuated Total Reflection* »).

Cette technique est aujourd'hui très employée dans l'industrie, [59-60].

Elle permet en effet :

- ✓ l'identification de composés organiques, quel que soit leur état (solide, liquide ou gaz...);

- ✓ déterminer la teneur d'une substance dans un mélange ;
- ✓ détecter les interactions intra ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules ;
- ✓ étudier les modifications de la structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines.

III.1. Principe de fonctionnement

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui le traverse en excitant la structure de ses molécules. Le détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte un ensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre, véritable empreinte digitale de l'échantillon [59].

La loi la plus simple d'absorption de l'intensité lumineuse par une substance est la loi de **Beer-Lambert**. Cette loi relie l'absorption de la lumière à la concentration de la substance à analyser, par la relation [61].

$$D_o = A = \log (I_0 / I_t) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

A: Absorbance;

D_o: densité optique;

I₀: Intensité du rayonnement incident;

I_t: Intensité du rayonnement transmis;

ε: Coefficient d'extinction molaire (l / cm*mol);

C: concentration de l'espèce absorbante (mol / l);

L: Epaisseur de l'échantillon traversé par le faisceau (cm).

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique entre 4000 et 400 cm⁻¹. Il s'agit de l'infrarouge moyen correspondant à des énergies de transition entre niveaux vibrationnels [61].

Le schéma d'un spectrophotomètre IRTF est représenté dans la figure II-1

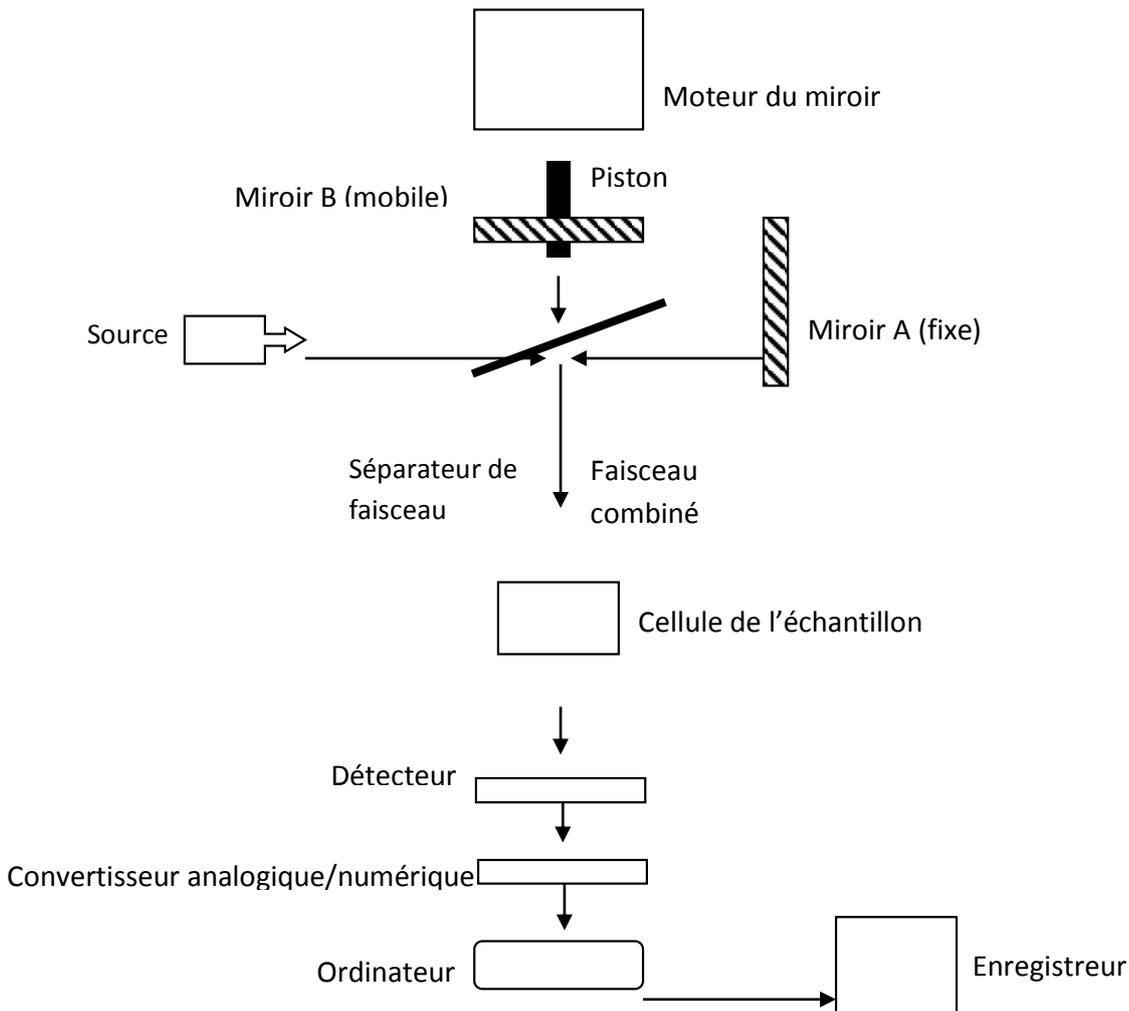


Figure II-1 : Schéma d'un spectromètre IRTF [61].

III.2. Avantages de l'IRTF

Les avantages de cette technique sont :

- augmentation du rapport signal/bruit et amélioration de la résolution.
- pas de dérive des fréquences
- rapide.
- réduction des rayonnements parasites.

- possibilité de couvrir les domaines du proche, moyen et lointain infrarouge avec le même spectromètre ;
- possibilité de manipuler les spectres arithmétiquement avec de nombreuses façons.

[62].

IV. La spectrométrie d'adsorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'adsorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui permet de doser une soixantaine d'éléments chimique à l'état de traces contenus dans une solution. Elle est en outre la technique la plus utilisée actuellement, elle s'adapte bien à toutes les matrices biologiques et environnementales. La SAA peut analyses des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, des engrais, des sédiments et des liquides biologiques.

IV.1. Principe de fonctionnement

Cette méthode d'analyse permet de doser des éléments chimiques à l'état de trace ou en très faible concentration,

Principes de fonctionnement

Les techniques de spectroscopie d'absorption atomique (AAS) reposent sur le fait qu'un élément atomisé absorbera la lumière d'une longueur d'onde caractéristique, le faisant quitter l'état fondamental vers un état excité.

La quantité d'énergie lumineuse absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes analysés dans le trajet optique.

La technique est étalonnée en introduisant des concentrations connues d'atomes analytes dans le trajet optique et en faisant un graphique d'absorption par rapport à la concentration contenu dans la solution.

On distingue deux types de la SAA, selon le mode opératoire :

- ❖ La flamme qui a pour objet d'analyser des éléments en abondance, le gaz vecteur utilisé est l'acétylène.
- ❖ Le four est désigner à analyse des éléments à l'état de traces, il utilise l'argon ou l'azote comme gaz vecteur [63].

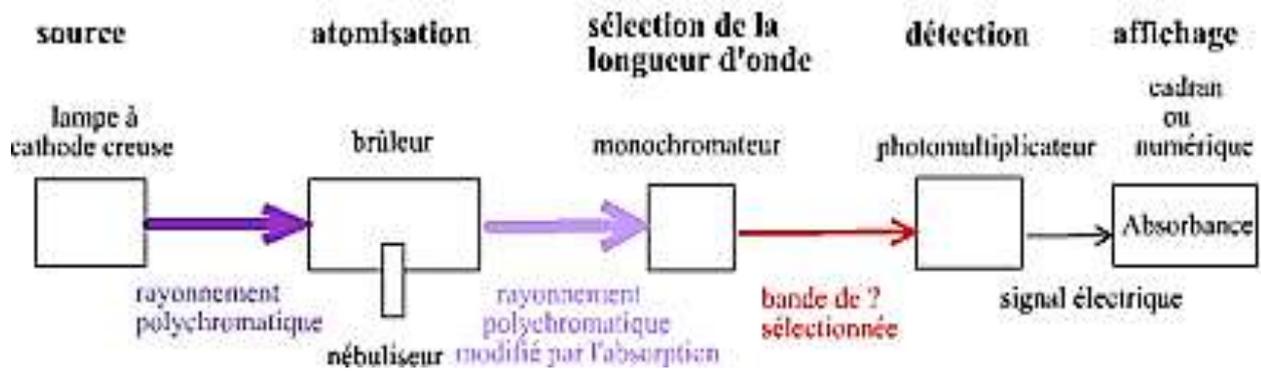


Figure II-2: schéma explicatif de la méthode de spectrométrie d'adsorption atomique [64].

IV.3. Les avantages de la SAA

Elle présente de nombreux avantages :

- haute sensibilité ;
- grande spécificité ;
- rapidité ;
- Faible ;
- facilité de préparation des solutions étalons.

V. Le microscope optique

Le microscope est un instrument permettant l'observation visuelle de petits objets proches de l'observateur, usuellement indiscernables à l'œil nu même lorsqu'ils sont placés au *pointum proximum*, ainsi à l'instar du loup, une des propriétés principales de cet appareil est donc son grossissement, c'est-à-dire son aptitude à fournir une image agrandie angulairement de l'objet étudié [65].

V.1. Anatomie d'un microscope

Un microscope à transmission comporte principalement les éléments suivants :

- source : la première source utilisée était le soleil. Par la suite, la lampe halogénée a remplacé la source naturelle, offrant plus de puissance, une intensité plus constante
- condenseur : c'est principalement une lentille servant à concentrer la lumière de la source lumineuse sur l'échantillon. Son rôle est essentiel pour la qualité des images, notamment le contraste et la résolution.

Il peut se résumer à une simple lentille à fort pouvoir grossissant. c'est lui qui détermine la résolution optique du microscope. [66].

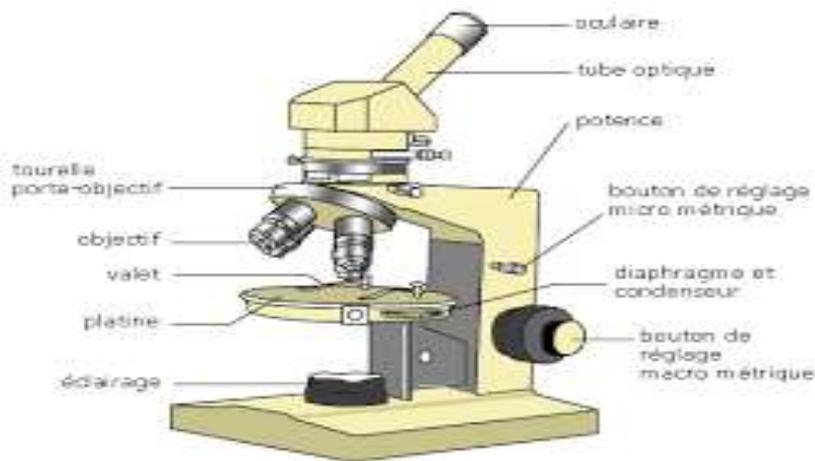


Figure II-3: Microscope optique [67].

V.2. Principe de fonctionnement

Le microscope dans sa forme la plus réduite est constitué d'un simple objectif et d'un oculaire, c'est-à-dire de deux lentilles convergentes. Ces deux lentilles forment une image très agrandie de l'objet et permettent d'observer des détails fins dans l'échantillon.

Ainsi, la puissance et le grossissement du microscope sont égaux aux produits du grandissement de l'objectif et, respectivement de la puissance et du grandissement de l'oculaire (grossissement final jusqu'à 2000x). Le grandissement de l'objectif et le grossissement de l'oculaire sont habituellement gravés sur les montures de ces éléments. [66].

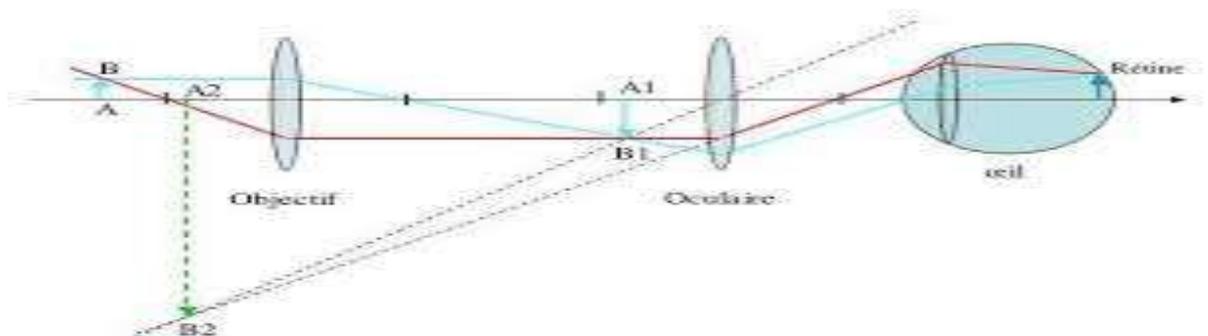


Figure II-4: Schéma explicatif du fonctionnement du microscope optique [68].

VI. Analyse thermogravimétrie ATG

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée [69,70].

VI.1. Principe de fonctionnement

L'appareil utilisé est un thermogravimétrie, composé essentiellement de trois parties fondamentales : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon, le four avec sa régulation de température et le dispositif d'enregistrement. La figure ci-dessus illustre le schéma d'un thermogravimètre [71].

