



Transfert d'aluminium : Cas des matériaux pour contact alimentaire

Rim KARBOUJ

Le 28 Mai 2008

Pr. Patrice NORTIER - Dr. Isabelle DESLOGES

École Française Papeterie et des Industries Graphiques

Institut Polytechnique de Grenoble

SOMMAIRE

- INTRODUCTION
- ALIMENTS
- MOLECULES CHELATRICES
- MODELISATION CINETIQUE
- CONCLUSION & PERSPECTIVES

SOMMAIRE

- INTRODUCTION
- ALIMENTS
- MOLECULES CHELATRICES
- MODELISATION CINETIQUE
- CONCLUSION & PERSPECTIVES

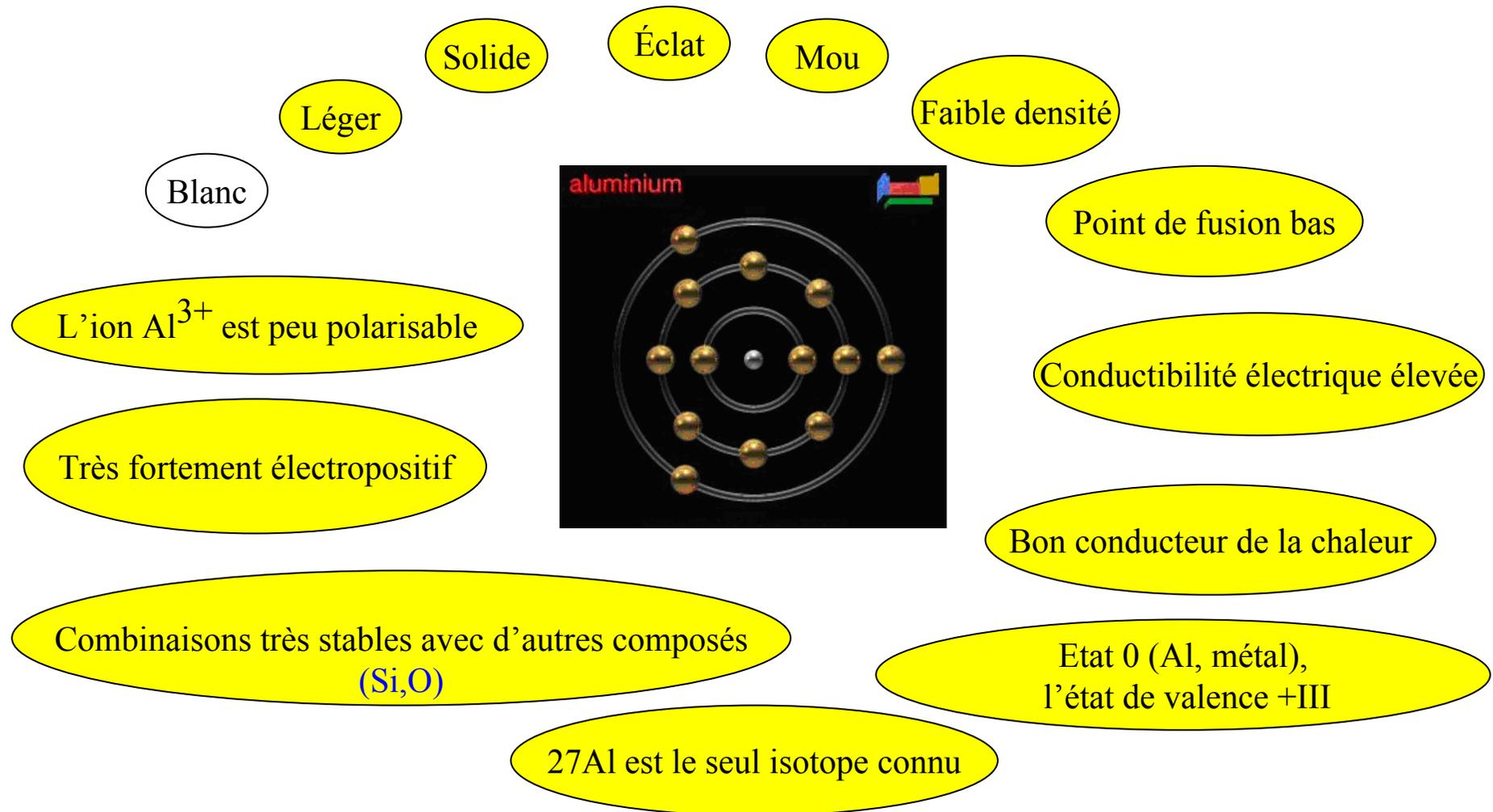
Contexte de l'étude

- L'aluminium est le 3^{ème} élément présent à la surface de la terre
- Il est le métal le plus utilisé dans l'industrie:
 - Transports
 - Bâtiment
 - Automobile
 - Ustensiles de cuisine
 - Emballages alimentaires (stockage, préparation)
- Intoxication aluminique

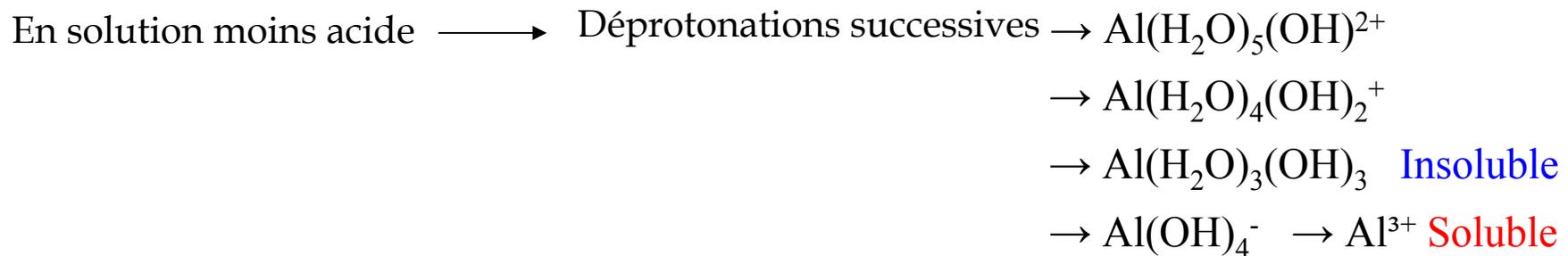
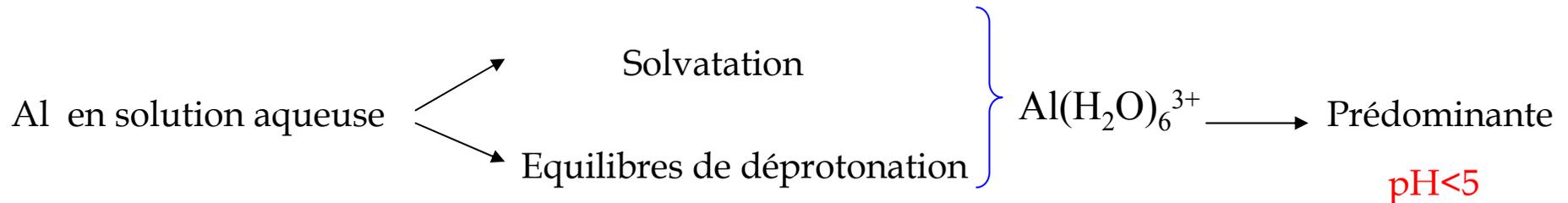
L'exposition de l'homme est donc inévitable et néfaste



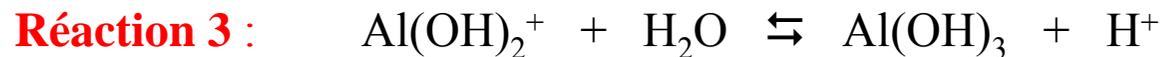
Propriétés physico-chimiques de l'aluminium



Comportement de l'aluminium en solution aqueuse



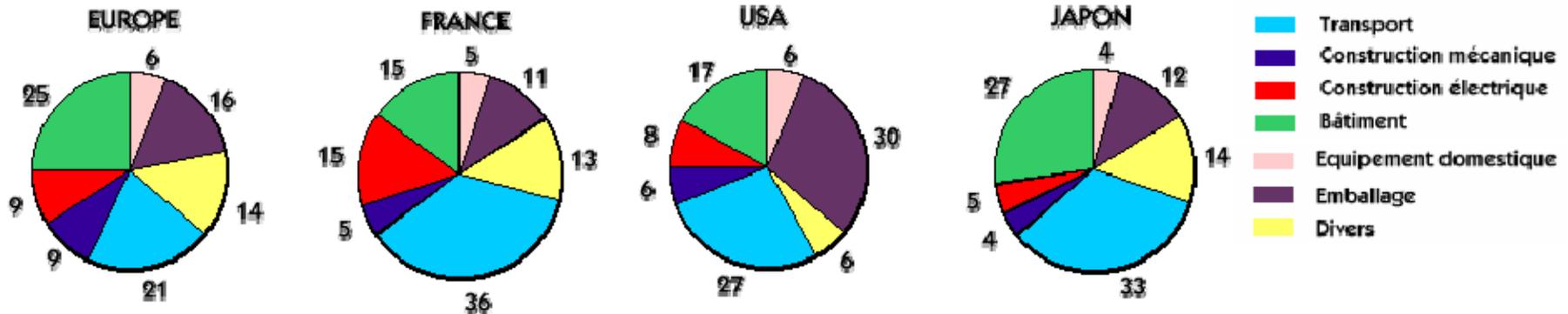
Les équilibres entre les quatre espèces hydrolysées



Utilisation domestique de l'aluminium

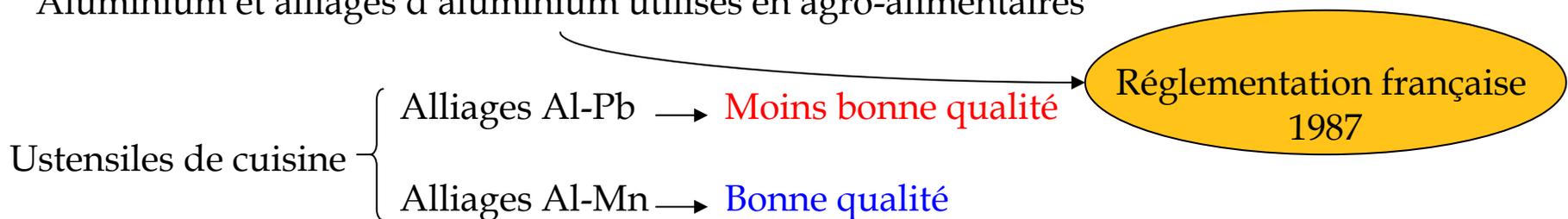
30 millions de tonnes d'aluminium par an

La consommation mondiale d'aluminium par secteur d'utilisation (% de consommation)



En France, le principal secteur utilisateur d'aluminium (2000) → Transports : 430 kt
 → Bâtiment : 270 kt
 → Emballage : 150 kt

Aluminium et alliages d'aluminium utilisés en agro-alimentaires



(Rao & Rao, 1995 ; Samsahl & Wester, 1977)



Classification des aluminium et alliages en fonction de leur utilisation

⇒ Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique

→ Contact de longue durée

→ Usage unique

Boîtes pour conserves appertisées
Boîtes pour boisson
Boîtiers sous pression
Opercules produits laitiers vernis
Feuille mince pour fromage fondu
Coupelles



⇒ Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique

→ Contact de courte durée

→ Usage répétitif

Ustensiles ménagers :
casseroles, poêles, plats, gourdes.
Appareils électroménagers de cuisson :
autocuiseurs



⇒ Aluminium ou alliage non revêtu

→ Contact de durée variable

→ Usage unique

Papier chocolat
Aluminium ménager
Barquettes
Agrafes (saucisson)
Plats
Bagues (poulets)



⇒ Aluminium ou alliage non revêtu éventuellement anodisé

→ Contact de durée variable

→ Usage répétitif

Ustensiles ménagers :
casseroles, plats, ustensiles.
Équipements de l'industrie agro-alimentaire :
fûts, citernes, tuyaux, surfaces de travail,
machines.



Métabolisme et toxicité de l'aluminium

Absorption {
par voie cutanée
par voie pulmonaire
par voie digestive

Transport {
Transferrine
Albumine
Citrate

Quantité contenue dans l'organisme → De 30 à 50 mg

Élimination → Rénale → 5 à 20 µg/jour

Toxicité {
Neurologique {
Maladie d'Alzheimer
Maladie de Parkinson
Maladie de Guam
Maladie d'encéphalopathie aluminique de l'hémodialysé
Imprégnation aluminique cérébrale (enfants)
Osseuse {
Ostéodystrophie rénale
Ostéomalacie → Nutrition parentérale
Rachitisme par carence calcique
Hématopoïétique → Anémie
Organes cibles → Foie, Rein et Cœur.



Exposition à l'aluminium

- **Environnement** → Air, sol, médicaments, cosmétique, activité industrielle
- **Eau** → Eaux douces
→ Eau et traitements de l'eau du robinet → Agents clarifiants → CEE, 1980
↓
CMA en Al à 200 µg.L⁻¹
- **Aliments crus**
- **Additifs alimentaires** → Colorants, anti-coagulants
- **Ustensiles et emballages** → 

1. Aucune conclusion bien déterminée concernant l'exposition humaine à l'aluminium par cette source ne peut être tiré.

2. Différentes conditions maintenues pour contrôler le relargage de casseroles en aluminium dans les études.

3. Contradictions dans les résultats de différentes études peut être expliquée sur la base suivante :

- a) Type de l'ustensile utilisé (casserole, plat,.....).
- b) Utilisation précédente de l'ustensile (vieille ou nouvelle).
- c) Composition de l'ustensile.
- d) Topographie de surface de l'ustensile.
- e) Durée de cuisson.
- f) Composition et le type des aliments cuisinés.
- g) Utilisation de l'eau du robinet ou de l'eau désionisée pendant l'expérimentation.
- h) Additifs utilisés pendant l'expérimentation.
- i) Méthode utilisée pour estimer l'aluminium dans l'échantillon.