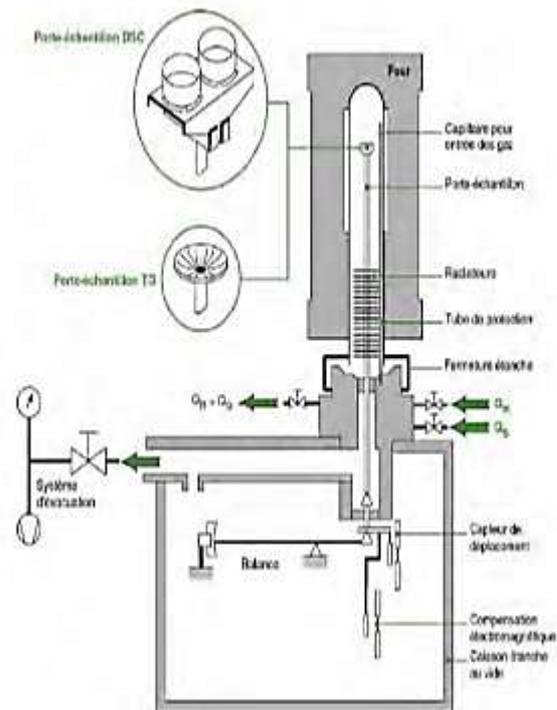


Figure II-5 : Principe de fonctionnement de la thermo balance d'analyse thermogravimétrie [72].

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous rappellerons d'abord le mode opératoire pour la préparation des pastilles et la cellule de migration, ensuite, nous citerons les différentes techniques d'analyses avec leurs protocoles expérimentales utilisés au sein de cette étude.

II. Méthodologie expérimentale

Ce présent travail réalisé sur l'étude du phénomène des interactions contenu-contenant est basé sur les essais de migration (pastilles/milieux simulateurs). A cet effet, les pastilles ont été préparées et deux milieux simulateurs ont été sélectionnés selon leur degré d'acidité. Les différentes démarches suivies sont élaborées dans cette partie.

II.1. Protocole de test de migration

Les tests de migration sont réalisés selon la littérature et les recommandations des directives 93/8/CEE et 97/48/CE [73,74] qui fixent les conditions d'essai, à savoir liquides simulateurs, température et durées de contact.

Pour réaliser ce travail, la bouteille en polyéthylène téréphtalate (PET) utilisée pour emballer le jus est représentée dans la figure III-1. La bouteille est découpée à l'aide d'un ciseau en pastilles de diamètre $18 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$, chaque pastille est trouée au milieu et placée sur un fil inoxydable tout en étant séparée par une bague séparatrice en verre de façon à ce que les deux faces de la pastille soient en contact avec le milieu simulateur.

Deux milieux simulateurs ont été choisis selon leur degré d'acidité

- ❖ pH=7 : Eau distillée (remplace l'eau emballée),
- ❖ pH=3,5-4 : Acide acétique aqueux à 3% d'eau (remplace le jus emballé).

12 pastilles pesées sont immergées dans 120 ml du milieu simulateur, la figure III-2 montre la cellule de migration représentative et la figure III-3 montre la cellule de migration utilisée pour ce protocole.

La cellule de migration de chaque milieu simulateur est ensuite mise dans un réfrigérateur pour maintenir la température de cette dernière à 4°C . Et la seconde cellule pour chaque milieu simulateur a été maintenue à la température ambiante (environ 20°C).

Un prélèvement d'une pastille et de 10 ml du milieu simulateur sont effectués chaque 24h pendant 12 jours.

Les pastilles prélevées sont essuyées à l'aide d'un papier bavoir adéquat et repesées.



Figure III-1 : Bouteille en PET.

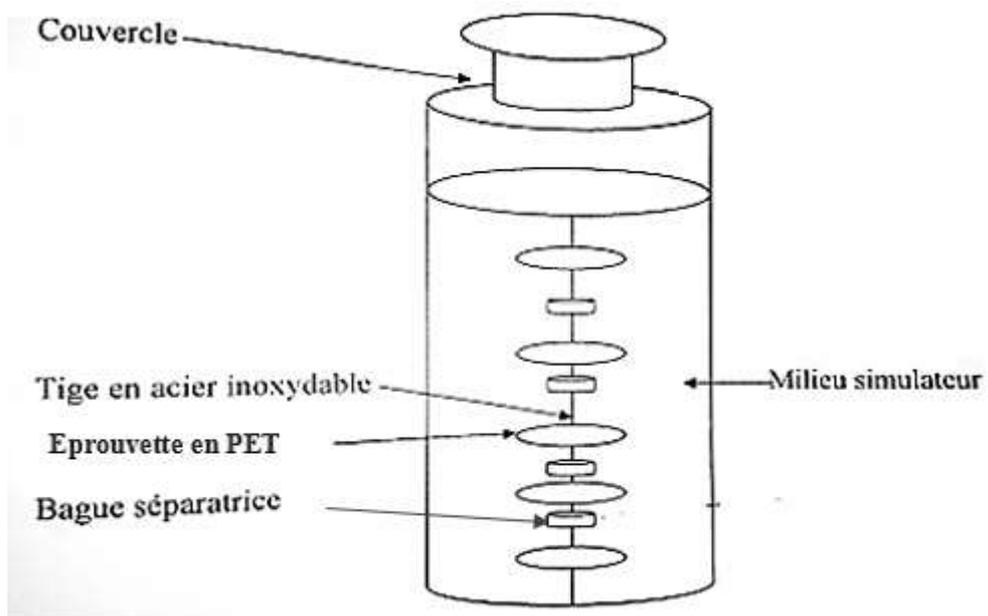


Figure III-2 : Cellule de migration représentative



Figure III-3 : La cellule de migration réalisée.

III. Mesure et méthode d'analyse de la migration

III.1. Etude de la migration globale

La migration globale est définie par la variation de la masse des éprouvettes immergées dans les deux milieux simulateurs : l'acide acétique aqueux à 3% et l'eau distillée. La variation de la masse révèle l'interaction entre le milieu simulateur et les pastilles.

L'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact est donnée par la relation suivante:

$$\tau(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

m_0 : masse de l'éprouvette avant le contact avec le milieu simulateur.

m_1 : masse de l'éprouvette après le contact avec le milieu simulateur.

En suivant l'évolution de la variation de la masse, on peut déduire le phénomène qui se produit. En effet, quand on observe une augmentation de la masse, cela signifie qu'il y'a eu une pénétration du milieu simulateur dans l'éprouvette (phénomène de sorption ou absorption). Or, si il y'a une diminution de la masse, cela signifie que l'éprouvette a perdu une quantité de ses constituants vers le milieu simulateur (phénomène de migration).

Une balance analytique de la marque SHIMADZU d'une précision de 0,00001 est utilisée pour la pesée.

III.2. Etude de la migration spécifique

III.2.1. La spectrométrie d'adsorption atomique

La spectrométrie d'adsorption atomique a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier le calcium (Zn) présent dans le milieu simulateur dont il été mis en contact avec le PET.

Pour cela, on a utilisé un appareil de marque Perkin Elmer en mode flamme (ou four comme le montre la figure III-4). On a pris 10 ml du milieu simulateur (eau distillée et acide acétique aqueux à 3%) du 0, 3, 9 et 12 jours de contact.



Figure III-4 : Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) type Four.

III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR

Les pastilles sont analysées avant (témoin) et après le contact avec le milieu simulateur par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR à l'aide d'un appareil de Perkin Elmer Spectrum Two.

III.2.3. Microscopie optique

Le microscope optique de marque OXION a été utilisé dans le but d'observer les modifications dans la morphologie des éprouvettes mises en contact pendant 12 jours dans le milieu simulateur néanmoins la pastille témoin.

III.2.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique mesurant la variation de la perte de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère

Lors de l'essai, un échantillon polymère de 4 à 8 mg est placé dans un appareil de marque TGA 2 Mettler Toledo. Le chauffage est effectué à une vitesse de 20°C/min sous azote. Dans une plage de température allant de 30 à 600 °C.

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous rappellerons d'abord le mode opératoire pour la préparation des pastilles et la cellule de migration, ensuite, nous citerons les différentes techniques d'analyses avec leurs protocoles expérimentales utilisés au sein de cette étude.

II. Méthodologie expérimentale

Ce présent travail réalisé sur l'étude du phénomène des interactions contenu-contenant est basé sur les essais de migration (pastilles/milieux simulateurs). A cet effet, les pastilles ont été préparées et deux milieux simulateurs ont été sélectionnés selon leur degré d'acidité. Les différentes démarches suivies sont élaborées dans cette partie.

II.1. Protocole de test de migration

Les tests de migration sont réalisés selon la littérature et les recommandations des directives 93/8/CEE et 97/48/CE [73,74] qui fixent les conditions d'essai, à savoir liquides simulateurs, température et durées de contact.

Pour réaliser ce travail, la bouteille en polyéthylène téréphtalate (PET) utilisée pour emballer le jus est représentée dans la figure III-1. La bouteille est découpée à l'aide d'un ciseau en pastilles de diamètre $18 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$, chaque pastille est trouée au milieu et placée sur un fil inoxydable tout en étant séparée par une bague séparatrice en verre de façon à ce que les deux faces de la pastille soient en contact avec le milieu simulateur.

Deux milieux simulateurs ont été choisis selon leur degré d'acidité

- ❖ pH=7 : Eau distillée (remplace l'eau emballée),
- ❖ pH=3,5-4 : Acide acétique aqueux à 3% d'eau (remplace le jus emballé).

12 pastilles pesées sont immergées dans 120 ml du milieu simulateur, la figure III-2 montre la cellule de migration représentative et la figure III-3 montre la cellule de migration utilisée pour ce protocole.

La cellule de migration de chaque milieu simulateur est ensuite mise dans un réfrigérateur pour maintenir la température de cette dernière à 4°C . Et la seconde cellule pour chaque milieu simulateur a été maintenue à la température ambiante (environ 20°C).

Un prélèvement d'une pastille et de 10 ml du milieu simulateur sont effectués chaque 24h pendant 12 jours.

Les pastilles prélevées sont essuyées à l'aide d'un papier bavoir adéquat et repesées.



Figure III-1 : Bouteille en PET.

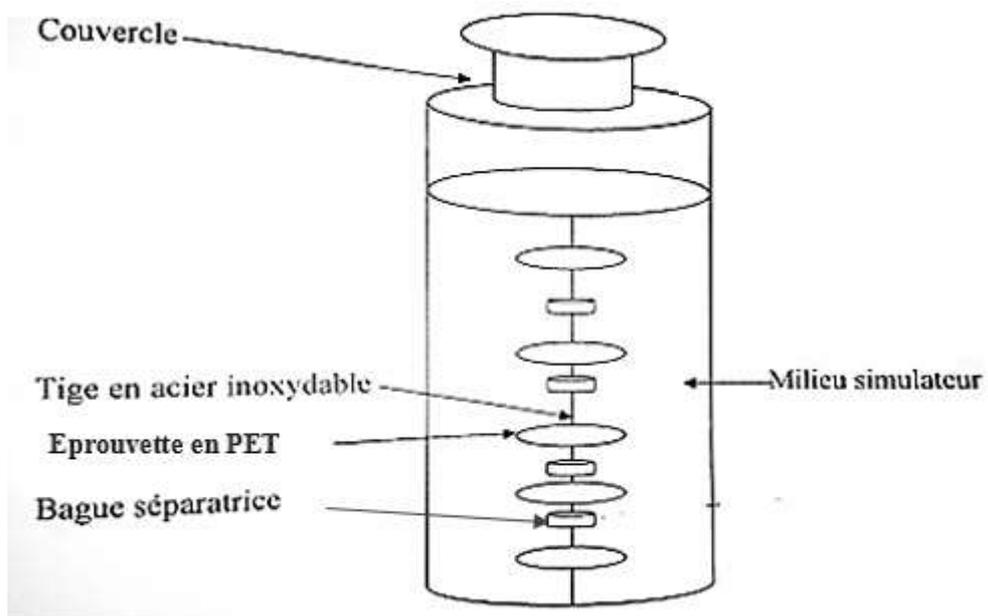


Figure III-2 : Cellule de migration représentative



Figure III-3 : La cellule de migration réalisée.

III. Mesure et méthode d'analyse de la migration

III.1. Etude de la migration globale

La migration globale est définie par la variation de la masse des éprouvettes immergées dans les deux milieux simulateurs : l'acide acétique aqueux à 3% et l'eau distillée. La variation de la masse révèle l'interaction entre le milieu simulateur et les pastilles.

L'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact est donnée par la relation suivante:

$$\tau(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

m_0 : masse de l'éprouvette avant le contact avec le milieu simulateur.

m_1 : masse de l'éprouvette après le contact avec le milieu simulateur.

En suivant l'évolution de la variation de la masse, on peut déduire le phénomène qui se produit. En effet, quand on observe une augmentation de la masse, cela signifie qu'il y'a eu une pénétration du milieu simulateur dans l'éprouvette (phénomène de sorption ou absorption). Or, si il y'a une diminution de la masse, cela signifie que l'éprouvette a perdu une quantité de ses constituants vers le milieu simulateur (phénomène de migration).

Une balance analytique de la marque SHIMADZU d'une précision de 0,00001 est utilisée pour la pesée.

III.2. Etude de la migration spécifique

III.2.1. La spectrométrie d'adsorption atomique

La spectrométrie d'adsorption atomique a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier le calcium (Zn) présent dans le milieu simulateur dont il été mis en contact avec le PET.

Pour cela, on a utilisé un appareil de marque Perkin Elmer en mode flamme (ou four comme le montre la figure III-4). On a pris 10 ml du milieu simulateur (eau distillée et acide acétique aqueux à 3%) du 0, 3, 9 et 12 jours de contact.



Figure III-4 : Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) type Four.

III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode ATR

Les pastilles sont analysées avant (témoin) et après le contact avec le milieu simulateur par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR à l'aide d'un appareil de Perkin Elmer Spectrum Two.

III.2.3. Microscopie optique

Le microscope optique de marque OXION a été utilisé dans le but d'observer les modifications dans la morphologie des éprouvettes mises en contact pendant 12 jours dans le milieu simulateur néanmoins la pastille témoin.

III.2.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique mesurant la variation de la perte de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère

Lors de l'essai, un échantillon polymère de 4 à 8 mg est placé dans un appareil de marque TGA 2 Mettler Toledo. Le chauffage est effectué à une vitesse de 20°C/min sous azote. Dans une plage de température allant de 30 à 600 °C.

CHAPITRE IV :
RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction

Dans ce chapitre, l'étude des interactions entre les éprouvettes en PET et les milieux simulateurs est abordée en se basant sur la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR et la spectrométrie d'absorption atomique. L'IRTF en mode ATR a été utilisée dans le but d'effectuer une analyse qualitative du phénomène de migrations. Pour la seconde analyse, le dosage des éléments métalliques dans l'ensemble des éprouvettes en PET ayant été en contact avec les milieux simulateurs lors des différents essais de migration concerne les métaux présents dans additifs comme le zinc (Zn).

II. Etude de la migration globale par l'évolution du taux de variation de masse

Cette étude a montré l'existence de deux phénomènes qui peuvent avoir lieu lors du contact qui sont :

- Le phénomène d'absorption.
- Le phénomène de sorption.

Le phénomène d'absorption d'eau est défini par le déplacement des gouttelettes d'eau du milieu extérieur vers le milieu opposé, par la pénétration de ces dernières, la surface de la matrice dont ils vont occuper les microvides existants ;

Le phénomène d'adsorption d'eau, est effectué que lorsque les molécules d'eau sont retenues par la matrice et sont fixées à la surface de cette dernière.

Ces deux phénomènes sont illustrés sur la figure IV-1.

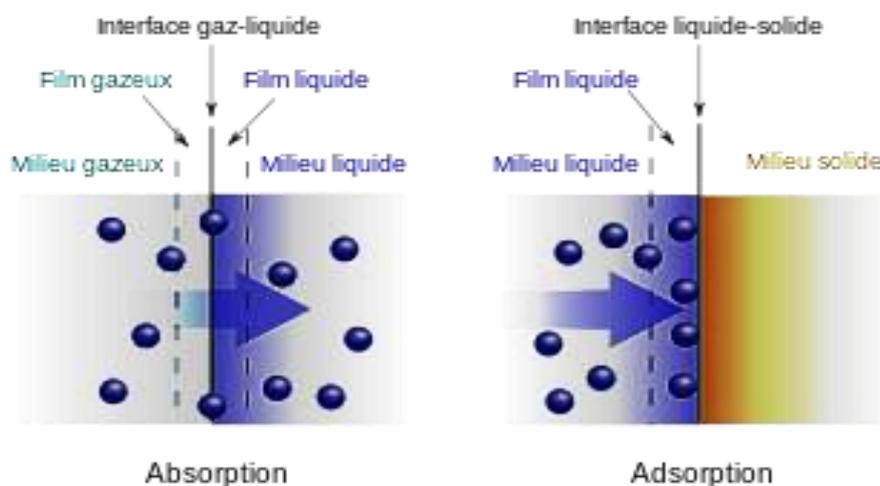


Figure IV-1. Illustration de deux phénomènes de sorption : absorption et adsorption [74]

II.1. Effet du milieu simulateur

II.1.1. A 4°C

La figure IV-2 illustre la variation du taux de masse des éprouvettes au contact avec l'acide acétique aqueux à 3% et de l'eau distillée durant 12 jours à 4°C.

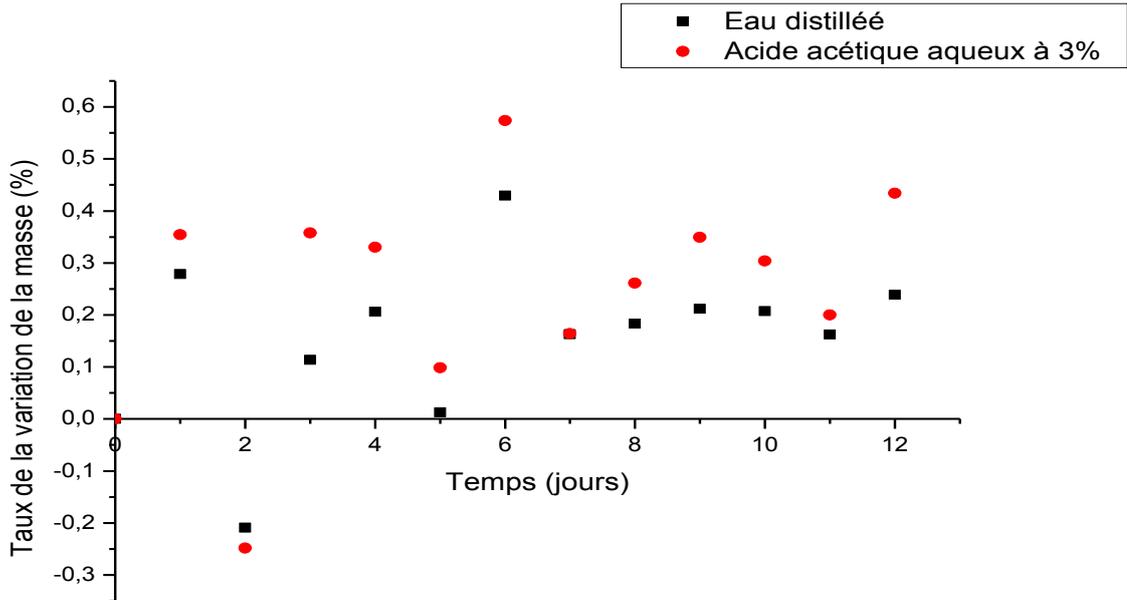


Figure IV.2. Evolution de la migration globale dans l'eau distillée et l'acide acétique aqueux à 3% à 4°C.

La perte de masse est synonyme d'un relargage des additifs dans les milieux liquides au contact du plastique. Toutefois, cette diffusion n'est pas infinie, elle est gérée par un gradient de concentration qui sous-entend qu'un équilibre devrait être atteint selon les lois de la diffusion [75,76].

Selon la figure IV-2, le taux de variation de la masse dans les deux milieux simulateurs est positif excepté le 2^{ème} jour de contact, cela signifie que la masse des pastilles a augmenté après le contact avec le milieu simulateur par la pénétration des gouttelettes d'eau du milieu extérieur vers les pastilles à travers les microvides du polymère.

On remarque aussi que le taux de variation de la masse dans le cas de l'acide acétique aqueux à 3% est supérieur par rapport le second milieu cela signifie que le degré d'acidité du milieu influe sur le taux de la migration et l'acidité a favorisé le phénomène d'absorption.

Toutefois, la figure montre des fluctuations ce qui signifie que le nombre de microvides que les pastilles possèdent est variable d'une pastille à une autre.

Nous constatons que la migration globale est plus importante dans l'acide acétique aqueux à 3% que dans l'eau distillée contrairement à 4°C.

II.1.2. A 20°C

La figure IV-3 montre la variation du taux de masse des éprouvettes au contact de l'acide acétique aqueux à 3% et de l'eau distillée durant 12 jours à 20°C

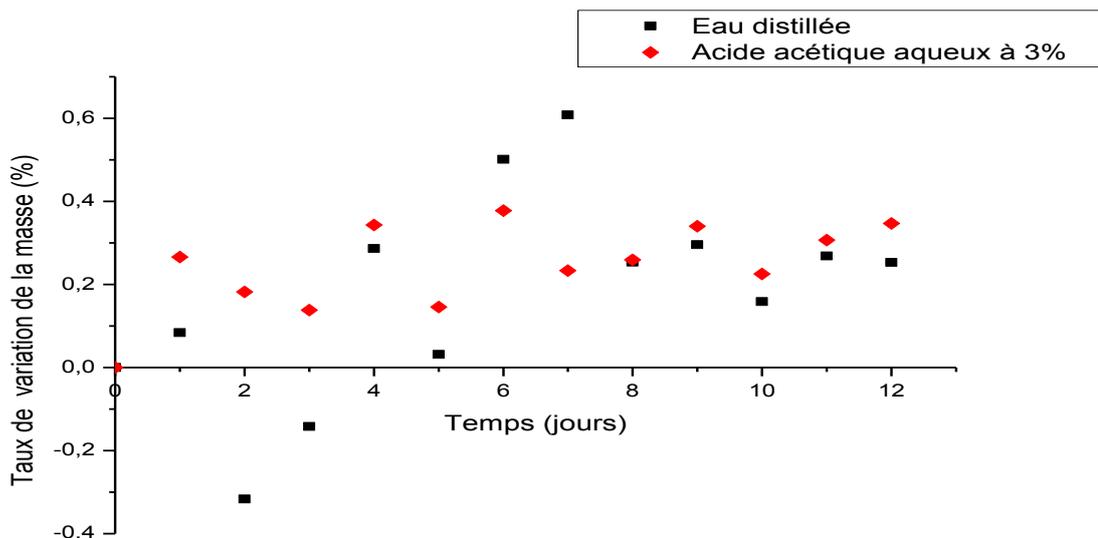


Figure IV-3. Evolution de la migration globale dans l'acide acétique aqueux à 3% et l'eau distillée à 20°C.

D'après la figure IV-3, nous remarquons que le taux de la variation de masse est positif excepté au 2^{ème} et 3^{ème} jour de contact pour l'eau distillée, ce qui signifie que les pastilles ont subis le phénomène d'absorption. Comme nous constatons que le taux d'absorption d'eau est plus important pour le milieu simulateur acide acétique aqueux à 3% que le second milieu excepté le 6^{ème} et le 7^{ème} jour de contact, cela signifie que la nature du milieu et le degré d'acidité possède aussi une influence sur la mobilité des gouttelettes d'eaux du milieu extérieur vers les pastille à température ambiante.

Néanmoins, On remarque des valeurs négatives du taux de la variation de masse pour le 2^{ième} et le 3^{ième} jours de contact pour le milieu simulateur neutre ce qui signifie que la pastille n'a pas subi la pénétration des gouttelettes d'eau.

Nous constatons que la migration globale est plus importante dans l'acide acétique aqueux à 3% que dans l'eau distillée à 20°C, ainsi 84% des pastilles ont subi le phénomène d'absorption dans le cas de l'eau distillée et 100% des pastilles pour l'acide acétique aqueux à 3%.

II.2. Effet de la température

II.2.1. Acide acétique aqueux à 3%

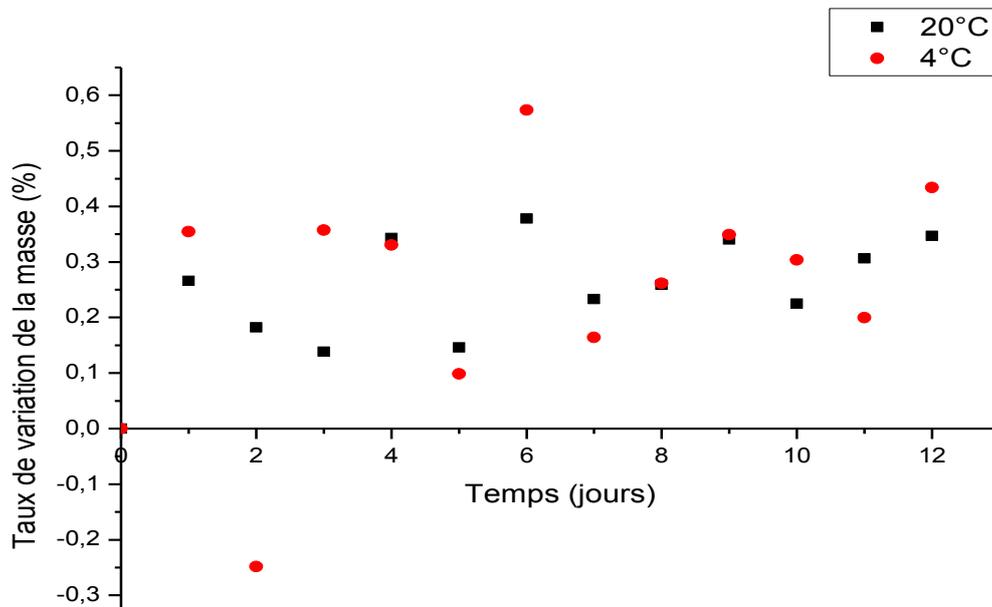


Figure IV-4 : Variation du taux de la masse des pastilles au contact d'acide acétique aqueux à 3% à 20°C et 4°C.

D'après la figure IV-4, nous remarquons que le taux de variation de la masse est positif excepte au 2^{ième} jour de contact à la température de 4°C, ce qui signifie que les pastilles ont subis le phénomène d'absorption.

Notamment, nous observons que la variation du taux de masse des pastilles immergées dans l'acide acétique à 4°C est plus importante qu'à 20°C cela, signifie que la température influe sur le taux de la migration et le phénomène d'absorption est plus favorisé à 4°C qu'à 20°C. Nous constatons, aussi qu'une absorption maximale est observée au 6^{ième} jour de contact à 4°C et 20°C.