Méthodes de dosage de l'aluminium

La colorimétrie

La fluorescence X

La spectrofluorimétrie

L'activation neutronique

La microsonde à impact laser

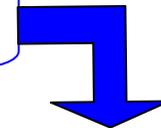
La polarographie impulsionnelle

La spectrométrie d'absorption atomique en flamme

La spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif

La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif



Pertinence des méthodes d'analyse pour le dosage de l'aluminium dans les milieux biologiques, les eaux et les denrées alimentaires :

Méthode	Sérum, plasma	Urine	Tissus	Eaux	Aliments
RNAA	-	-	+	-	+
LAMMA	+	+	+	-	+
Polarographie	+	+	+	+	+
Fluorimétrie	+	+	+	+	+
ICP-MS	+	+	++	++	++
SAAET	+++	+++	+++	+++	+++
ICP-AES	++	+++	+++	+++	+++

- Inexploitable
 + Utilisable en laboratoire spécialisé
 ++ Utilisable
 +++ Recommandée

Limite de détection (LD) des différentes techniques de dosage d'Al dans les eaux

Technique	ICP-AES	SAAET	ICP-MS
LD en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3,2	0,3-0,8	0,11



Méthodes de dosage de l'aluminium

La colorimétrie

La fluorescence X

La spectrofluorimétrie

L'activation neutronique

La microsonde à impact laser

La polarographie impulsionnelle

La spectrométrie d'absorption atomique en flamme

La spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif

✓. La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

✓. La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

• Coût :

En investissement
En fonctionnement

• Personnel :

Hautement qualifié
→ Service Central d'Analyse
du CNRS

- Analyse multi-élémentaire.
- Très grande sensibilité, comparable à celle obtenue en SAAET.
- Rapide et précise d'échantillons en solution.
- Limites de détection très basses.

- La plus sensible pour la détermination d'un grand nombre d'éléments métalliques.
- Volume d'échantillon (5 et 25 µl).



Objectifs des travaux

Apprécier le risque potentiel posé par l'utilisation domestique de l'aluminium

- Déterminer la migration de l'aluminium dans les aliments
 - Évaluer la dose libérée d'aluminium
 - Comparer la dose libérée à la dose maximale admissible pour préserver la santé des populations
- Stockage }
Cuisson } Matériaux à base d'aluminium

Apprécier si cette utilisation domestique de l'aluminium peut présenter un risque toxique potentiel en santé publique

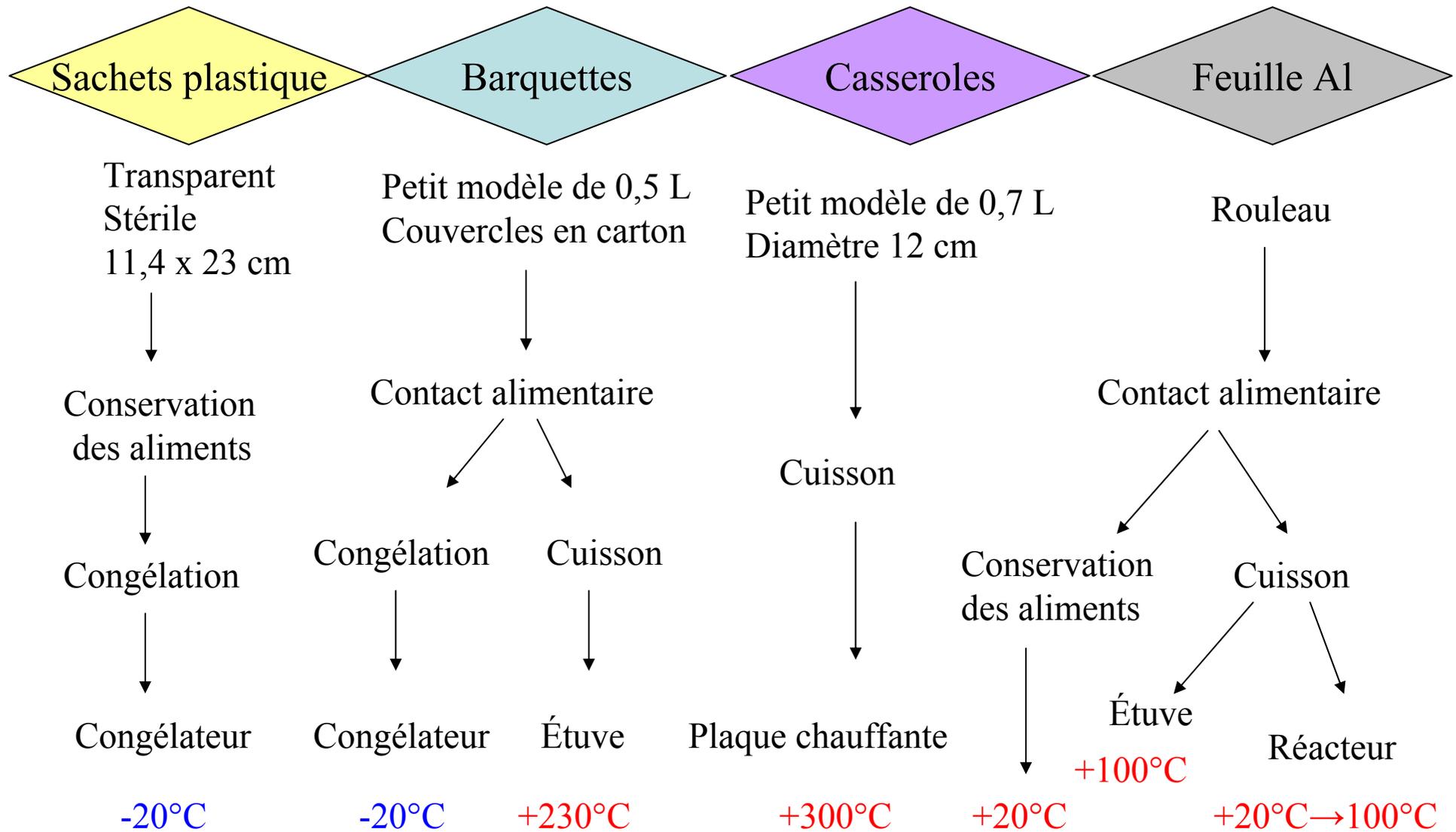
- ↓
- ✓ Dissolution de l'aluminium depuis des récipients usuels dans des aliments courants
 - ✓ Solutions aqueuses de différentes molécules présentes dans les aliments
 - ✓ Modèle mécanistique
- Stockage (conservation)
Cuisson
- Acides }
Sels } Différentes températures
- Teneurs en molécules connues pour être de bons complexants de l'aluminium



SOMMAIRE

- INTRODUCTION
- **ALIMENTS**
- MOLECULES CHELATRICES
- MODELISATION CINETIQUE
- CONCLUSION & PERSPECTIVES

Ustensiles et emballages



Aliments

Molécule	Concentration (mg/100g)
Acide acétique	-
Acide ascorbique	1,7
Acide butyrique	120
Acide citrique	210
Acide lactique	-
Acide malique	-
Acide oxalique	-
Acide succinique	-
Arginine	120
Histidine	89

Épinards

Lait

Molécule	Concentration (mg/100g)
Acide acétique	3,55
Acide ascorbique	52
Acide butyrique	-
Acide citrique	23,56
Acide lactique	9,2
Acide malique	42,46
Acide oxalique	442
Acide succinique	12
Arginine	130
Histidine	53

106 Aliments

Citron

Fromage blanc

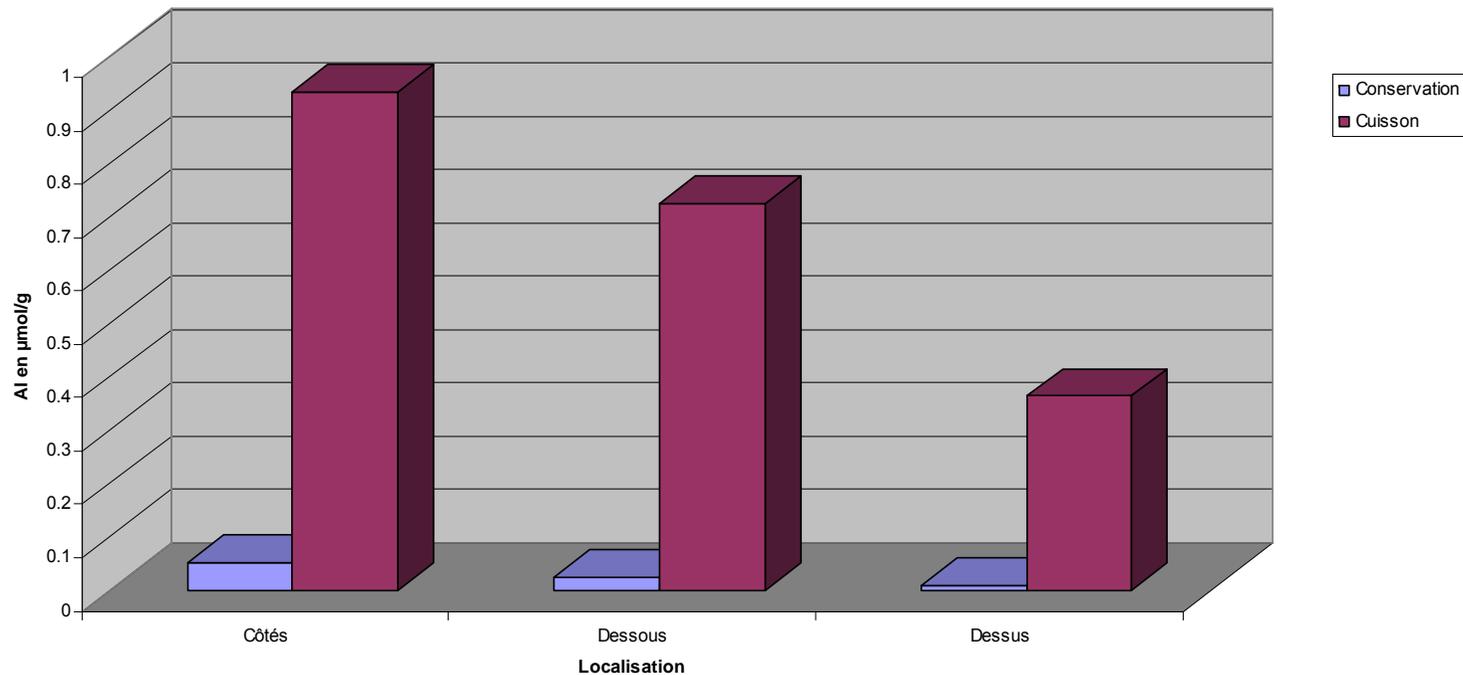
Molécule	Concentration (mg/100g)
Acide acétique	-
Acide ascorbique	53
Acide butyrique	-
Acide citrique	4920
Acide lactique	-
Acide malique	-
Acide Oxalique	-
Acide succinique	-
Arginine	42
Histidine	10

Molécule	Concentration (mg/100g)
Acide acétique	-
Acide ascorbique	trace-0,5
Acide butyrique	450-1150
Acide citrique	-
Acide lactique	88-720
Acide malique	-
Acide oxalique	-
Acide succinique	-
Arginine	800-1650
Histidine	700-1020



Influence de la conservation et de la cuisson dans les barquettes: Jus de citron pressé

Influence de la localisation du prélèvement sur le relargage d'aluminium dans le jus de citron à deux températures en barquette d'aluminium



Influence de la température → Al **Cuisson** > Al **Conservation**

Influence de la localisation } Al côtés > Al au fond et au dessus de la barquette

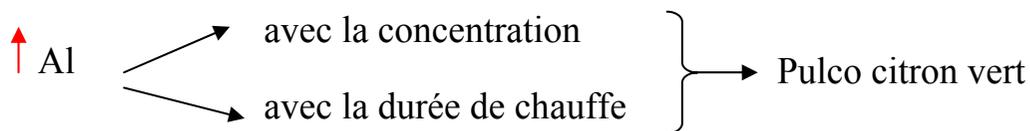
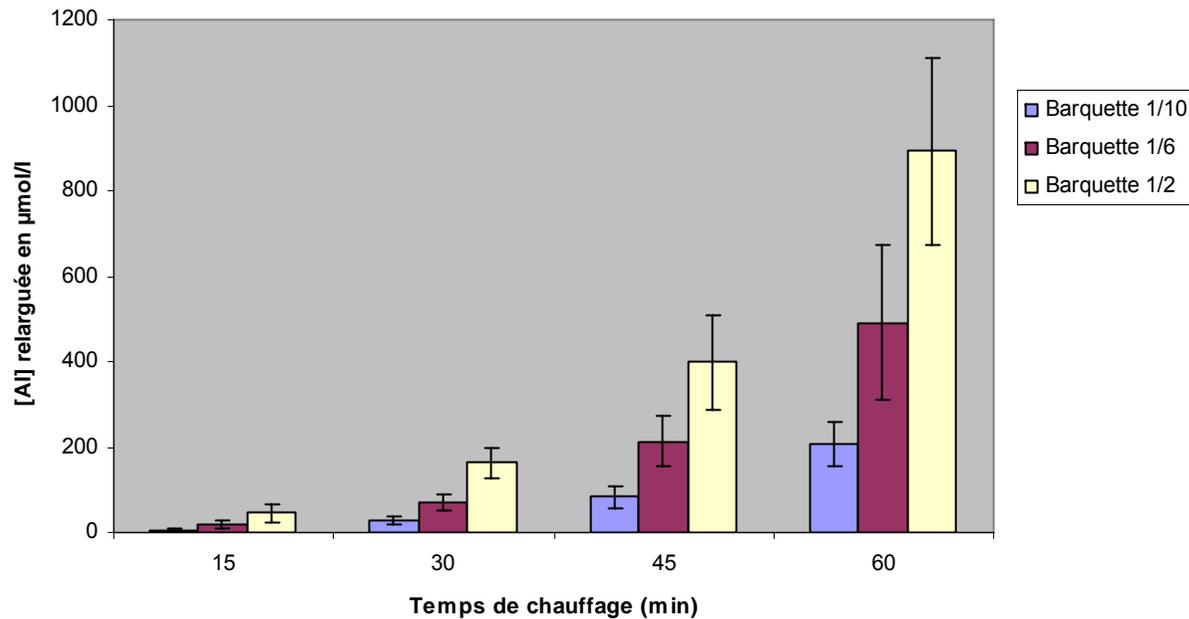
Conservation }
Cuisson }