II.2.2. Eau distillée

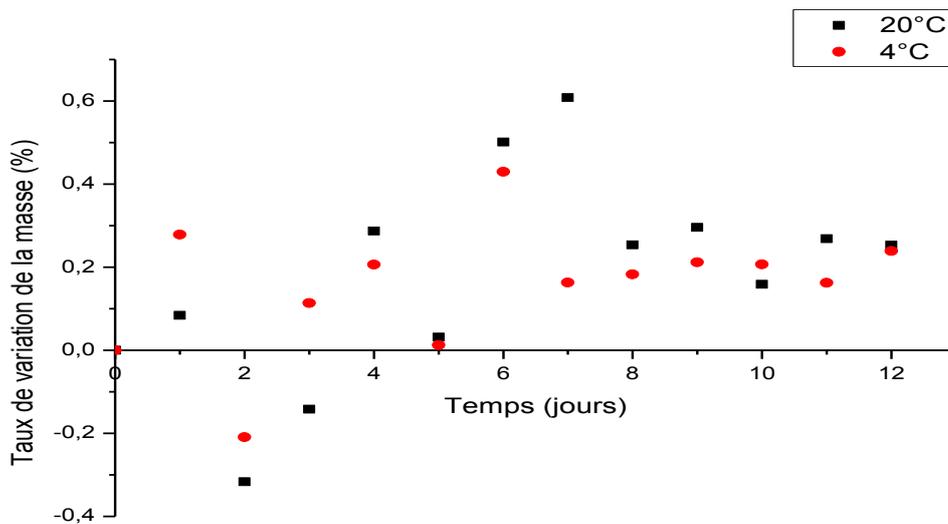


Figure IV.5 : Variation du taux de la masse des pastilles au contact de l'eau distillée à 20°C et 4°.

D'après la figure IV-5, nous remarquons que le taux de variation de la masse est positif excepte au 2^{ième} jour de contact, ce qui signifie que les pastilles ont subis le phénomène d'absorption à l'exception le 2^{ième} jour qui a subi le phénomène de migration

nous observons que la variation du taux de masse des pastilles immergées dans l'eau à 20°C est plus importante qu'à 4°C cela, signifie que la température influe sur le taux de la migration et le phénomène d'absorption qui est plus favorisé à 20°C qu'à 4°C. Nous constatons, aussi qu'une absorption maximale est observée au 6^{ième} jour de contact à 4°C et au 7^{ième} jour de contact à 20°C.

III. Migration spécifique

III.1. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Le but de cette partie est de déterminer le teneur de Zn dans les deux milieux simulateurs (l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3% durant 12 jours).

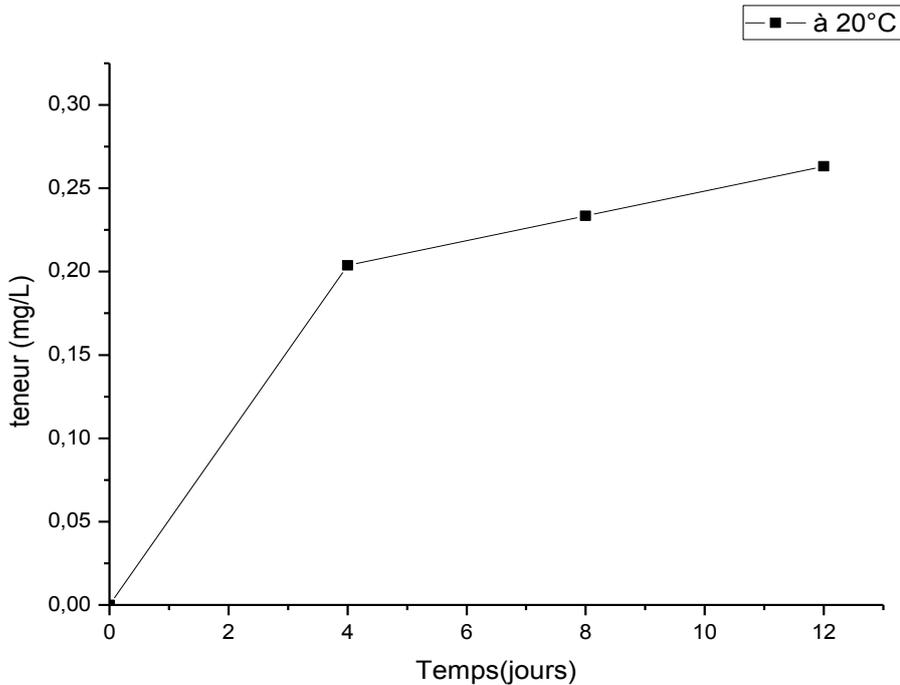


Figure IV-6: Variation de la teneur en Zn dans l'eau distillée à 20°C

D'après la figure IV-6 qui représente la variation de la teneur en Zn dans l'eau distillée à 20°C, nous remarquons que la teneur en Zn augmente progressivement dans l'eau distillée au cours de temps jusqu'à au 12^{ème} jour du contact pour atteindre la valeur maximale de 0,26 mg /L. **Ce résultat confirme le résultat de la migration globale.** Ce résultat a été aussi observé dans le cas de l'étude de la compatibilité des gobelets en polystyrène (PS) et en polypropylène [77]

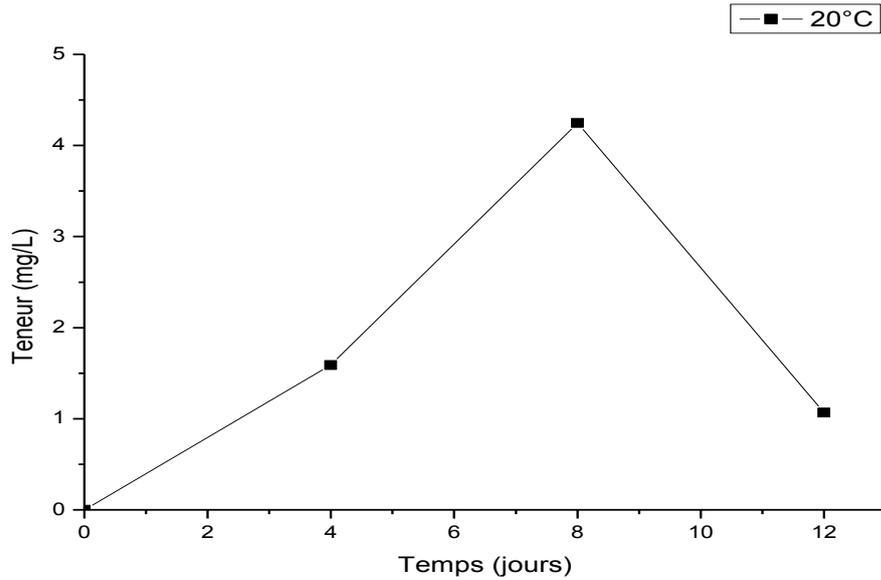


Figure IV-7 : Variation de la teneur en Zn dans Acide acétique aqueux à 3% à 20°C.

Toutefois, la figure IV-7 représente la variation de la teneur en Zn dans l'acide acétique aqueux à 3% à 20°C. On remarque que la teneur en Zn dans l'acide acétique aqueux à 3% augmente jusqu'à au 8^{ème} jour à une valeur maximale 4,25 mg/L, par la suite, cette teneur diminue jusqu'à au 12^{ème} jour à une valeur de 1,07 mg/L. **Ce résultat aussi confirme les résultats précédents.**

III.1.1. Effet du milieu simulateur

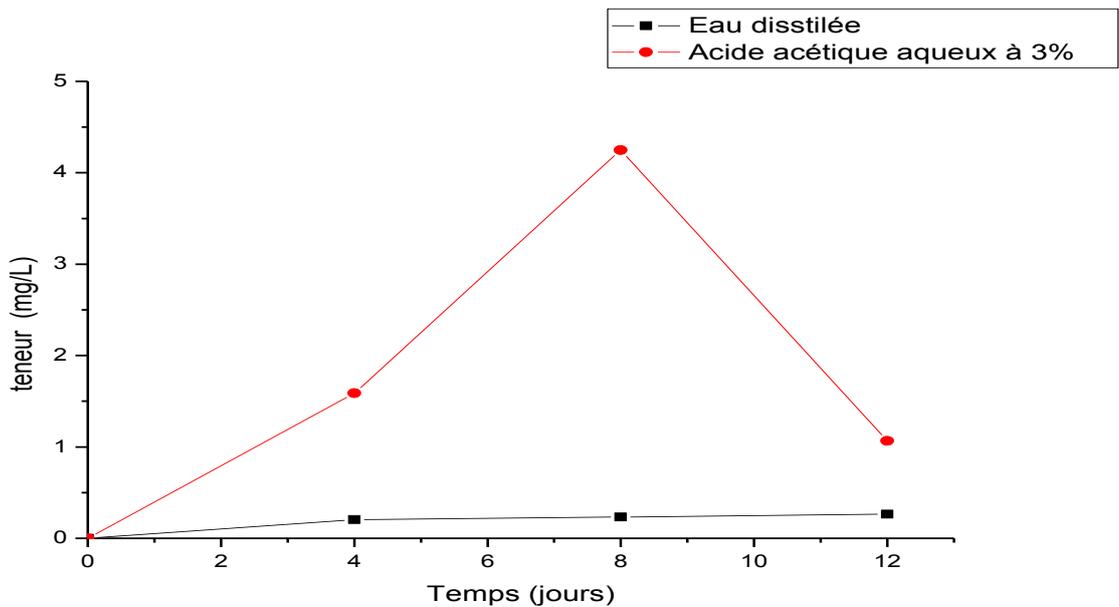


Figure IV-8 : Variation de la teneur en Zn dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3%.

La figure IV-8 représente la variation de la teneur en Zn dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3%. On remarque une augmentation de la teneur de Zn dans l'acide acétique aqueux à 3% atteint qui atteint 4,48 mg/L au 8^{ème} jour de contact, après ce jour la teneur en Zn diminue jusqu'à 1,07 mg/L au 12^{ème} jour du contact. Contrairement dans le cas du second milieu, la teneur de Zn se stabilise à 0,20 mg/L, donc l'acide acétique aqueux à 3% à favoriser la migration du Zn à 20°C.

III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR

L'analyse des spectres infrarouge permet de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs ayant migrés.

La figure IV-9 représente les spectres infrarouges de la pastille témoin, la pastille immergée dans l'eau distillée pendant 6 jours et 12 jours à 20°C.

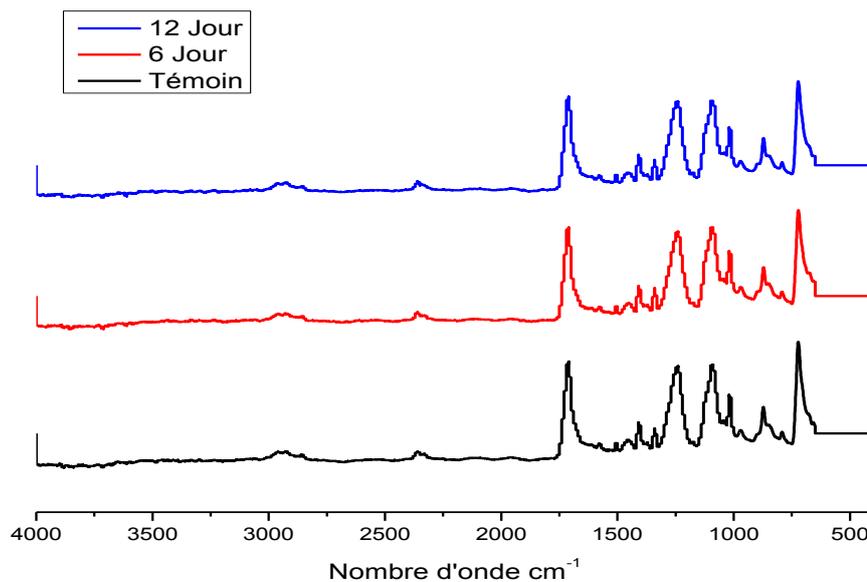


Figure IV-9: Spectre infrarouge de la pastille non immergée et la pastille immergée dans l'eau distillée pendant 6^{ème} et 12^{ème} jour du contact à 20°C.

On constate que la structure du PET fait apparaître trois régions importantes du spectre infrarouge qui pourraient nous permettre de suivre l'évolution structurale de ce polymère.

[78-80]

- **Première région :** elle est comprise entre 1500 cm⁻¹ et 600 cm⁻¹, les bandes d'absorption situées dans cette zone sont caractéristiques des vibrations de

déformation dans le plan des liaisons C-H de l'éthylène glycol, O-H des alcools primaires ainsi que les vibrations d'élongation du groupe C-O-C des éthers oxydes et la zone de l'allongement de la liaison carbonyle (C=O) de l'ester ainsi que celle des deux extenseurs utilisés. Une bande d'absorbance à 728 cm^{-1} correspondants à la longue chaîne de CH₂.

- **Deuxième région** : elle est comprise entre 1500 cm^{-1} 2000 cm^{-1} , on observe un important pic à $1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ correspond au groupement carbonyle de la fonction ester.
- -Une bande dans la région, $1275\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ correspondant au groupement C-O-C.
- **Troisième région** : elle est comprise entre 2000 cm^{-1} 4000 cm^{-1} . Elle est caractéristique par la présence des bandes d'élongations asymétriques et symétriques des liaisons C-H de l'unité éthylène de la chaîne PET. Et on remarque deux pics d'une très faible intensité et qui ne changent pas au cours du temps du contact.

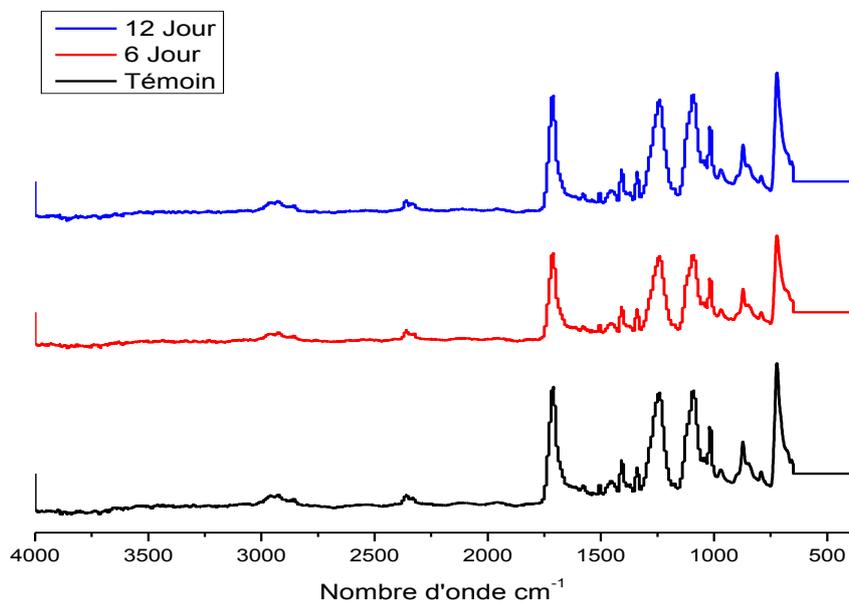


Figure IV-10: Spectre infrarouge de la pastille témoin et la pastille non immergée et immergée dans l'eau distillée pendant 6^{ème} et 12^{ème} jour du contact à 4°C.

La figure IV-10 représente les spectres infrarouges de la pastille témoin, la pastille immergée dans l'eau distillée pendant 6 jours et 12 jours à 4°C.

On constate que les spectres ont la même allure et absence la naissance d'autres pics.

Néanmoins, au 6^{ème} jour du contact, on remarque une diminution de l'intensité de l'ensemble des pics. Cela peut être liée à l'oxydation de l'air présent dans les microcavités du polymère qui favorise la formation des radicaux responsables des coupures de chaînes [81]

. Et comme il a été déjà démontré que notre polymère a subi le phénomène de migration donc cela pourrait être expliqué aussi par la migration d'un certain additif contenu dans la matrice de notre polymère.

III.2.1. Effet de milieu simulateur

a) A 4°C

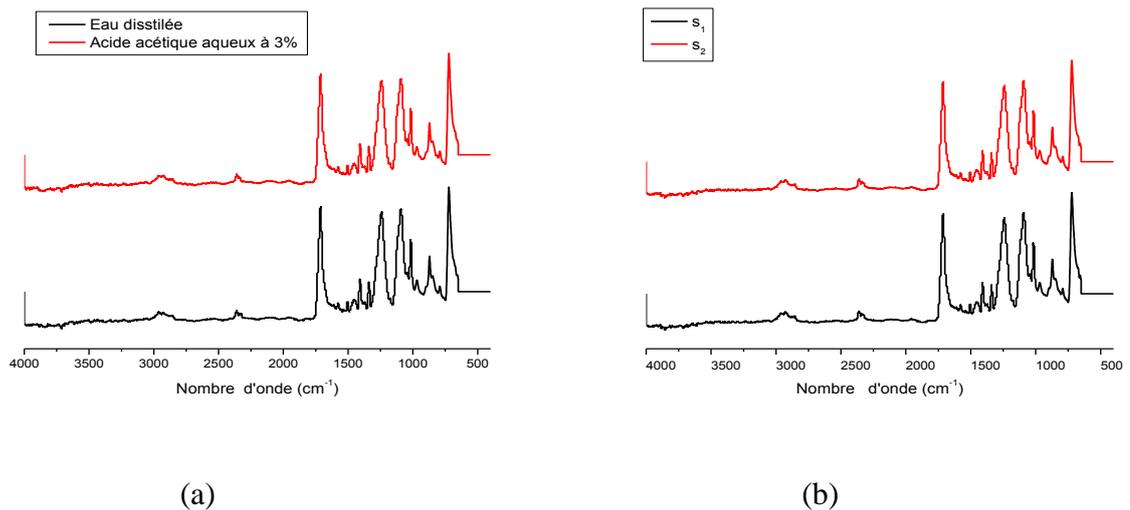


Figure IV-11 : Spectre infrarouge de pastille immergé dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3 % à 4°C pendant 6 jours (a) et 12 (b) jours du contact.

D'après la figure IV-11 qui illustre le spectre infrarouge de pastille immergé dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3 % à 4°C pendant 6 jours et 12 jours du contact. On remarque que les spectres ont pratiquement le même allure mais avec une intensité de pic moins importante dans le cas de l'acide acétique aqueux à 3% et cela signifie que le milieu a réellement un effet sur la taux de la migration et cette dernière est plus importante dans les milieux acides.

b) A 20°C

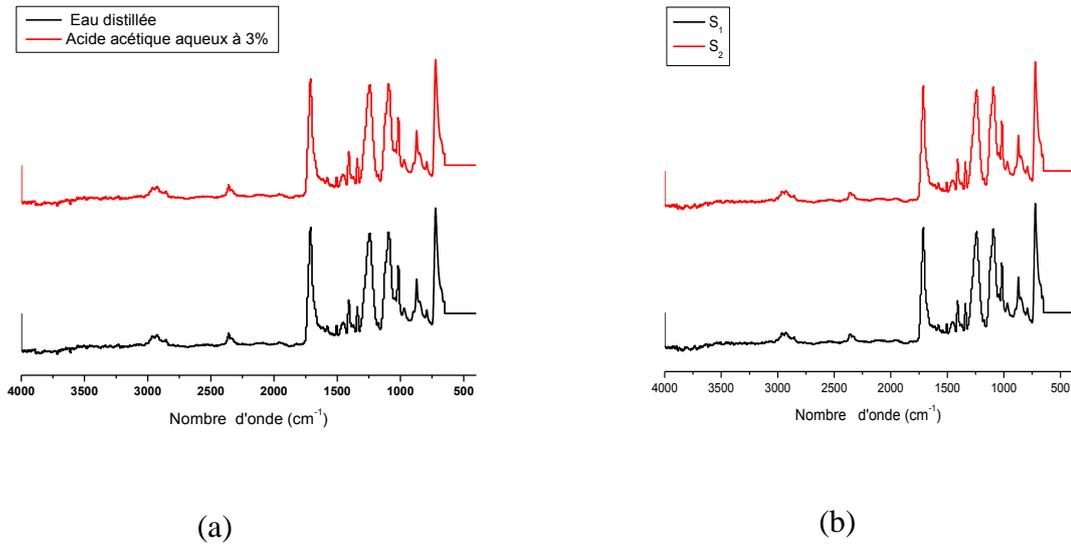


Figure IV-12 : Spectre infrarouge de pastille immergé dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3 % à 20°C pendant 6 jours (a) et 12 (b) jours du contact.

La figure IV-12 représente le spectre infrarouge de pastille immergée dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3 % à 20°C pendant 6 jours et 12 jours du contact. Les spectres représentés ne montrent pas un changement dans les pics.

III.2.2. Effet de la température

a) Eau distillée

La figure IV-13 représente le spectre infrarouge de la pastille immergée dans l'eau distillée à 20°C et 4°C durant 6 et 12 jours du contact.

Les spectres de la figure (a) et la figure (b) ne montrent pas un changement dans les pics. Pour cela, on fera appel au microscope optique pour étudier la morphologie de ces pastilles.

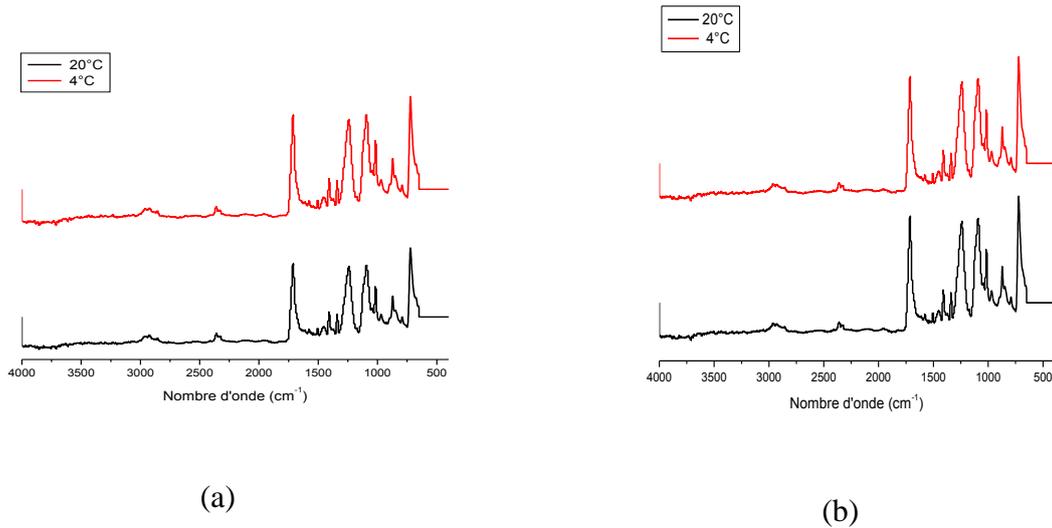


Figure IV-13: Spectre infrarouge de pastille immergée dans l'eau distillée à 4°C et 20°C pendant 6 jours (a) et 12 jours (b) du contact.

b) Acide acétique aqueux à 3%

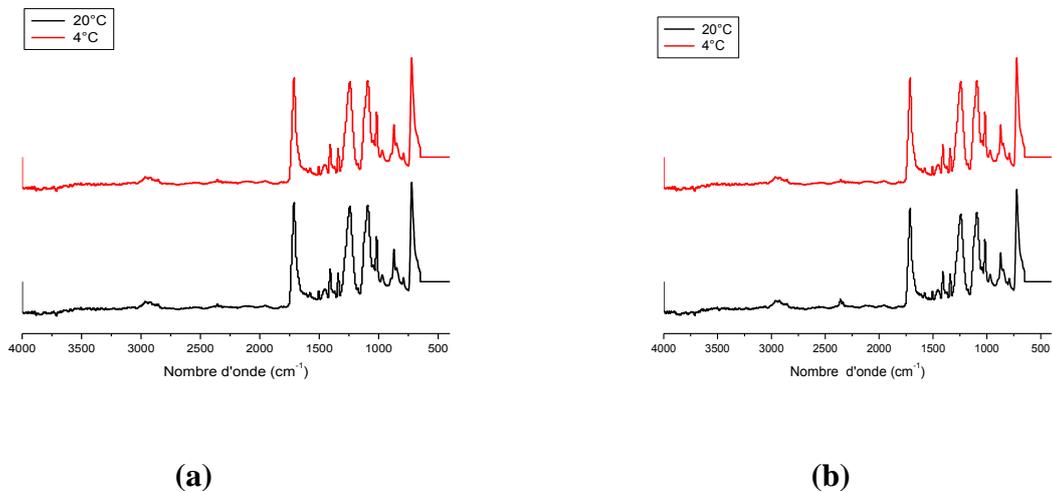


Figure IV-14: Spectre infrarouge de pastille immergée dans l'acide acétique à 4°C et 20°C pendant 6 jours (a) et 12 jours (b) du contact.

La figure IV-14 représente le spectre infrarouge de pastille immergée dans l'acide acétique à 4°C et 20°C pendant 6 jours et 12 jours. On remarque que, pratiquement les spectres n'ont pas changé sauf une légère augmentation dans l'absorption du la bonde située entre 3900 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} attribuable au groupe O-H au la pastille immigré dans l'eau distillée.

On remarque aussi l'apparition du pic à 2360 cm^{-1} dans le cas de la pastille immergée dans le milieu acide acétique aqueux à 3% à 4°C pendant 12 jours. Cela confirme l'effet néfaste du degré d'acidité de ce milieu sur la stabilité du PET à 4°C . Tout de même, ce résultat confirme les résultats de la spectrométrie d'absorption d'eau et les résultats obtenus de la migration globale.

III.3. Etude morphologique

Afin de pouvoir étudier l'effet de la température et l'effet du milieu simulateur sur les pastilles durant l'essai de migration, nous avons étudié la morphologie de ces dernières en utilisant un microscope optique.

III.3.1. Effet de milieu simulateur

Afin d'étudier l'effet du milieu simulateur sur les pastilles en PET durant l'essai de migration, nous avons utilisé un microscope optique. Nous avons utilisé des pastilles : témoin (non immergée), celle du 6^{ème} jour du contact et 12^{ème} jour du contact pour pouvoir comparer l'effet du milieu simulateur sur la morphologie de ces pastilles.

a) A 4°C

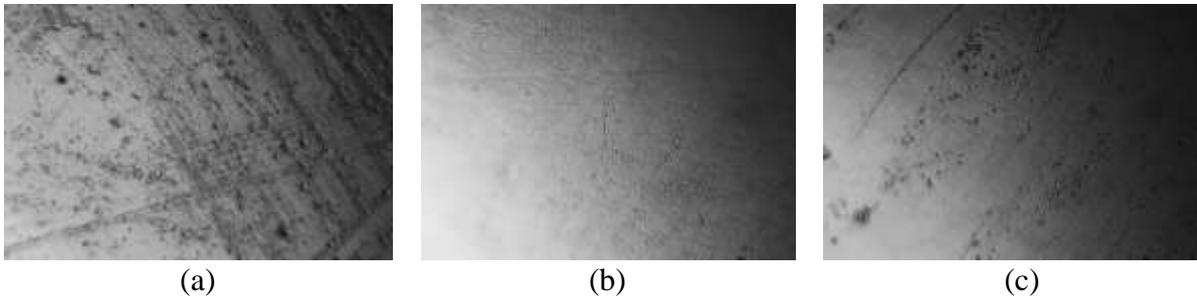


Figure IV-15 : Morphologie de pastille non immergée (a) et pastilles immergées dans l'eau distillée (b) et acide acétique aqueux à 3% (c) pendant 6 jours du contact à 4°C .