→ Jus de citron



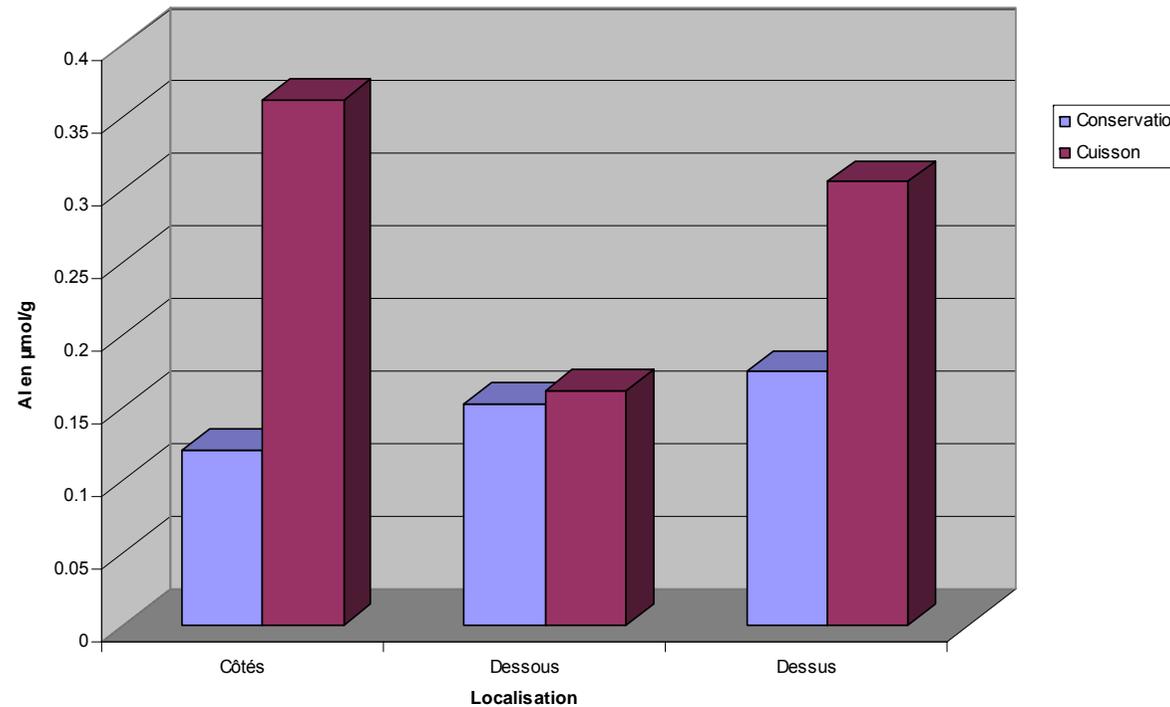
Influence de la concentration et du temps de cuisson dans les barquettes: Jus de citron vert Pulco

Relargage de l'aluminium à partir d'une barquette contenant le jus de citron vert Pulco en fonction de la dilution et du temps de chauffage



Influence de la conservation et de la cuisson dans les barquettes: Mélange des feuilles et d'eau résiduelle d'épinards

Influence de la localisation du prélèvement et de la température sur la quantité d'aluminium relarguée dans les épinards (mélange de feuilles et d'eau résiduelle)



La localisation du prélèvement n'a pas d'influence significative

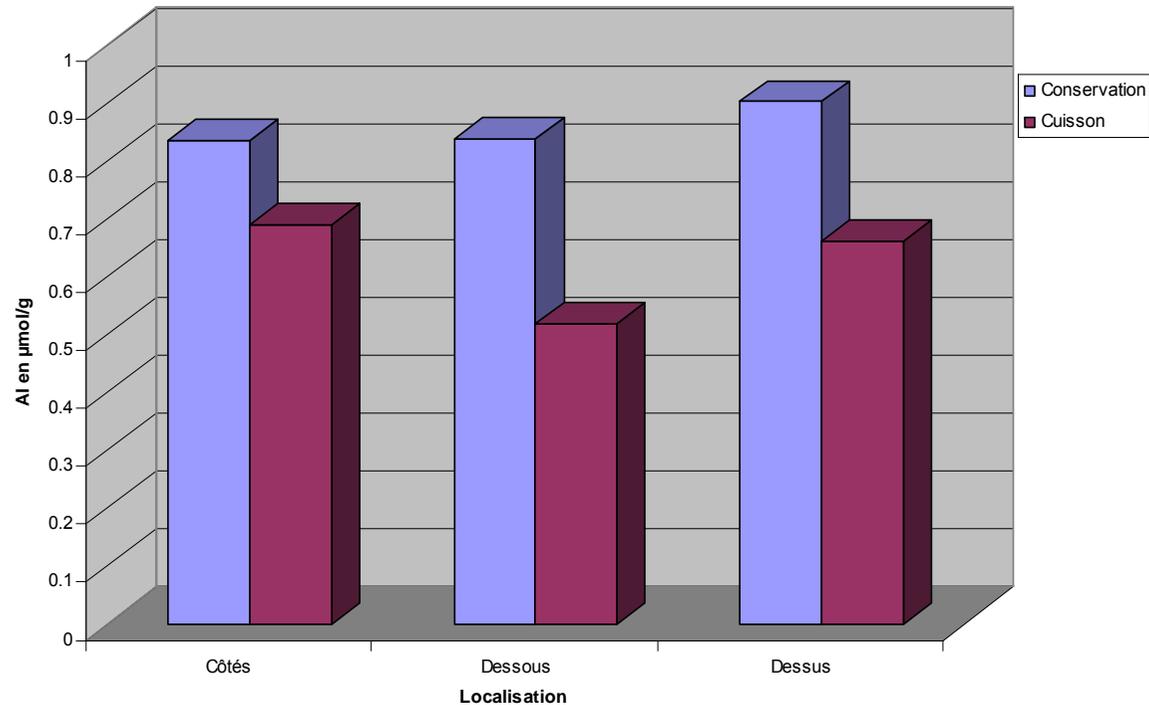
Influence de la température → Al **Cuisson** > Al **Conservation**

→ Mélange



Influence de la conservation et de la cuisson dans les barquettes: Feuilles d'épinards

Influence de la localisation du prélèvement et de la température sur la quantité d'aluminium relarguée dans les feuilles d'épinards à deux températures



La localisation du prélèvement n'a pas d'influence significative

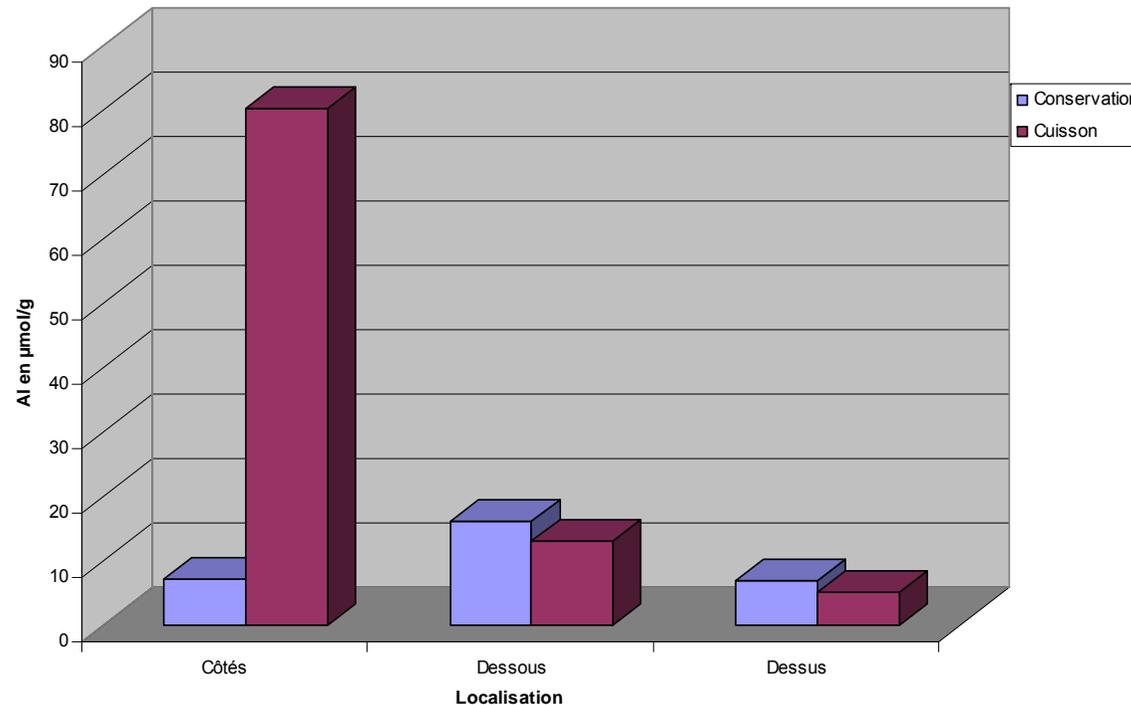
Influence de la température → Al Conservation > Al Cuisson

} → Feuilles d'épinards



Influence de la conservation et de la cuisson dans les barquettes: Eau résiduelle d'épinards

Influence de la localisation du prélèvement sur la quantité d'aluminium relarguée dans l'eau résiduelle à deux températures

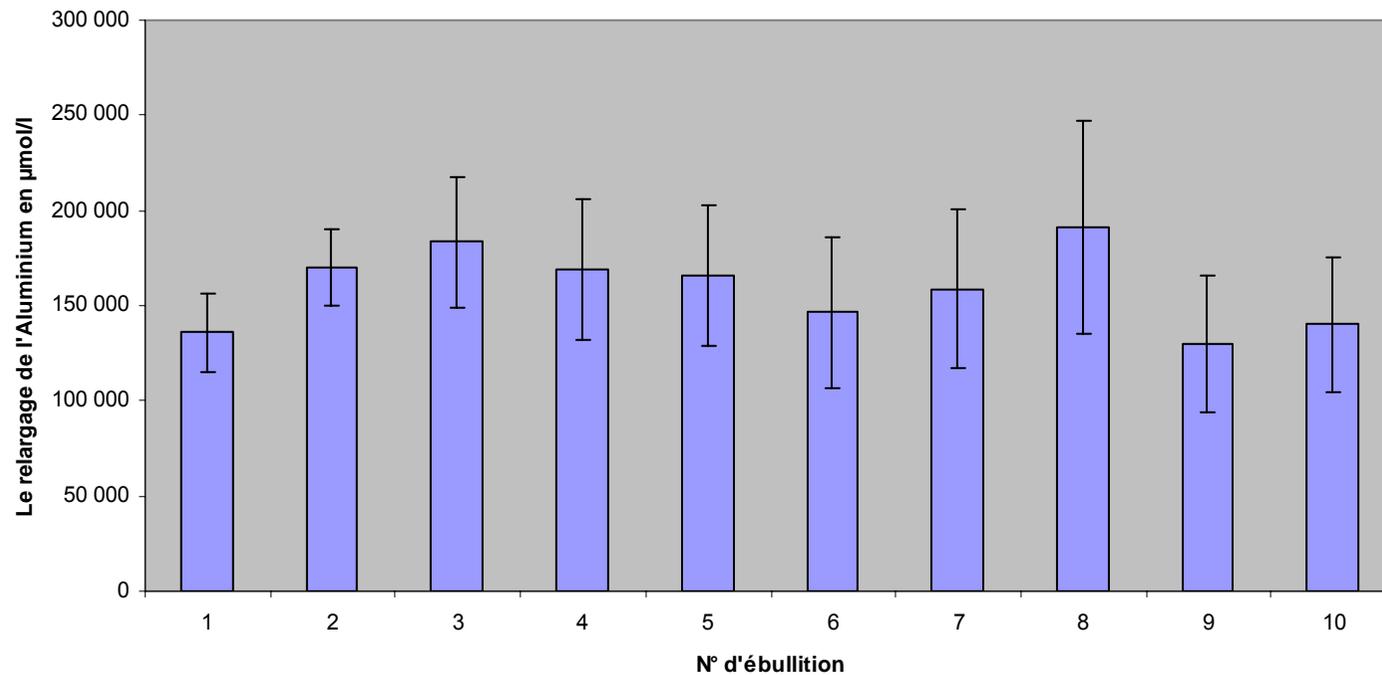


Influence de la localisation → **Cuisson** → Al côtés > Al au fond et au dessus de la barquette → Eau résiduelle



Influence de la cuisson dans les casseroles Jus de citron vert Pulco

**Relargage de l'aluminium dans le jus de citron vert Pulco
lors d'ébullitions successives dans une même casserole**



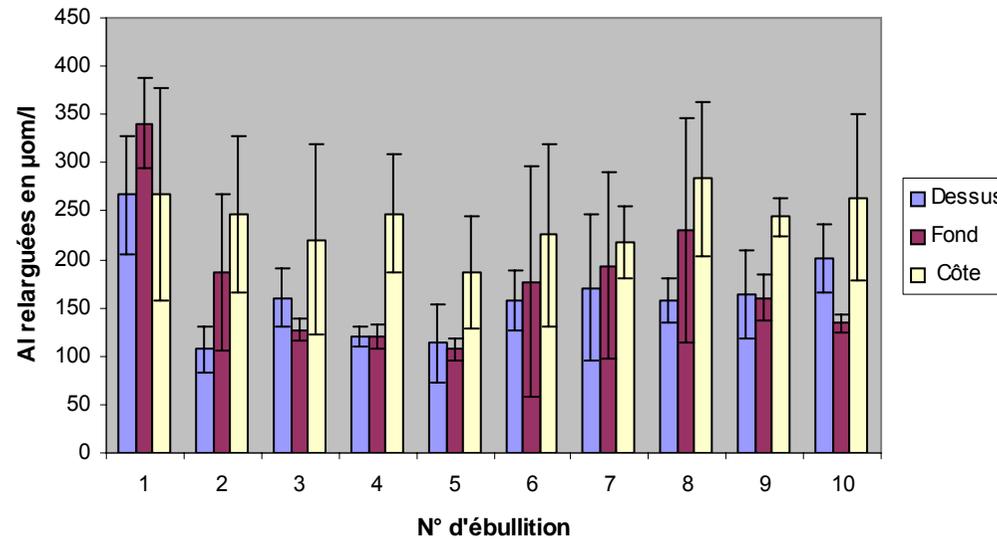
La quantité d'aluminium relarguée reste constante à partir de la 2^{ème} ébullition



Influence de la cuisson dans les casseroles

Eau résiduelle d'épinards

Relargage de l'aluminium dans l'eau résiduelle de cuisson des épinards lors d'ébullitions successives dans une casserole en aluminium



Effet de la localisation



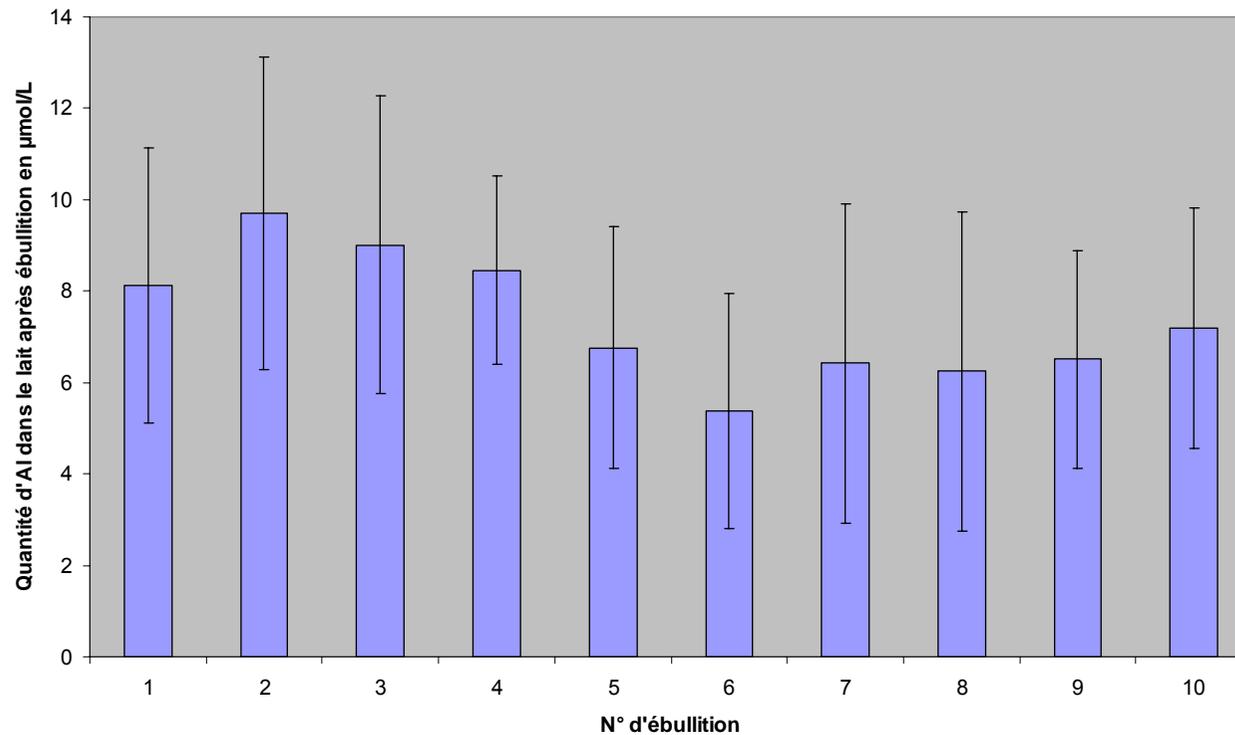
Quantités relarguées sont supérieures dans les prélèvements effectués sur le côté par rapport à ceux effectués en surface



Influence de la cuisson dans les casseroles

Lait

Effet d'ébullitions successives du lait dans une même casserole en aluminium sur la quantité d'aluminium présent dans l'aliment



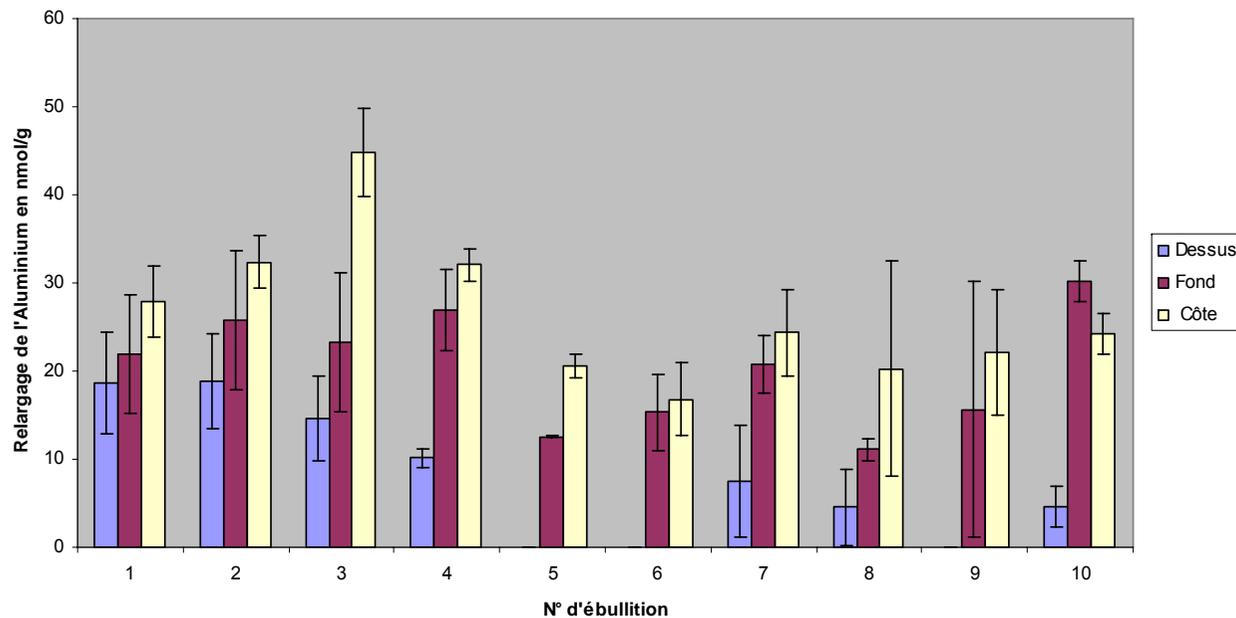
Seules les quantités relarguées à la 2^{ème} et la 6^{ème} ébullition sont significativement différentes



Influence de la cuisson dans les casseroles

Fromage blanc

Relargage de l'Aluminium dans une casserole en aluminium contenant le fromage blanc



La quantité d'aluminium relarguée est moindre sur le dessus des aliments.
Ce qui s'explique par le fait que ce dernier n'est pas au contact direct de la casserole



Comparaison du relargage d'aluminium dans les aliments à partir de casseroles en aluminium de différentes qualités (différents pays)

Origine (achat)	[Al] JC	Rg JC	[Al] JT	Rg JT
Algérie	78,5	4	106	2
Bangladesh	381	1	342	1
Côte d'Ivoire	48,8	8	51	9
Cuba	10,05	12	16	12
France métropole, Bourgeat	83	3	58,4	7
France métropole, Rossetto	56,5	6	76,5	5
Guyane française	15,75	10	23,3	11
Rép. Tchèque, grande	96,5	2	82,5	4
Rép. Tchèque, petite	55	7	53,8	8
Sénégal	9,1	13	13,9	13
Syrie, pot	62	5	75,6	6
Syrie, fait-tout	15,3	11	23,4	10
Turquie	41,6	9	101,5	3

JC : Les essais jus de citrons

JT : Les essais jus de tomates

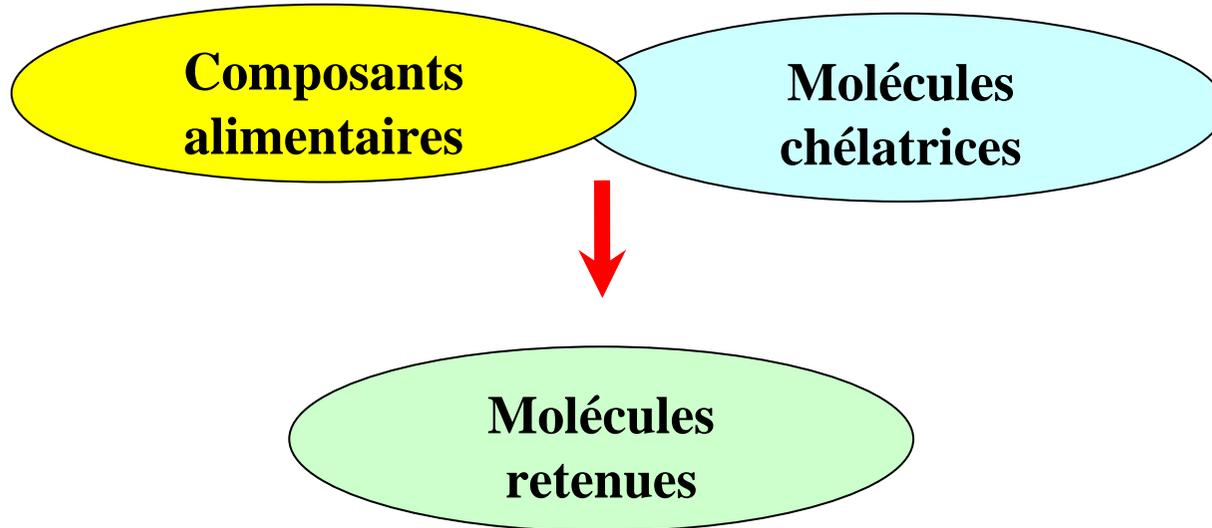
Résultats du dosage de l'aluminium en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans les casseroles en aluminium de différentes qualités en différents pays avec les aliments



SOMMAIRE

- INTRODUCTION
- ALIMENTS
- **MOLECULES CHELATRICES**
- MODELISATION CINETIQUE
- CONCLUSION & PERSPECTIVES

Molécules chélatrices



Concentrations

Basses
Médianes
Hautes
Équimolaire

Acide acétique
Acide ascorbique
Acide butyrique
Acide citrique et ses sels de lithium, sodium, et potassium
Acide lactique et ses sels de lithium, sodium, et potassium
Acide malique
Acide Oxalique et ses sels de lithium, sodium, et potassium
Acide succinique
Arginine
Histidine

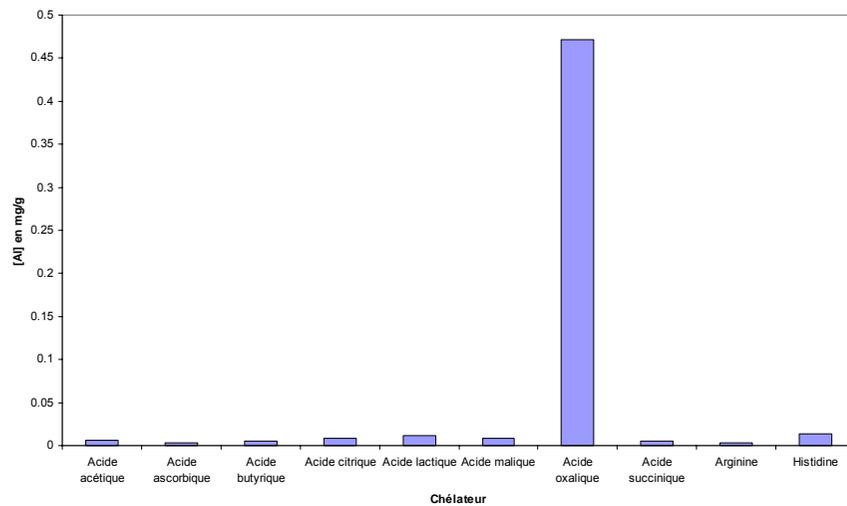
Températures

Ambiante
Ébullition de l'eau

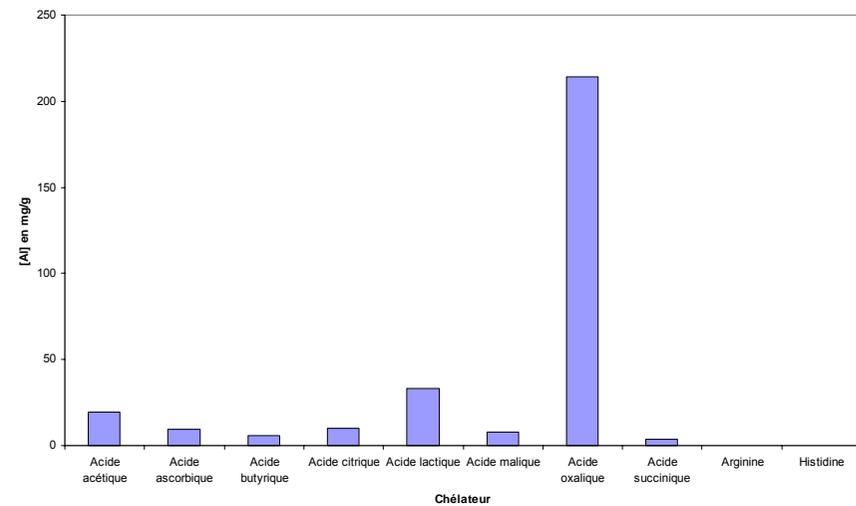


Influence de la nature du chélateur

Influence de la nature du chélateur sur la quantité d'aluminium mise en solution à température ambiante