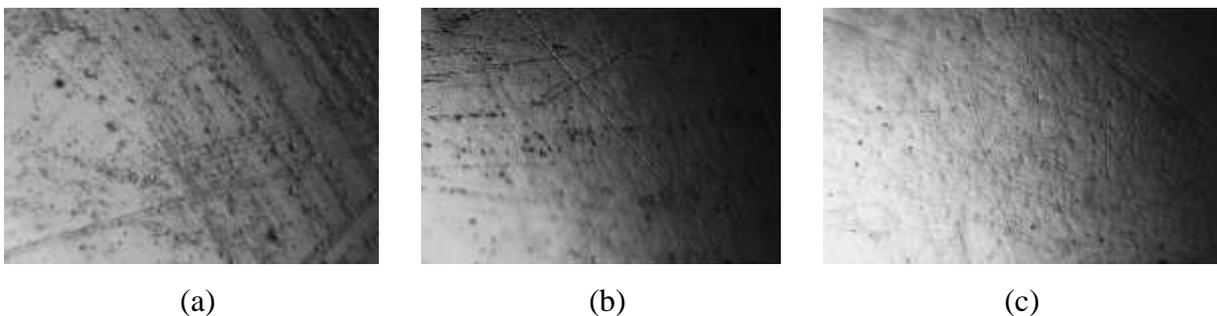


Figure IV-16 : Morphologie de pastille non immergée (a) et pastilles immergées dans l'eau distillée (b) et acide acétique aqueux à 3% (c) pendant 12 jours du contact à 4°C .

La figure IV-15 représente la morphologie de la pastille témoin et la pastille immergée dans l'eau distillée et la pastille immergée dans l'acide acétique aqueux à 3% du 6^{ème} jour du contact à 4°C. Nous remarquons que la pastille témoin présente une surface rugueuse par la présence des trous (microvides) et des rayures. Ces microvides et ces rayures disparaissent dans le cas de la pastille qui a été immergée dans l'eau distillée, mais ils réapparaissent avec une intensité moins importante dans le second milieu simulateur.

La seconde figure IV-16 qui représente la morphologie de la pastille non immergée et les pastilles immergées dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3% durant 12 jours du contact à 4°C, nous montre que la surface de ces pastilles est moins lisse par rapport à la surface des pastilles qui étaient immergées durant 6 jours dans le milieu simulateur. Cela peut être expliqué par la perte de masse vers le milieu extérieur. Ce résultat confirme les résultats précédents et la présence le phénomène de migration à 4°C.

a) A 20°C

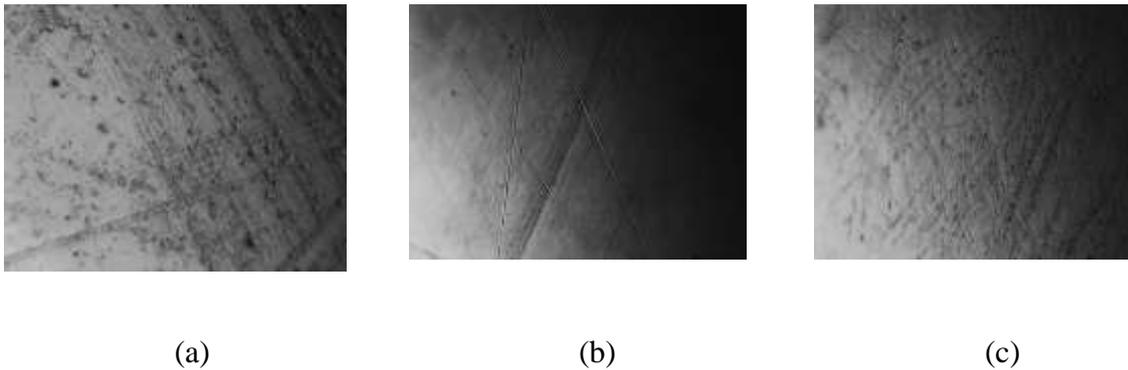


Figure IV-17: Morphologie de pastille non immergée (a) et pastilles immergées dans l'eau distillée (b) et acide acétique aqueux à 3% (c) pendant 6 jours du contact à 20°C.

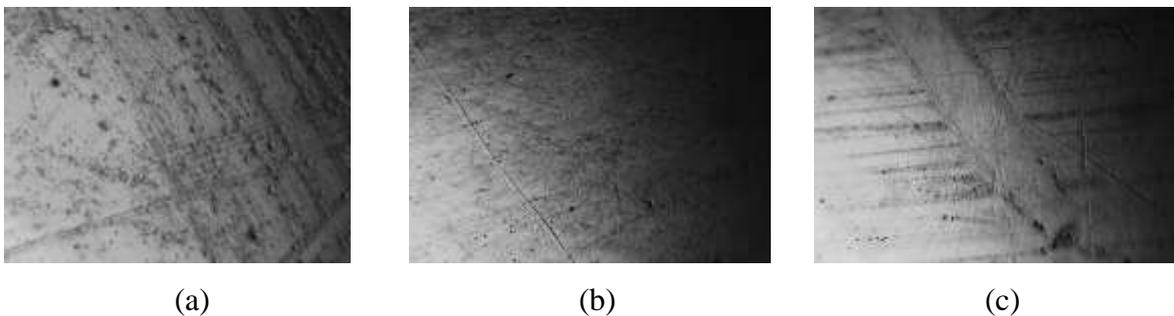


Figure IV-18: Morphologie de pastille non immergée (a) et pastilles immergées dans l'eau distillée (b) et acide acétique aqueux à 3% (c) pendant 12 jours du contact à 20°C.

La figure IV-17 représente la morphologie de la pastille témoin et la pastille immergée dans l'eau distillée et la pastille immergée dans l'acide acétique aqueux à 3% du 6^{ème} jour du contact à 20°C. Nous remarquons que la pastille témoin présente une surface rugueuse par la présence des trous (microvides) et des rayures. Ces microvides et ces rayures disparaissent dans le cas de la pastille qui a été immergée dans l'eau distillée, mais ils réapparaissent avec une intensité moins importante dans le second milieu simulateur.

La seconde figure IV-18 qui représente la morphologie de la pastille non immergée et les pastilles immergées dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3% durant 12 jours du contact à 20°C, nous montre que la surface de ces pastilles est moins lisse par rapport à la surface des pastilles qui étaient immergées durant 6 jours dans le milieu simulateur. Cela peut être expliqué par la perte de masse vers le milieu extérieur. Ce résultat confirme les résultats précédents et la présence du phénomène de migration à 20°C.

III.3.2. Effet de la température

a) Eau distillée

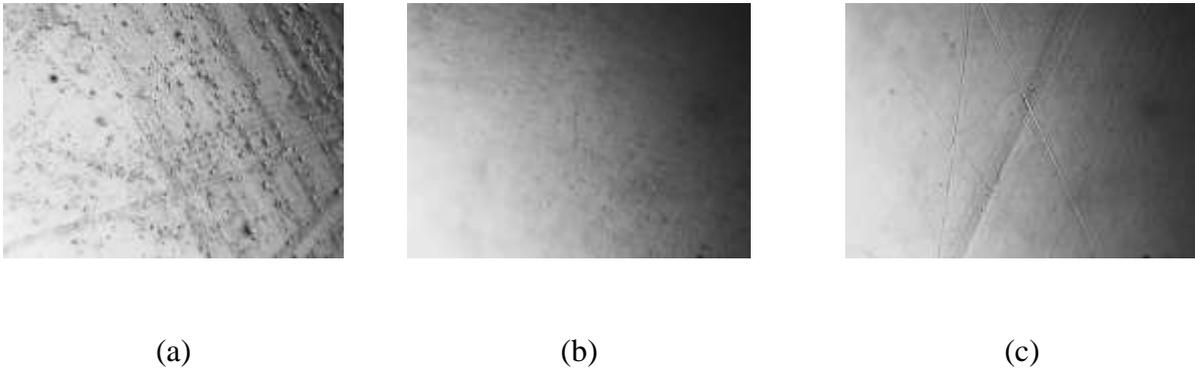


Figure IV-19: Morphologie de pastille non immergée (a) et la pastille immergée dans l'eau distillée à 20°C (b) et 4°C (c) pendant 6 jours du contact.

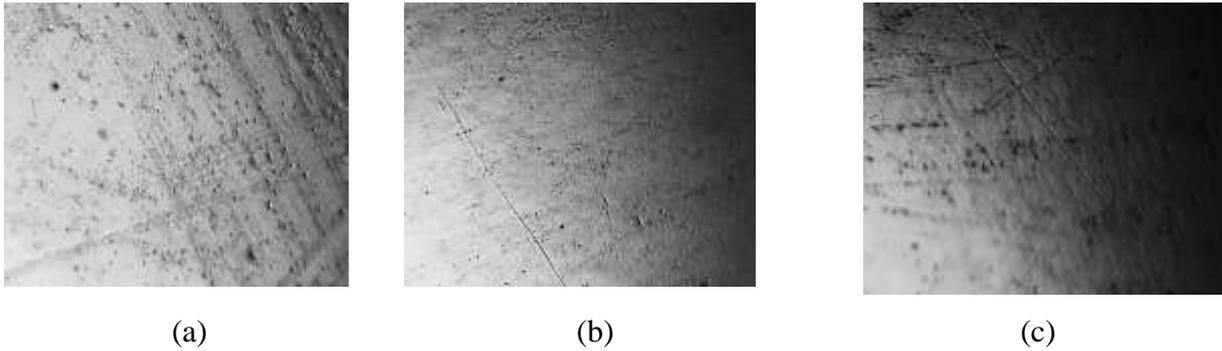


Figure IV-20: Morphologie de la pastille non immergée (a) et la pastille immergée dans l'eau distillée à 20°C (b) et 4°C (c) pendant 12 jours du contact.

D'après les images de microscope optique illustrées dans les figures IV-19 et IV-20, on remarque que la pastille témoin présenter une surface rugueuse par des rayures et de microvides par contre les pastilles immergées dans l'eau distillée à 20°C et 4°C pendant 6 jours du contact possèdent une surface lisse par rapport à celles immergées pendant 12 jours.

b) Acide acétique aqueux à 3%

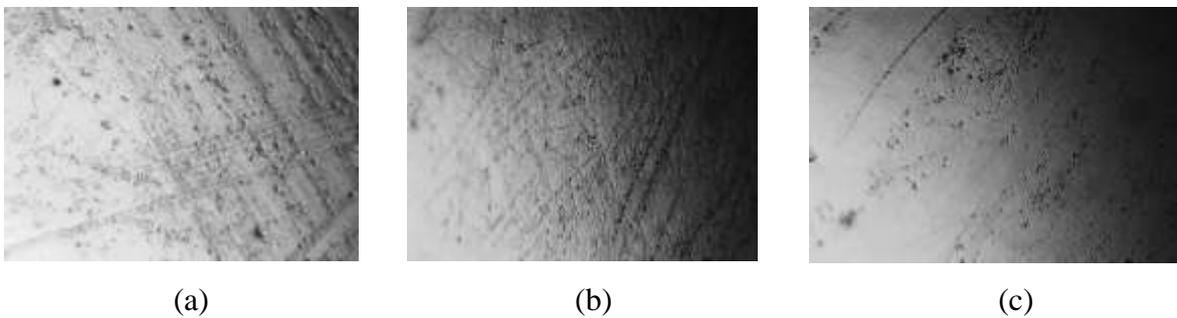


Figure IV-21: Morphologie de la pastille non immergée (a) et la pastille immergée dans l'acide acétique aqueux à 3% à 20°C (b) et 4°C (c) pendant 6 jours du contact.

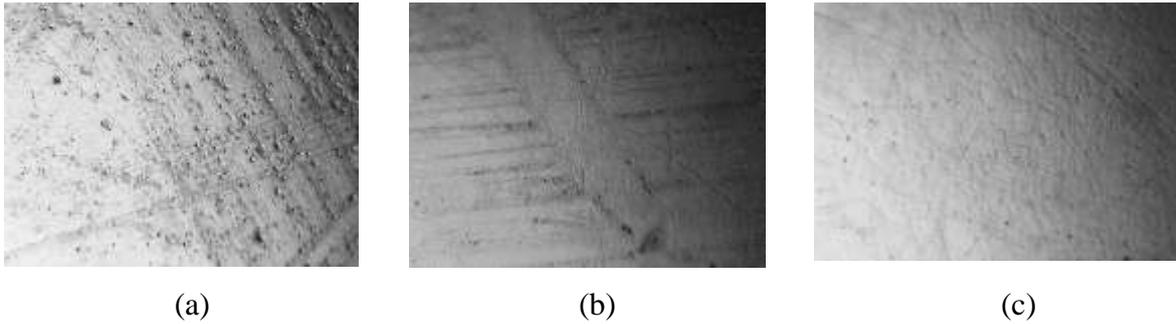


Figure IV-22: Morphologie de la pastille non immergée (a) et la pastille immergée dans l'acide acétique aqueux à 3% à 20°C (b) et 4°C (c) pendant 12 jours du contact.