Influence de la nature du chélateur sur la quantité d'aluminium mise en solution à température d'ébullition

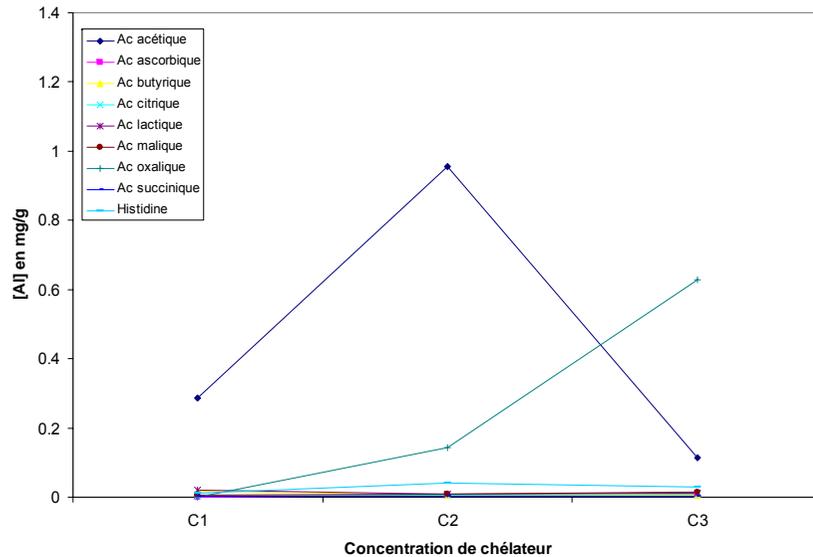


L'acide oxalique est l'acide qui possède le plus fort effet

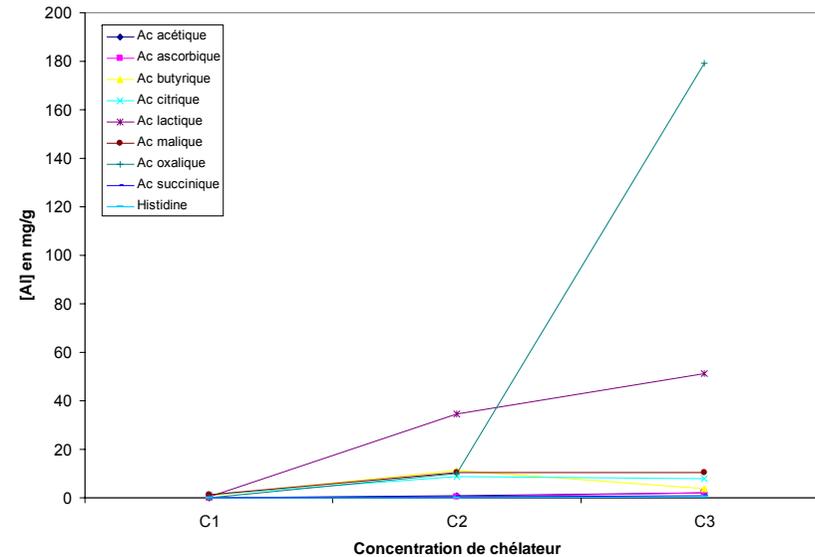


Effet de la concentration de chélateur sur la quantité d'aluminium relarguée à chaque température

Effet de la concentration à température ambiante



Effet de la concentration à température d'ébullition



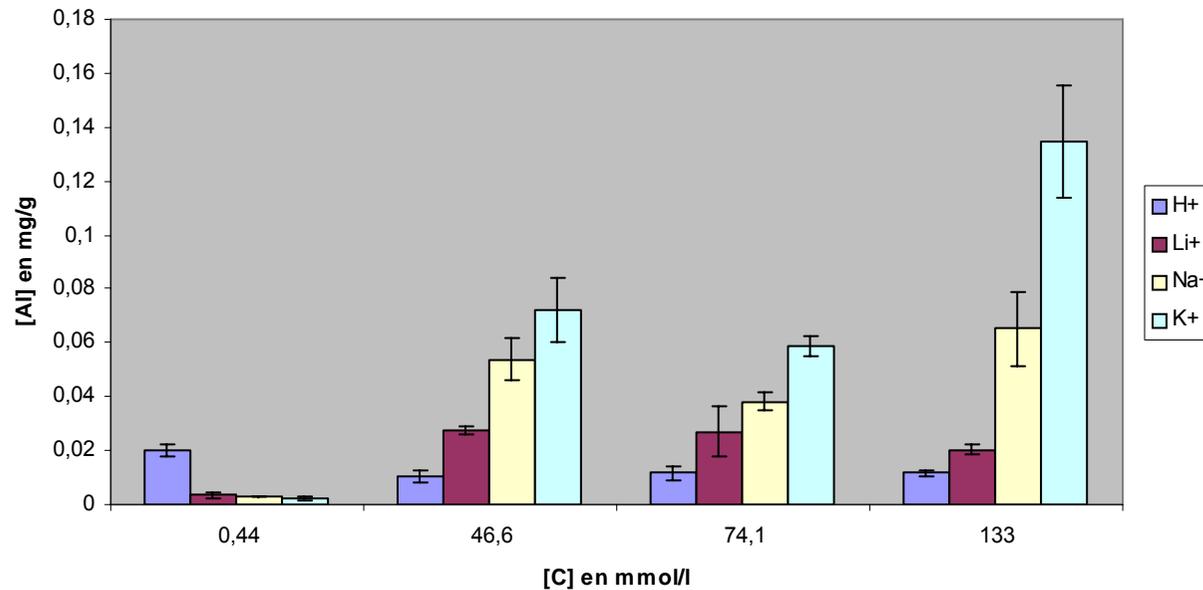
L'effet de la température est significatif et qu'il est fonction de la concentration

Le relargage d'aluminium est plus important à température d'ébullition qu'à température ambiante



Influence de la forme chimique de la molécule Lactate à température ambiante

Effet des cations de l'acide lactique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

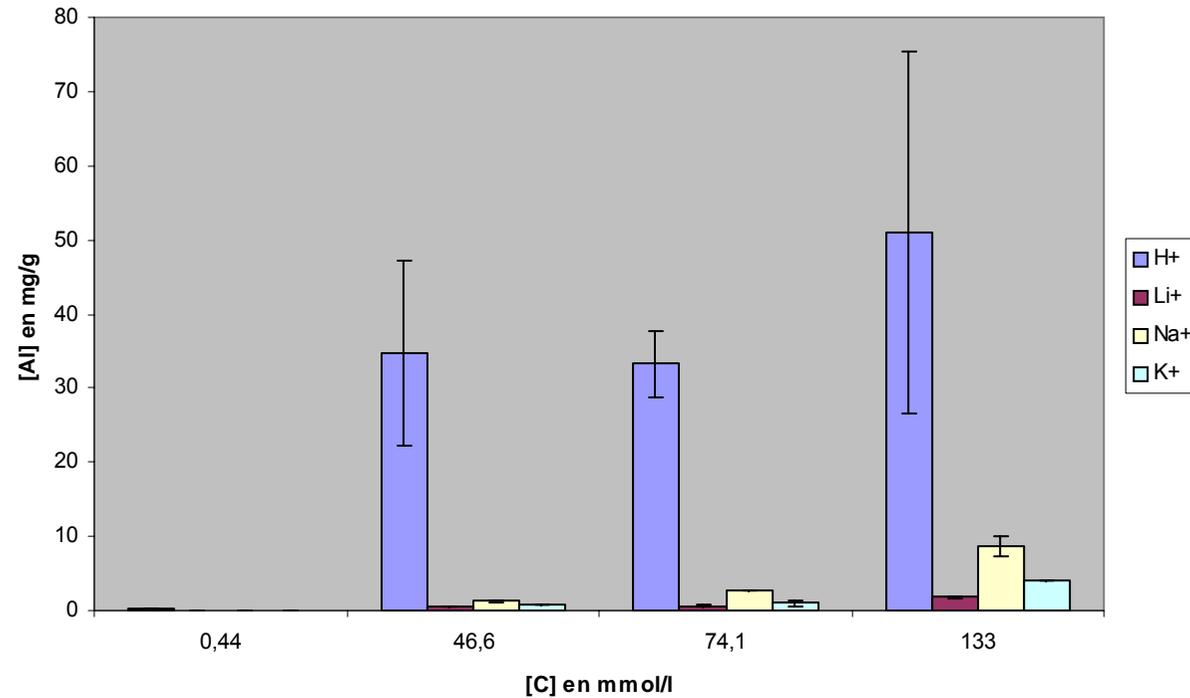


A la concentration la plus basse, la forme acide met en solution des quantités d'aluminium plus importantes que les formes salifiées.
Aux delà, l'influence de la nature du cation sur la mise en solution de l'aluminium est la suivante : $K^+ > Na^+ > Li^+ > H^+$



Influence de la forme chimique de la molécule Lactate à température d'ébullition

Effet des cations de l'acide lactique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

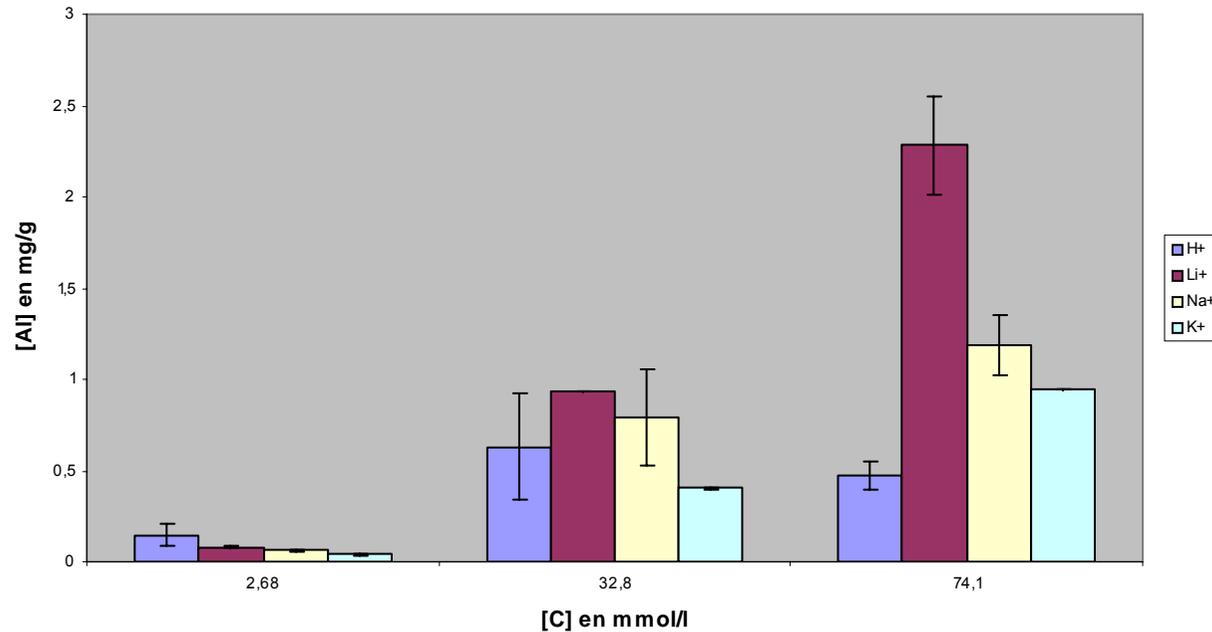


Quelle que soit la concentration utilisée, la forme acide libère des quantités d'aluminium supérieures aux formes salifiées.



Influence de la forme chimique de la molécule Oxalate à température ambiante

Effet des cations de l'acide oxalique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

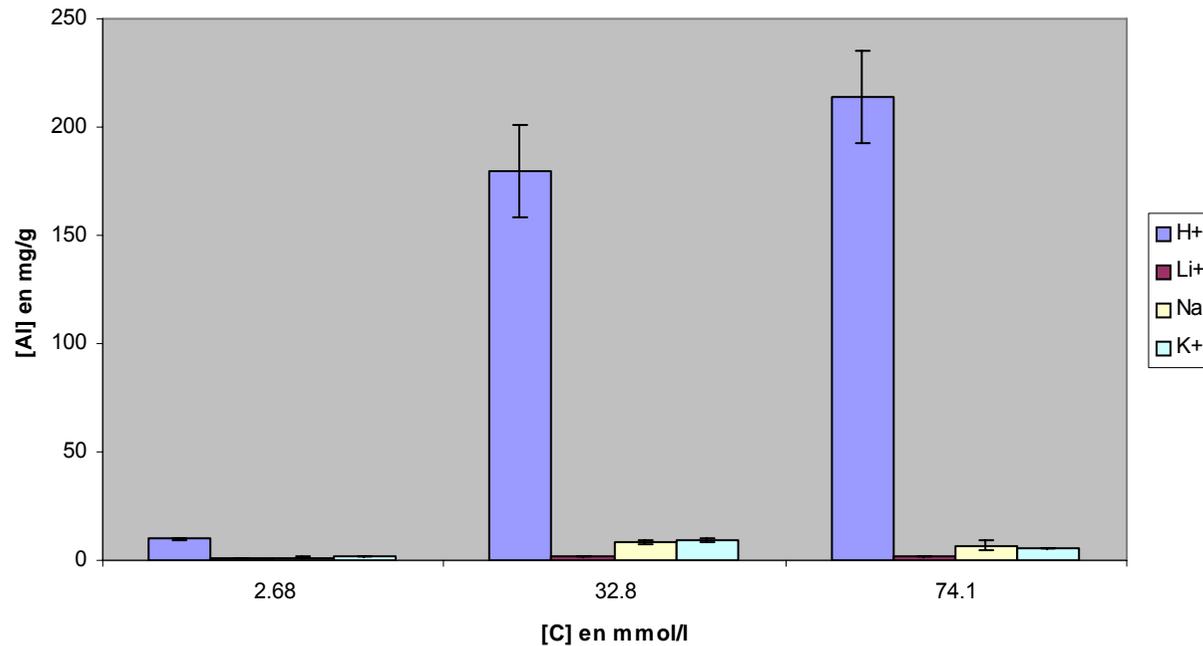


A la concentration la plus faible, la forme acide met en solution des quantités d'aluminium plus importantes que les formes salifiées. Aux delà la concentration la plus forte, des quantités décroissantes d'aluminium sont libérées en fonction du cation dans l'ordre suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+$



Influence de la forme chimique de la molécule Oxalate à température d'ébullition

Effet des cations de l'acide oxalique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

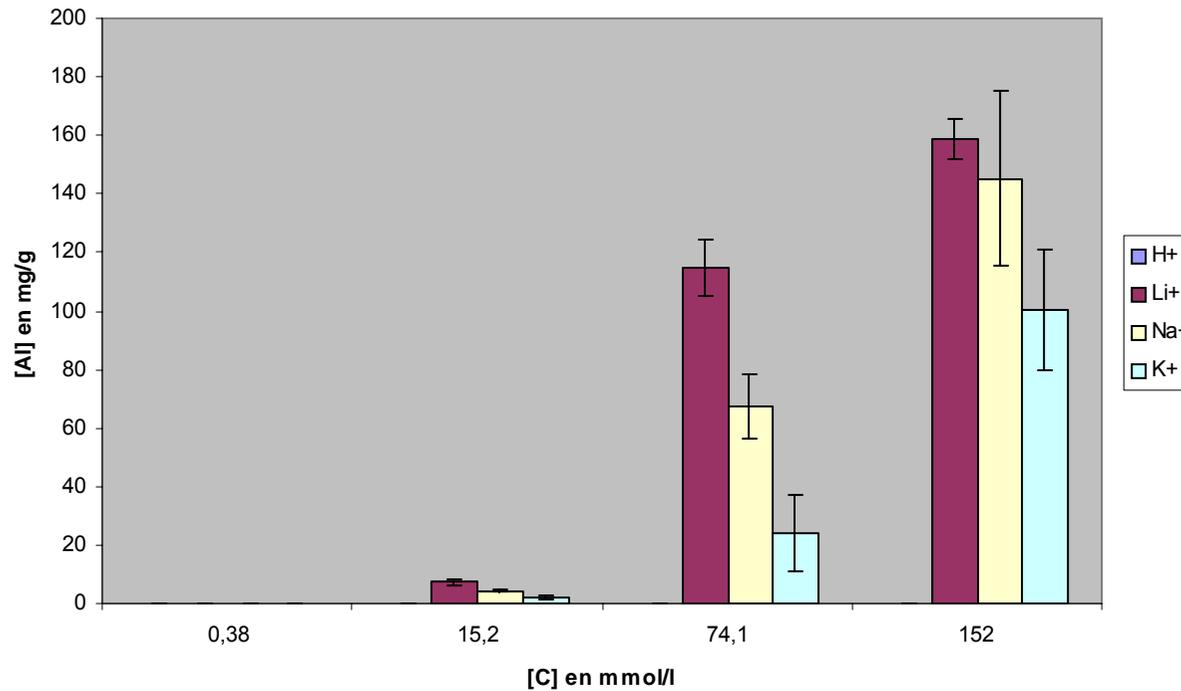


Quelque soit la concentration, la forme acide solubilise des quantités d'aluminium supérieures aux formes salifiées.



Influence de la forme chimique de la molécule Citrates à température ambiante

Effet des cations de l'acide citrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

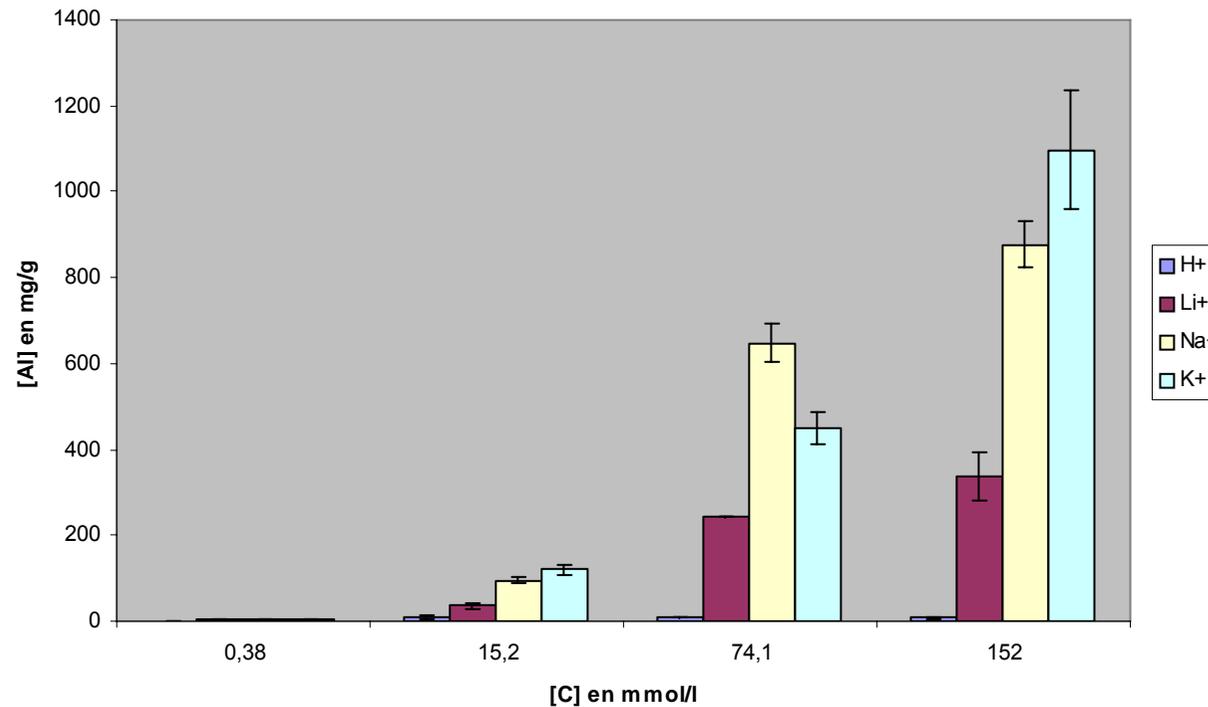


Les formes salifiées solubilisent plus d'aluminium dans le milieu réactionnel que la forme acide.



Influence de la forme chimique de la molécule Citrate à température d'ébullition

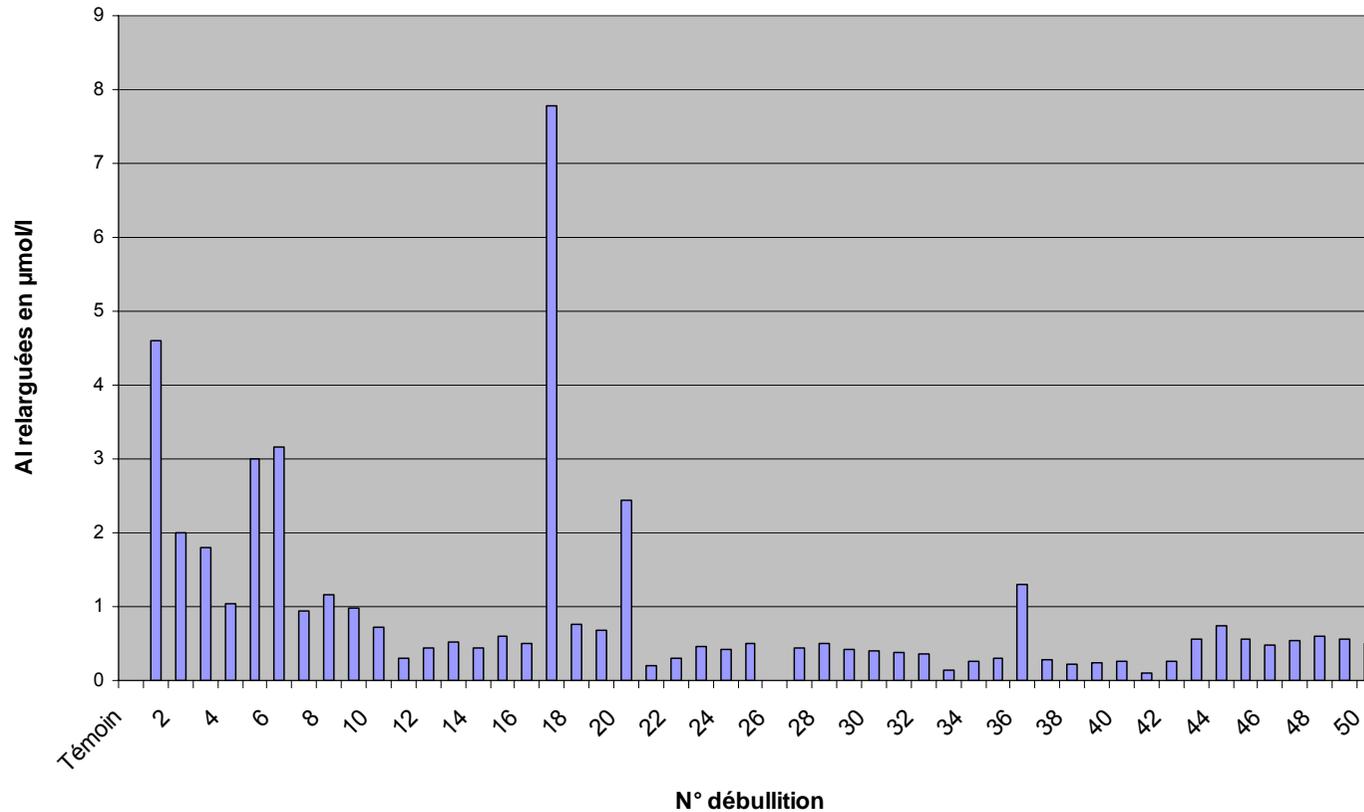
Effet des cations de l'acide citrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition



La forme acide met en solution des quantités d'aluminium moins importantes que les formes salifiées.
L'influence de la nature du cation sur la mise en solution de l'aluminium est la suivante : $K^+ > Na^+ > Li^+ > H^+$



Influence des ébullitions successives avec de l'eau désionisée dans les casseroles



une stabilisation de la concentration à partir de la 12^{ème} ébullition

une diminution continue des fluctuations au fur et à mesure des ébullitions



SOMMAIRE

- INTRODUCTION
- ALIMENTS
- MOLECULES CHELATRICES
- **MODELISATION CINETIQUE**
- CONCLUSION & PERSPECTIVES

Modélisation cinétique

Modélisation

- La molécule chélatrice la plus présente naturellement
- Un constituant d'ingrédients de notre alimentation quotidienne
- Un rôle très important et essentiel pour le transport de l'aluminium dans notre organisme
- La disponibilité des données d'équilibre acido-basique et de complexation avec l'aluminium.