D'après les images de microscope optique, les pastilles immergées dans l'acide acétique possèdent une surface moins rugueuse par rapport à la surface de la pastille témoin cela signifie que ces dernières ont subi le phénomène d'absorption dont les trous ont été abrité par les gouttelettes d'eaux contenues dans le milieu extérieur, cet effet et ce résultat ont été déjà observés dans le cas des bouteilles du polyéthylène haute densité (PEHD) destinées pour emballer le lait lacté [82]

III.4. Analyse thermogravimétrie ATG

L'analyse thermogravimétrique est une méthode qui permet de tracer l'évolution de la vitesse de perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. Cette méthode permet ainsi d'étudier la stabilité thermique du matériau.

La figure IV-23 représente le diagramme de la vitesse de variation la perte de masse du PET en fonction de la température.

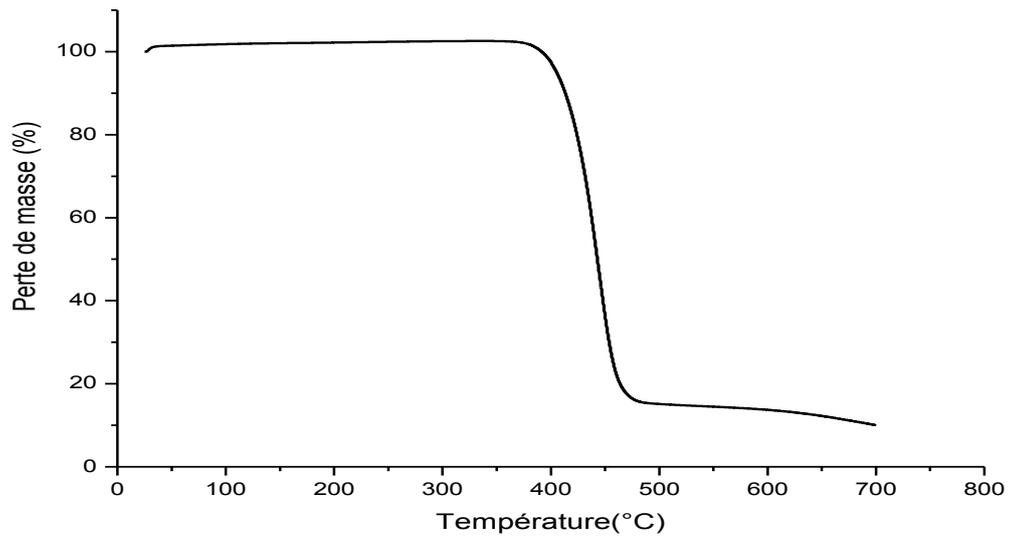


Figure IV-23 : Analyse thermogravimétrique du PET.

Selon le thermogramme, nous remarquons que le PET a une bonne tenue thermique allant jusqu'à une température de début de dégradation 390°C (onset). Il perd environ 83% de sa masse initiale, ensuite 4% jusqu'à la température de fin de décomposition qui est environ 475°C, cela peut être attribué à la migration des additifs présente dans la composition de PET.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Les emballages plastiques sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification grâce à leurs propriétés. Alors, des études ont révélées qu'il existe un impact sur le produit emballé et la santé humaine lors des interactions contenu-contenants entre l'emballage et l'aliment emballé à travers la migration des additifs qui ont été ajoutés dans la matrice du polymère.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier la migration globale et spécifique d'un emballage en PET, sous l'effet de la température et le degré d'acidité.

Pour cela, un protocole de migration a été adopté : 12 jours de contact à 4°C et 20 °C, en utilisant deux milieux simulateurs: l'acide acétique aqueux à 3% d'eau et l'eau distillée.

L'étude du phénomène de migration globale a été suivie par la variation du taux de masse des échantillons en PET. L'application de différentes techniques d'analyse telles que FTIR en mode ATR et la SAA a permis d'étudier la migration spécifique. Les résultats obtenus ont été confirmés par l'étude morphologique des pastilles par le microscope optique.

Les principaux résultats tirés de ce travail sont :

- les résultats ont montrés que le temps du contact influe considérablement sur la migration globale et spécifique ;
- les résultats obtenus à partir des essais de variations de masse démontrent la présence de deux phénomènes d'interaction : la sorption et la migration ;
- la nature du milieu simulateur aussi joue un rôle sur cette interaction et le milieu acide a favorisé la migration certains additifs contenus dans le PET vers le milieu extérieur ;
- la sorption apparait plus importante dans l'eau distillée que dans l'acide acétique aqueux à 3% ;

- les résultats ont montrés que la température du milieu simulateur influent sur les interactions entre les pastilles et ces derniers et que la température à 4°C a un effet plus important par rapport à 20°C ;
- l'analyse par la SAA a confirmé la présence de Zn dans le milieu simulateur ;
- la migration de Zn est plus importante dans l'acide acétique aqueux à 3%
- FTIR en mode ATR a confirmé la migration de certains additifs
- La microscopie optique a montré que le PET est sensible lors du contact avec l'acide acétique et à 4°C ;
- la microscopie optique a montré aussi que le PET est sensible à 4°C.

Ces résultats laissent à dire que :

- *le polymère possède de Zn dans sa formule chimique ;*
- *la température basse fragilise le PET ;*
- *le degré d'acidité fragilise le PET et favorise la migration contenu-*
contenant.

Pour conclure, cette étude a mis en évidence le fait que des interactions ont eu lieu entre le polymère (PET) et les milieux aqueux utilisés et que le temps de contact et la température influent sur cette interaction.

Comme perspective, nous proposons de quantifié et identifier les autres éléments migrants en utilisant d'autres méthodes de caractérisation comme la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CGSM).

Liste des figures :

Figure I-1 : La formule chimique du polyéthylène téréphtalate (PET) [15].....	3
Figure I-2: Méthodes de synthèse du PET par l'estérification (a) et la polytransestérification (b) [19].....	4
Figure I-3 : Processus de fabrication des préformes, (a) fermeture du moule ; (b) le polymère fondu est injecté ; (c) le moule est ouvert et la préforme éjectée [35].....	9
Figure I-4 : Mise en forme des bouteilles en PET [37].....	10
Figure I-5 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne [39].....	11
Figure I-6 : Dégradation du PET par hydrolyse [40].....	11
Figure I-7: Image de quelques produits en PET.....	13
Figure 1-8: Transferts de matières emballage/aliment [47].....	15
Figure I-9: Schéma représentatif des facteurs influant sur la migration [53].....	17
Figure 1-10. Schéma d'un procédé de remplissage aseptique à froid [53].....	19
Figure II-1 : Schéma d'un spectromètre IRTF [61].....	22
Figure II-2: schéma explicatif de la méthode de spectrométrie d'adsorption atomique [64]..	24
Figure II-3: Microscope optique [67].....	25
Figure II-4: Schéma explicatif du fonctionnement du microscope optique [68].....	25
Figure II-5 : Principe de fonctionnement de la thermo balance d'analyse thermogravimétrique [72].....	26
Figure III-1 : Bouteille en PET.....	28
Figure III-2 : Cellule de migration représentative.....	28
Figure III-3 : La cellule de migration réalisée.....	29
Figure III-4 : Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) type Four.....	30
Figure IV-1. Illustration de deux phénomènes de sorption : absorption et adsorption [74]...	32
Figure IV.2. Evolution de la migration globale dans l'eau distillée et l'acide acétique aqueux à 3% à 4°C.....	33

Figure IV-3. Evolution de la migration globale dans l'acide acétique aqueux à 3% et l'eau distillée à 20°C.....	34
Figure IV-4 : Variation du taux de la masse des pastilles au contact d'acide acétique aqueux à 3% à 20°C et 4°C.....	35
Figure III.5 : Variation du taux de la masse des pastilles au contact de l'eau distillée à 20°C et 4°C.....	36
Figure IV-6: Variation de la teneur en Ca dans l'eau distillée à 20°C.....	37
Figure IV-7 : Variation de la teneur en Ca dans Acide acétique aqueux à 3% à 20°C.....	38
Figure IV-8 : Variation de la teneur en Ca dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3%.....	38
Figure IV-9: Spectre infrarouge de la pastille non immergée et la pastille immergée dans l'eau distillée pendant 6 ^{ème} et 12 ^{ème} jour du contact à 20°C.....	39
Figure IV-10: Spectre infrarouge de la pastille témoin et la pastille non immergée et immergée dans l'eau distillée pendant 6 ^{ème} et 12 ^{ème} jour du contact à 4°C.....	40
Figure IV-11 : Spectre infrarouge de pastille immergé dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3 % à 4°C pendant 6 jours (a) et 12 (b) jours du contact.....	41
Figure IV-12 : Spectre infrarouge de pastille immergé dans l'eau distillée et acide acétique aqueux à 3 % à 20°C pendant 6 jours (a) et 12 (b) jours du contact.....	42
Figure IV-13: Spectre infrarouge de pastille immergée dans l'eau distillée à 4°C et 20°C pendant 6 jours (a) et 12 jours (b) du contact.....	43
Figure IV-14: Spectre infrarouge de pastille immergée dans l'acide acétique à 4°C et 20°C pendant 6 jours (a) et 12 jours (b) du contact.....	43
Figure IV-15 : Morphologie de pastille non immergée (a) et pastilles immergées dans l'eau distillée (b) et acide acétique aqueux à 3% (c) pendant 6 jours du contact à 4°C.....	44
Figure IV-16 : Morphologie de pastille non immergée (a) et pastilles immergées dans l'eau distillée (b) et acide acétique aqueux à 3% (c) pendant 12 jours du contact à 4°C.....	44
Figure IV-17: Morphologie de pastille non immergée (a) et pastilles immergées dans l'eau distillée (b) et acide acétique aqueux à 3% (c) pendant 6 jours du contact à 20°C.....	45

Figure IV-18: Morphologie de pastille non immergée (a) et pastilles immergées dans l'eau distillée (b) et acide acétique aqueux à 3% (c) pendant 12 jours du contact à 20°C.....	45
Figure IV-19: Morphologie de pastille non immergée (a) et la pastille immergée dans l'eau distillée à 20°C (b) et 4°C (c) pendant 6 jours du contact.....	46
Figure IV-20: Morphologie de la pastille non immergée (a) et la pastille immergée dans l'eau distillée à 20°C (b) et 4°C (c) pendant 12 jours du contact.....	47
Figure IV-21: Morphologie de la pastille non immergée (a) et la pastille immergée dans l'acide acétique aqueux à 3% à 20°C (b) et 4°C (c) pendant 6 jours du contact.....	47
Figure IV-22: Morphologie de la pastille non immergée (a) et la pastille immergée dans l'acide acétique aqueux à 3% à 20°C (b) et 4°C (c) pendant 12 jours du contact.....	48
Figure IV-23 : Analyse thermogravimétrique du PET.....	49

Liste des tableaux:

Tableau I-1 : Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin.....	6
Tableau I-2 : Propriétés barrières de PET amorphe et cristallin à 25°C.....	7
Tableau I-3: Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration.....	18

Références bibliographique :

- [1]: A. Kaci, Y. Ouchouche, Emballage pour un produit alimentaire labellisé cas de la figue sèche de Beni-maouche, Mémoire de Fin de Cycle, Université A.MIRA, Algérie, 2017.
- [2]: B. Cristina, Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly (éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants, Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux, Thèse de doctorat, France, 2012.
- [3]: M. P. B. Cirad, Etude de l'influence de l'emballage et de la matrice sur la qualité du jus d'orange, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, ENSIA, Thèse doctorat, France, 2006.
- [4]: M. Mutsuga, Y. Kawamura, Y. Sugita-Konishi, Y. Hara-Kudo, K. Takatori, K. Tanamoto, Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles, Food. Addit. Contam. Vol. 23, pp 212-218, 2006.
- [5]: J. Ewender, R. Franz, A. Mauer, F. Welle, Determination of the migration of acetaldehyde from PET bottles into non-carbonated and carbonated mineral water, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, Vol. 99, pp 215-22, 2003.
- [6]: J. Nawrochi, A. Dabrowska, A. Borcz, Investigation of carbonyl compounds in bottled waters in Poland, Water Res. Vol. 36, pp 4893-4901, 2002.
- [7]: P. Westerhoff, P. Prapaipong, E. Shock, A. Hillaireau, Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, Water Res. Vol. 42, pp 551-556, 2008.
- [8]: W. Shotyk, M. Krachler, "Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate increases upon storage", Environ. Sci. Technol. Vol. 41, pp 1560-1563, 2007.
- [9]: S. Keresztes, E. Tatar, V. G. Mihucz, I. Virag, C. Majdik, G. Zaray, "Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water", Sci. Total Environ, Vol. 407, pp 4731-4735, 2009.
- [10]: P. J. Fordham, J. W. Gramshaw, H. L. Crews, L. Castle, "Element residues in food contact and their migration into food simulants, measured by inductively coupled plasma mass spectrometry", Food Addit. Contam., Vol. 12, pp 651-669, 1995.