Citrate

Modèle cinétique a été proposé pour les conditions qui ne mènent pas à une corrosion par piqûre

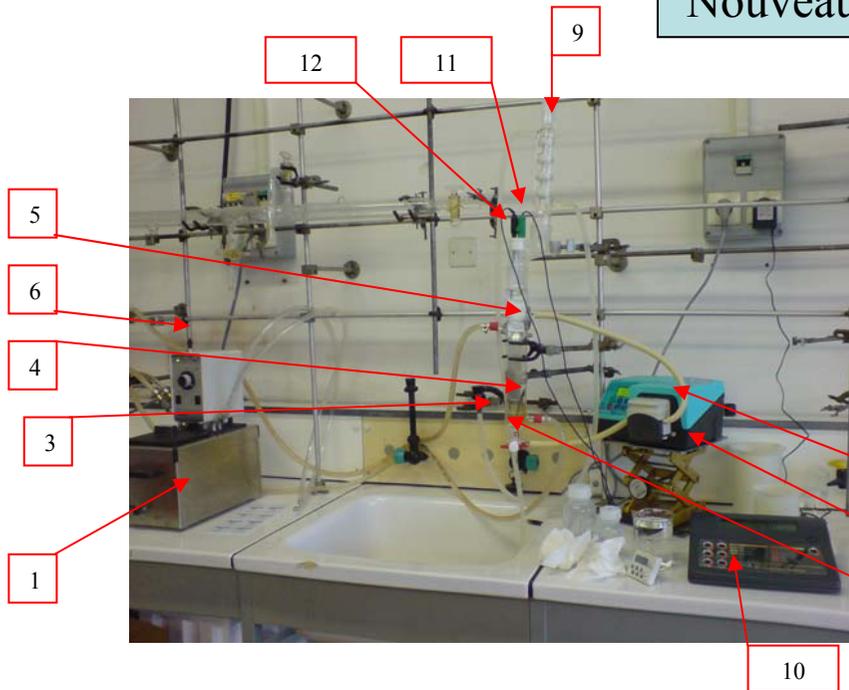
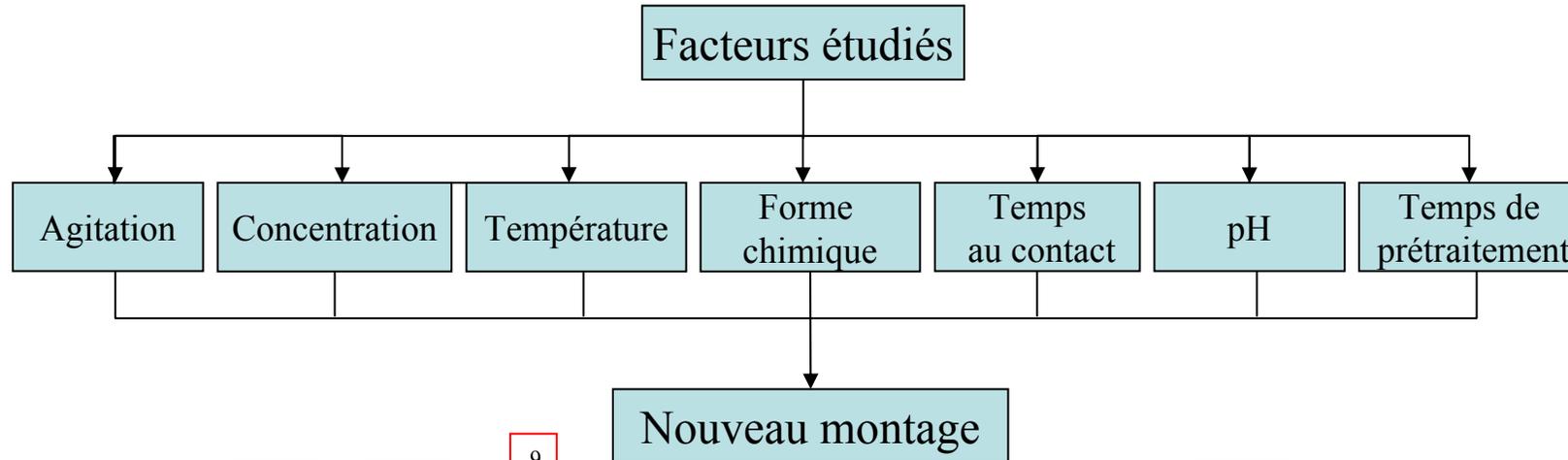
Prétraitement de l'aluminium

- Préparation des aliments emballés
- Production d'aliments précuisinés conservés et stockés
- Utilisation d'autres formes d'ustensiles de cuisine (casserolles, poêles, etc.)

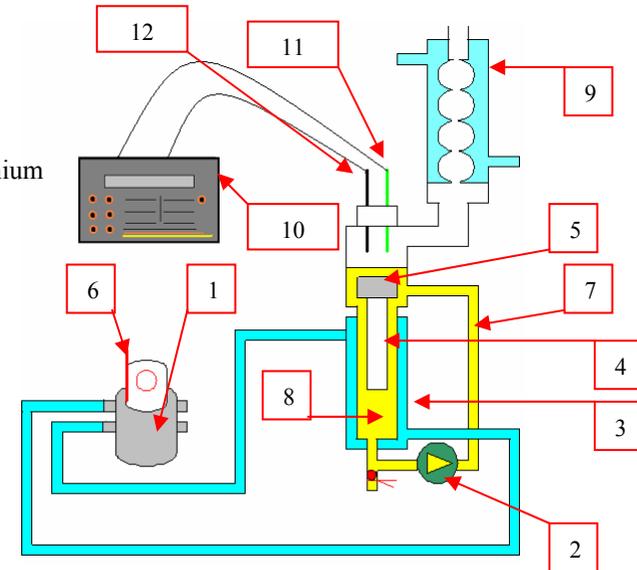
Méthode de prétraitement a été découverte pour réduire le transfert d'aluminium



Modélisation cinétique

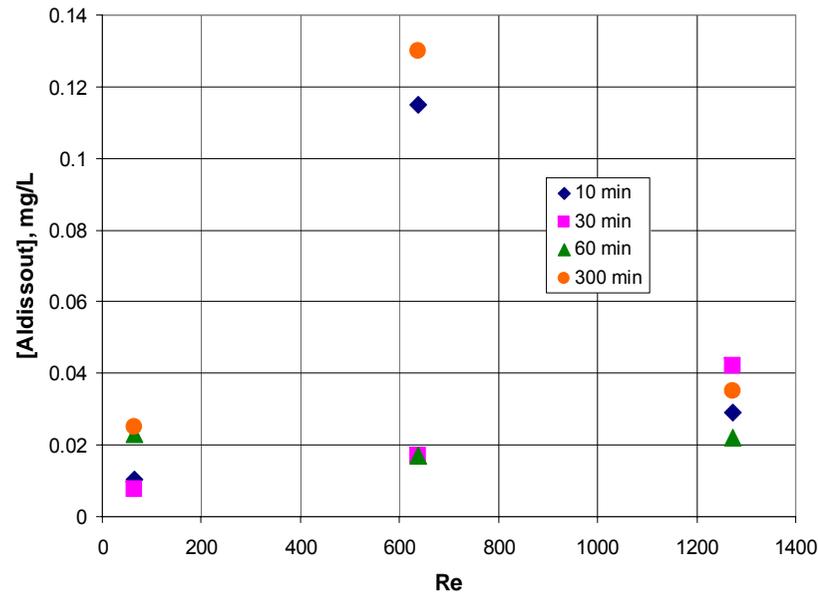


1. Bain thermostatique
2. Pompe péristaltique
3. Réacteur
4. Échantillon de l'aluminium
5. Porte échantillon
6. Thermostat
7. Tubes en Bioprène
8. Solution
9. Réfrigérant
10. pH-mètre
11. Électrode pH
12. Sonde de température

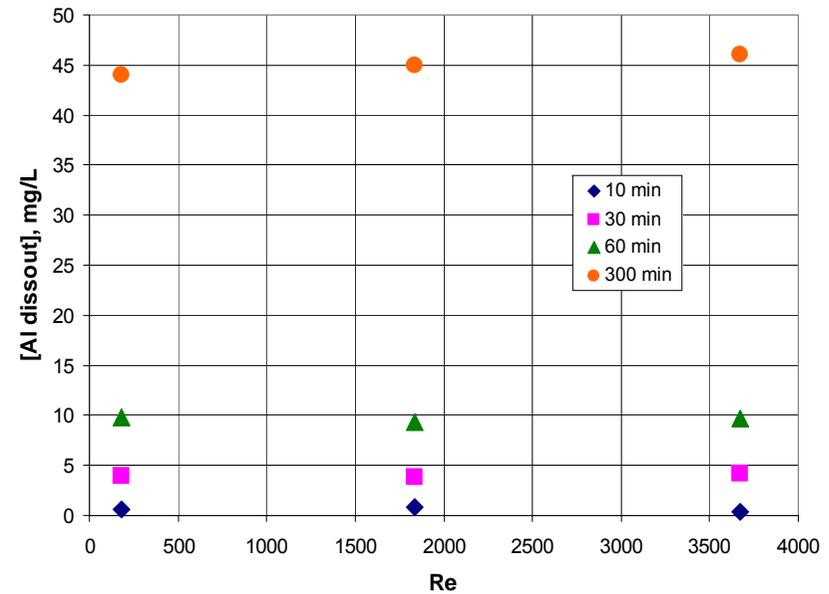


Influence des conditions hydrodynamiques sur la dissolution de l'aluminium

Effet de l'agitation à température 20°C



Effet de l'agitation à température 84°C



Pas d'effet de l'agitation



Le modèle thermodynamique sur la dissolution de l'aluminium

Modèle thermodynamique

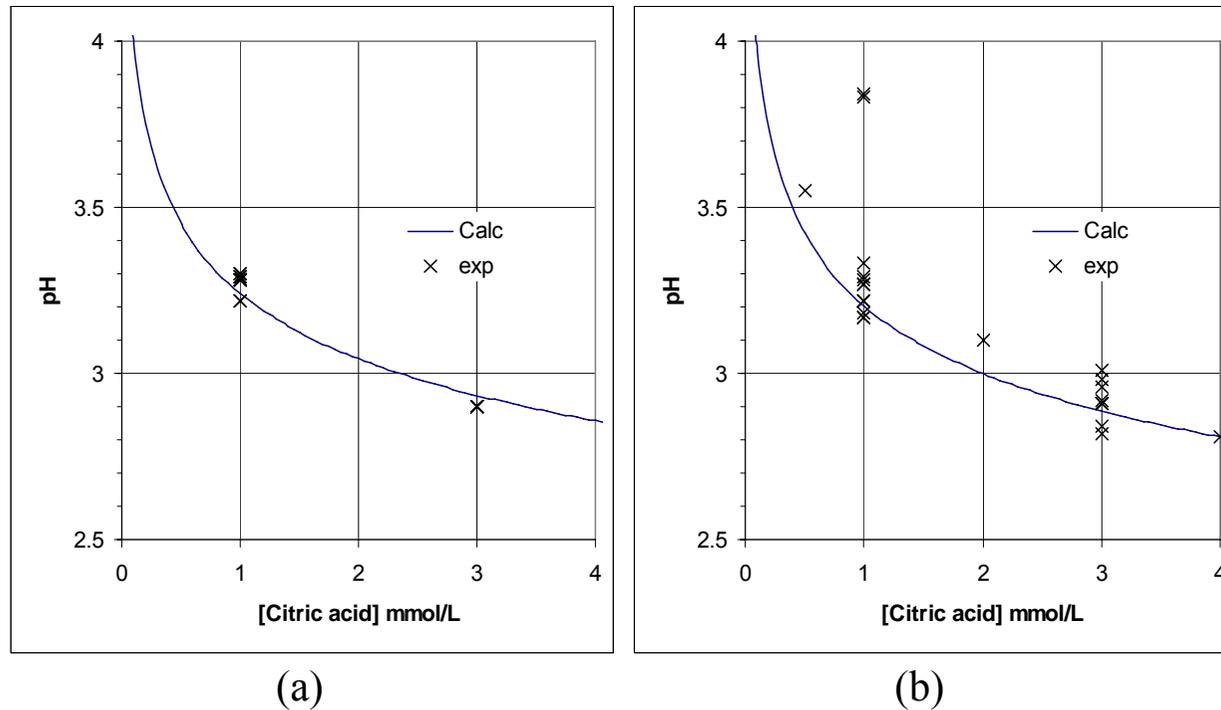
- ✓ Les équilibres de l'aluminium
- ✓ Les équilibres acido-basiques de l'acide citrique
- ✓ Les équilibres du complexant d'aluminium par l'ion citrate

PHREEQC

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999,
User's guide to PHREEQC (version 2)--A computer program for speciation,
batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations:
U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.



Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle thermodynamique en milieu acide

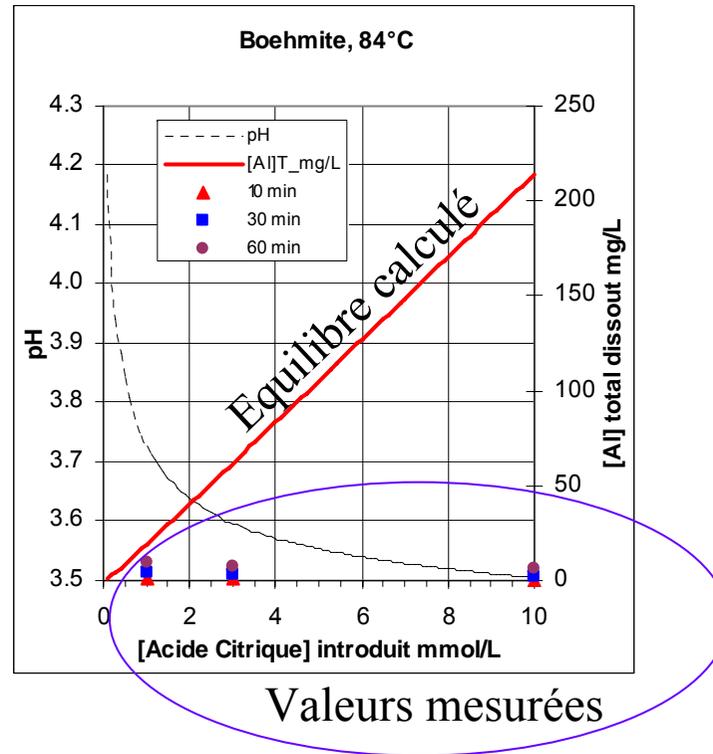


pH expérimental et pH théorique à l'équilibre (a) : 20°C ; (b) : 84°C

Le pH varie très peu au long de l'expérience et reste proche du pH d'équilibre de l'acide citrique dans l'eau



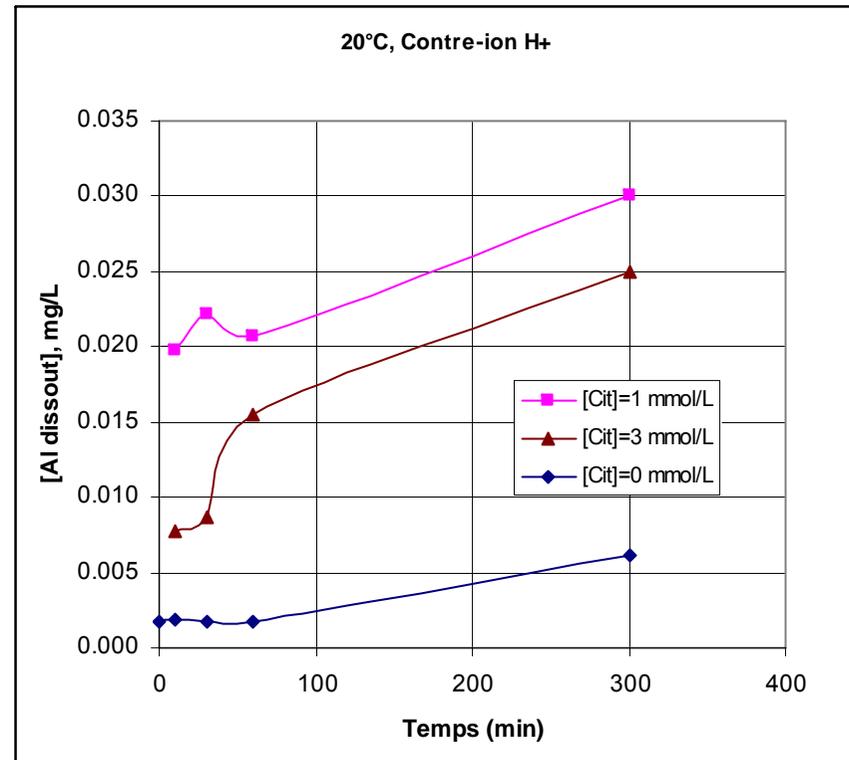
Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle thermodynamique