- [11]: P. Montuori, E. Jover, M. Morgantini, J.M. Bayona, M. Triassi, "Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles", *Food. Addit. Contam.*, Vol. 25, pp 511-518, 2008.
- [12]: I. Severin, A.M. Riquet, M.C. Chagnon, « Evaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire », *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, Vol.46, pp 59-66, 2011.
- [13]: Packaging Materials. « Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications. Report Series ». International Life Science Institute (ILSI), 2001.
- [14]: AL RAYES, « Etude des interactions PET - eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires », thèse, Liban, 2013.
- [15]: E. MARECHAL, P.H. GEIL, V.B. GUPTA, Z. BASHIR, "Handbook of thermoplastic polyesters ,Homopolymers and copolymers", Edité par Stoyko FAKIROV, WILEY-VCH, Allemagne, Vol 1, pp 753 ,2002.
- [16]: AFSSA, « Evaluation sanitaire des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson ». 2006.
http://www.contactalimentaire.com/fileadmin/ImageFichier_Archive/contact_alimentaire/Fichiers_Documents/Avis_AFSSA-CSHPF/avis_du_27-11-2006rap.pdf
- [17]: Pennarun, Y., « Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers », University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France), 2001.
- [18]: Naït-Ali, K.L., « Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation », thèse, Université Montpellier II, 2008.
- [19]: Romão, W., Spinacé, M.A.S. et De Paoli, M.A.,. « Poly (ethylene terephthalate), PET: A review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling (Portuguese) ». *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 19(2), pp 121-130 ,2009.
- [20]: Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E. et Hillaireau, A., « Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water ». *Water Research* 42(3), pp551-556, 2008.
- [21]: ILSI, Packaging materials: 1. « Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging

applications ». International Life Science Institute. Bruxelles (Belgique), 2000.

- [22]: El-Toufaily, F.A., « Catalytic and mechanistic studies of polyethylene terephthalate synthesis », Thèse, Université de Berlin, Berlin (Allemagne), 2006.
- [23]: Etienne, S. et David, L., « Introduction à la physique des polymères », Dunod, Paris (France), 2002.
- [24]: VERDU, J, « Traité des matières plastiques: Vieillesse chimique On peut classer ces propriétés en quatre types ». Techniques de l'ingénieur A3150, 1990.
- [25]: S.W. ALLISON, I.M. WARD, « The cold drawing of polyethylene terephthalate », in British Journal of Applied Physics », volume 18, pp. 1151-1164, 1967.
- [26]: J.M. HAUDIN, B. ESCAIG, C. G'SELL, « Plastic Deformation of Amorphous and Semicrystalline Materials, Les éditions de physique », Les Ullis Cedex, France, pp. 291-311, 1982.
- [27]: J.M. HAUDIN, C. G'SELL, « Structures et morphologies des polymères semicristallins », in Introduction à la mécanique des polymères, Institut national polytechnique de Lorraine, pp. 97-115, 1995.
- [28]: C. G'SELL, J.M. HIVER, A. DAHOUN, « Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking », in International Journal of Solids and Structures, vol 39, pp. 3857-3872, 2002.
- [29]: R. FRANZ, F. WELLE, « Recycled poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications : challenge test of an inline recycling process », in Food Additives and Contaminants, vol 19, N° 5, pp. 502-511, 2002.
- [30]: Kako Linda NAÏT-ALI ; « Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation » , THESE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II, pp26- 29, 30 avril 2008
- [31]: A.S. MICHAELS, W.R. VIETCH, J.A. BARRIE, « Solution of gases in poly(ethylene terephthalate) », in Journal of Applied Physics, vol 34, pp. 1-12, 1963.
- [32]: GOODMAN I. « Polyesters », Encyclopedia of Polymers , 12 : 1 , 1988.
- [33]: L , Konkol, « Contaminants levels in recycled PET plastic », Swinburne University of Technology, thèse, Victoria (Australia), 2004.
- [34]: A-G Melouet, « feuille, normalisation des plastiques », technique de l'ingénieur AM3505, PP 2-12 2004.

- [35]: E, Marechal. , G., P.H., Gupta V.B, Bashir, Z., “ Handbook of thermoplastic polyesters ,Homopolymers and copolymers “, Edited by Stoyko Fakirov, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), Vol 1 , pp 15 ,2002.
- [36]: F, VILLAIN, COUDANE, J., VERT, M., « Thermal degradation of poly(ethyleneterephthalate) and the estimation of volatile degradationproducts », Polymer Degradation and Stability, , 43, 3, pp. 431-440 , 1994.
- [37]: L ,Chevalier.,Y , Marco, . G , Regnier, « Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET ». Mécaniques & Industries 2, 229-248. 2001.
- [38]: C. Jan, J. Bart, " Polymer additive analytics : Industrial practice and case studies ", Firenze University Press, thèse, Italy, 2006.
- [39]: M, DZIECIOL, J, ET TRZESZCZYNSKI, « Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly (ethylene terephthalate)», Journal of Applied Polymer Science 69(12). PP 377-381,1998.
- [40]: CAMPANELLI, J.R., KAMAL, M.R., COOPER, D.G. « Kineticstudy of the hydrolyticdegradation of polyethyleneterephthalateat high temperatures », Journal of AppliedPolymer Science,. 48, 3, pp 443-451, 1993.
- [41]: PIERRE-YVES PENNARUN, « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », Thèse : Chimie : Reims (France), pp292. 2001.
- [42]: B. SWOBODA. «Amélioration du comportement au feu de poly (éthylène téréphtalate) et d'alliages poly (éthylène téréphtalate)/polycarbonate recyclés». Thèse de Doctorat. Lyon : Université Montpellier II Science et Technique du Languedoc., pp279, 2007.
- [43]: Laetitia VOUYOVITCH VAN SCHOORS, « Vieillissement hydrolytique des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate): Etat de l'art », Université Paris-Est, LCPC, Paris, France, pp 135, n°270-271 • oct/nov/déc 2007.
- [44]: CASSIDY P.E., MORES M., KERWICK D.J., KOECK D.J., Chemical resistance of geosynthetic material, Geotextiles and geomembranes, pp. 619.11 ;1992.
- [45]: Solar Water, « Disinfection. Proceedings of a Workshop held at the Brace Research Institute », Montreal, Canada. IDRC, 1988.
- [46]: L, Soubra., « Toxic risk assessment of specific chemical substances and contaminants Food additifs and Mycotoxins ». thèse, INRA, UR Unité Met@risk, F-75231 Paris ., 2008.

- [47]: T, Nielsen, et M, Jägerstad, « Flavour scalping by food packaging » , Trends in Food Science & Technology 5(11), PP353-356, 1994.
- [48]: P. sauvegrain, « phénomène de migration des matières plastiques au contact des aliments et règlementation » ; LNE (laboratoire nationale de métrologie et d'essais), Française, V°15, pp1, 2014.
- [49]: J. Verdu , « Traité des matières plastiques: Vieillissement chimique. Techniques de l'ingénieur A3150 , Zaki, O.,. Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène », Université de Paris-Est, Paris (France) ,2008.
- [50]: A. Feigenbaum, A.-M Riquet, V. Ducruet, et D, Scholler, « Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach » ; Journal of Chemical Education 70(11), 883-null , 1993.
- [51]: L.Sax. « Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors ». Environmental Health Perspectives 118(4), pp 445-448. 2010.
- [52]: AFSSA 2008, « évolution sanitaire des matériaux en polyéthylène ».
- [53]: BEGLEY, T.H. ET HOLLIFIELD, H.C., « Liquid chromatography determination of residual reactants and reaction by-products in polyethyleneterephthalate ». Journal of the Association of Official Analytical Chemists 72(3), pp 468-470, 1989.
- [54]: A.FEIGANBAUM, « Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments pas des méthodes alternatives, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation », 2^{ème} édition, BUREU G. et MULTON, Lavoisier Tec et Doc, Paris, pp.71-103 ,1998.
- [55]: Journal officiel des communautés européennes :
- ❖ Directive 78/142, J. O.L75/78.
 - ❖ Directive 90/128, J.O.L75/90.
 - ❖ Directive 1999/91/CEE du 23 novembre 1999.
- Portent des modifications de la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et les objets en matières plastiques destinés à entrer en contact avec les denrées décontaminations. Réf.1301/41.
- [56]: M. LABROSSE, « Plastiques, essais normalisés », Technique de l'ingénieur, A 3521, pp 1-8, 1996.
- [57]: J. L. Gardette, « Plastiques et composites: Caractérisation des polymères par

spectrométrie optique », Technique de l'ingénieur AM3271, pp. 1-10,1997.

- [58]: , J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, J. Wiley, « Handbook of Vibrational Spectroscopy» ,Vol. 1- 5, 2002.
- [59]: F. BOLLAERT, A.LEMASCON, « Analyse de défaillance, pièces plastiques, élastomères ou composites » Centre technique des industries mécaniques (CETIM), pp 140, 1999.
- [60]: J-L. GARDETTE, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », AM 3271, pp 1-19, 1998.
- [61]: R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASLER, « Identification spectrométrique de composés organiques », De Boech et Lacier, Paris et Bruxelles, pp 14, 1998.
- [62]: M, MATHLOUTHI, « Bases de l'infrarouge à transformée de Fourier et applications aux sucres », AVH Association – 5th Symposium – Reims, March 1998
<https://www.polymtl.ca/phys/lsmn/phs3210/lab/stfprotocole.pdf>
- [63]: E .SAADI, « Analyse médico-légale de certains toxiques organiques : Méthode d'extraction purification et dosage », thèse de doctorat, Fès, (2009).
- [64]: <http://moodle.insa-edu.rouen.fr/mod/resource/view.php?id=292>
- [65]: H. SAUER, « le microscope » ; thèse ; école supérieure d'optique ; France ; pp 1, 2004
- [66]: C.SPRIET, F.WAHARTE, « Anatomie et fonctionnement du microscope optique »
<http://www.unc.edu.dz/images/microscopephotomique.pdf>.
- [67]: <http://www.maxicours.com/se/fiche/8/9/197189.html>
- [68]: <http://www.unc.edu.dz/images/microscopephotomique.pdf>
- [69]: J. Mancini et al ; « Suppression des percées par collage à la coulée continue d'Unimétal-Rehon » ; Revue de Métallurgie, N° 8-9, pp. 623-627 ,1986.
- [70]: T. Nakano et al.; « Mold powder technology for continuous casting of aluminium killed Steel » ; Transactions ISIJ, vol. 24, pp. 950-956, 1984.
- [71]: Lynch ,J, « caractérisation physico-chimique des catalyseurs industriels » , THCHNIP , PARIS,2001.
- [72]: Kellouche.Y, Bougara. A, Ezziane .K ; « PRESENTATION ET REALISATION D'UN ESSAI THERMOGRAVIMETRIQUE SUR LE LAITIER D'EL-HADJAR », SICZS_2010" Symposium International sur la Construction en Zone Sismique Université Hassiba Benbouali de Chleff (Algérie), pp 1-3, 2010.

- [73]: AFSA, « Agence française de sécurité sanitaire des aliments », Décision n° 2000-236 du 28 juillet 2000.
- [74]: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption>.
- [75]: Directive 97 /48 /CE de la commission du 15 mars 1993 modifiant la directive 82 /71/CCE du conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
- [76]: k.MOCHIDA, M. GMYODA, T. FUJITA, « ACetyl citrate and dibutylsebaçateinhibit the growth of culture mammalian cells » .Bulletin, environment contamination toxicologic.56, pp 636-637, 1996.
- [77]: PALLIERE, M.1972, «Contribution à l'étude de la détermination de la migration globale des matériaux destinés à l'emballage des denrées alimentaires ayant un contact gras » pp 368-390, Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, France
- [78]: G. Socrate, "Infrared characteristic group frequencies", John Willy & Sons, New York, 1980.
- [79]: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique, Masson », Paris, 1997.
- [80]: M. J. Blazek, "Study of reaction kinetics of the thermal degradation of polymer", Thèse doctorat, France, 2005.
- A. A. M. Oliveira, M. Kaviany, K. E. Hrdina, J. W. Halloran, « Mass diffusion-controlled bubbling and optimum schedule of thermal degradation of polymeric binders in molded powders », International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 42, pp. 3307-3329, 1999.
- [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(98\)90363-5](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(98)90363-5)
- [82]: A.DAHMANE, « effet de l'irradiation gamma sur la migration globale et spécifique dans le cas d'emballage d'un produit laitier », projet de fin d'étude, Algérie ,2018 .

Résumé

Ce travail a pour but l'étude de phénomène de migration globale et spécifique dans le cas de l'emballage plastique à base de PET.

la migration à été étudiée pendant 12 jours dans deux milieux simulateur : eau distillée et acide acétique aqueux a 3% soumis a une température ambiante 20°C et 4°C , pour l'identification des espaces migrant , et le suivi leurs cinétique de migration ,nous avons fait appel à la spectroscopie infra-rouge transformée de fouries en mode ATR et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) , l'étude morphologique à été notamment le sujet de notre étude pour poursuivre la morphologie des pastilles ,pour poursuivre la dégradation des pastilles sous l'effet de la température ainsi les milieux simulateurs utilise , en fin pour étudier la stabilité thermique de notre emballage ,l'analyse thermogravimétrique(ATG) a été réalisée.

Mots clés : migration globale, migration spécifique, PET, FTIR en mode ART, SAA, ATG

Abstract

This work aims at the study of global and specific migration phenomenon in the case of PET plastic packaging.

The migration was studied for 12 days in two media simulator: distilled water and aqueous acetic acid at 3% at room temperature 20 ° C and 4 ° C, for the identification of the migrating spaces, and the follow-up of their kinetics of migration, we used infrared spectroscopy transformed of fourier in ATR mode and the spectrometry of atomic absorption (SAA), the morphological study was the subject of our study to continue the morphology of the pellets, to continue the degradation of the pellets under the effect of the temperature so the simulator media uses, in the end to study the stability thermal of our packaging, thermogravimetric analysis (ATG) was carried out.

Key words: global migration, specific migration, PET, FTIR in ART mode, SAA, ATG