La dissolution est limitée cinétiquement



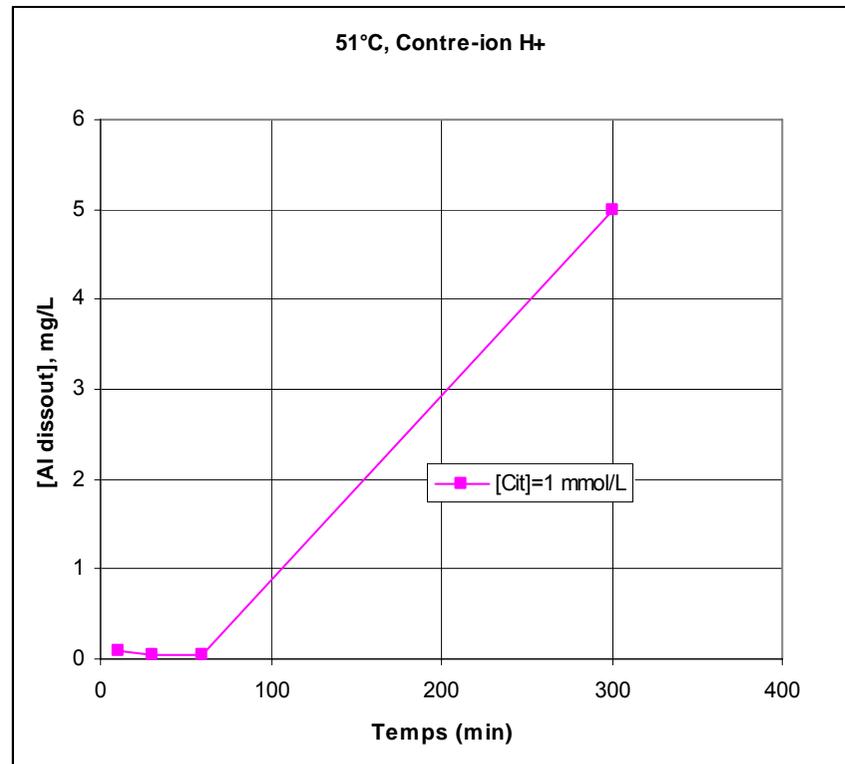
Cinétique de dissolution à 20°C en présence d'acide citrique



Une augmentation de la quantité dissoute avec le temps



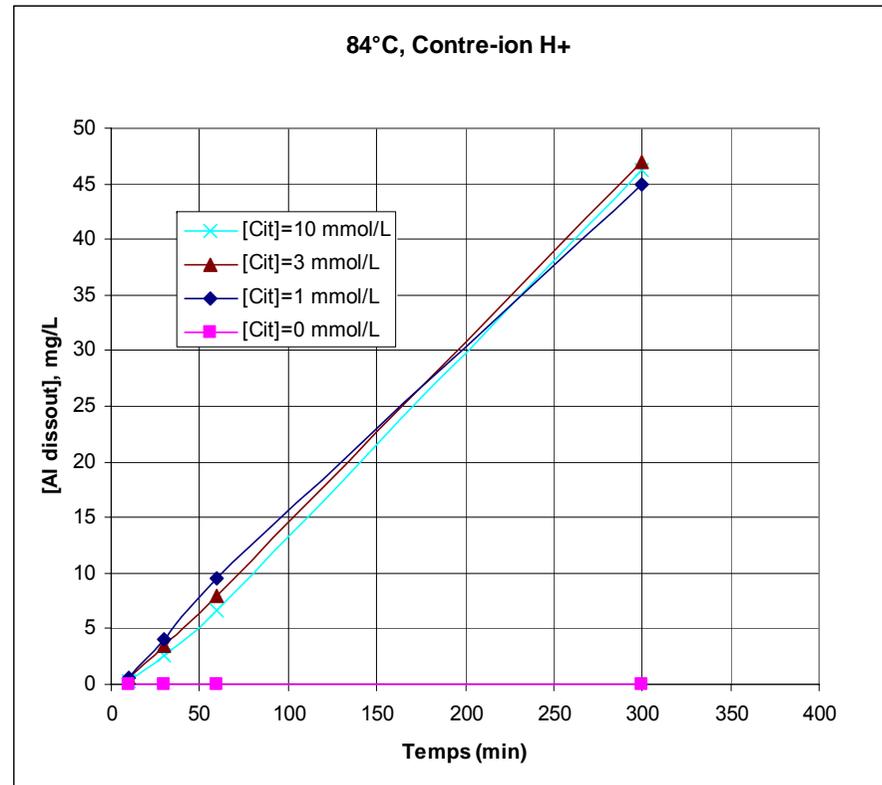
Cinétique de dissolution à 51°C en présence d'acide citrique



Une augmentation de la quantité dissoute avec le temps



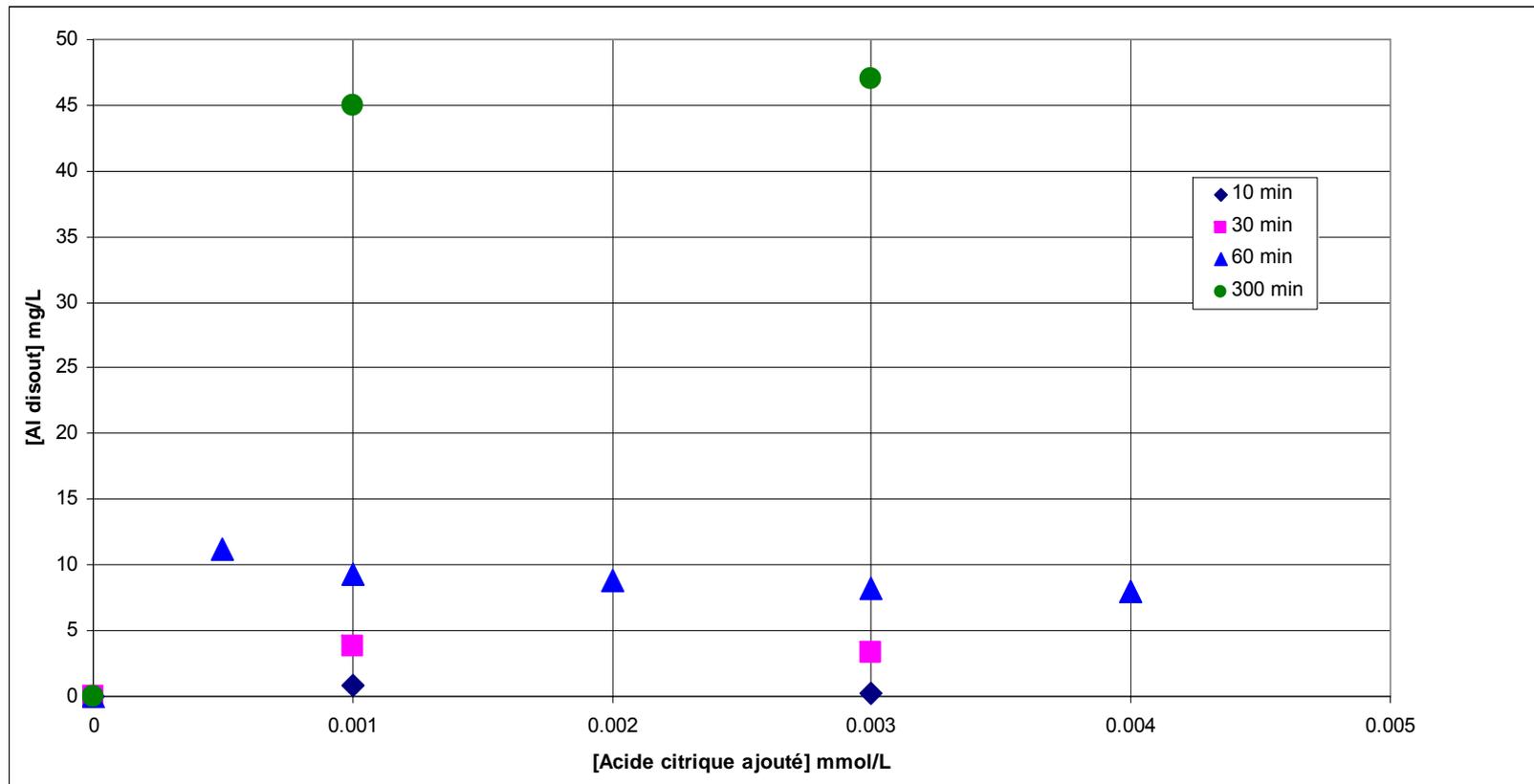
Cinétique de dissolution à 84°C en présence d'acide citrique



Une augmentation linéaire de la quantité dissoute avec le temps



Effet de la concentration de l'acide citrique à 84° C et différents temps



Il n'y a pas d'effet de concentration du complexant
Des quantités d'aluminium dissoutes similaires avec différentes concentrations à temps d'attaque constant



Observations

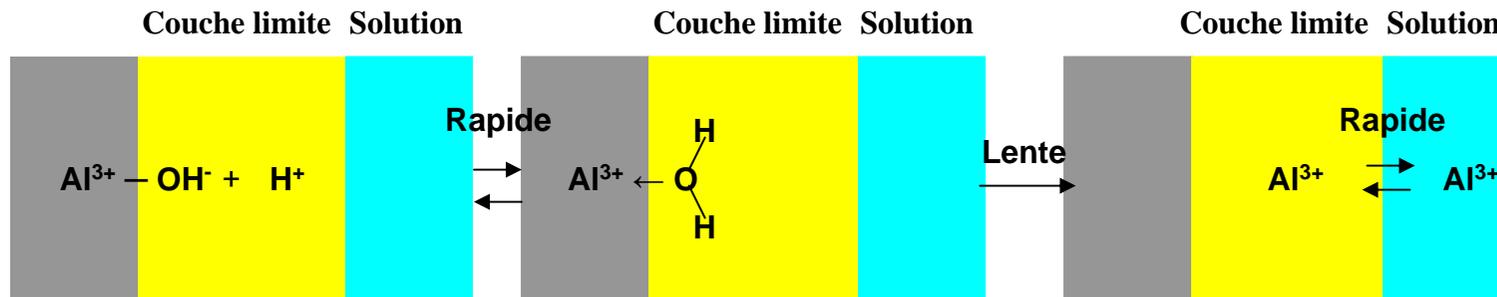
(en régime de dissolution uniforme)

- ❖ Dissolution très inférieure à la prévision thermodynamique
- ❖ Pas d'effet de la concentration en acide citrique sur la cinétique
- ❖ Pas d'effet de l'agitation
- ❖ Variation linéaire de la quantité dissoute en fonction du temps (« ordre 0 »)

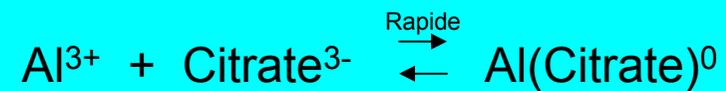


Modèle mécanistique de dissolution uniforme de l'aluminium

Etape lente : détachement de l'ion aluminium

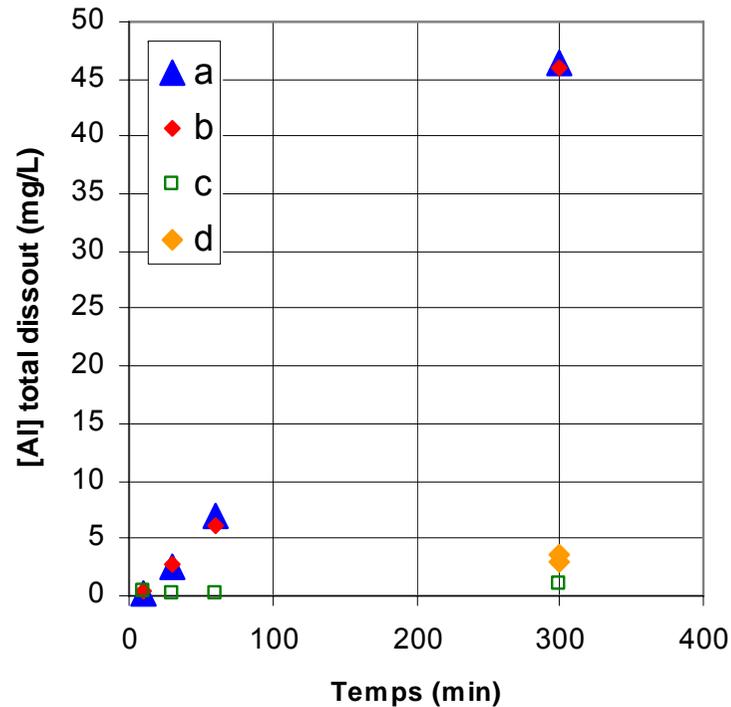


Puis complexation rapide en solution, par exemple :

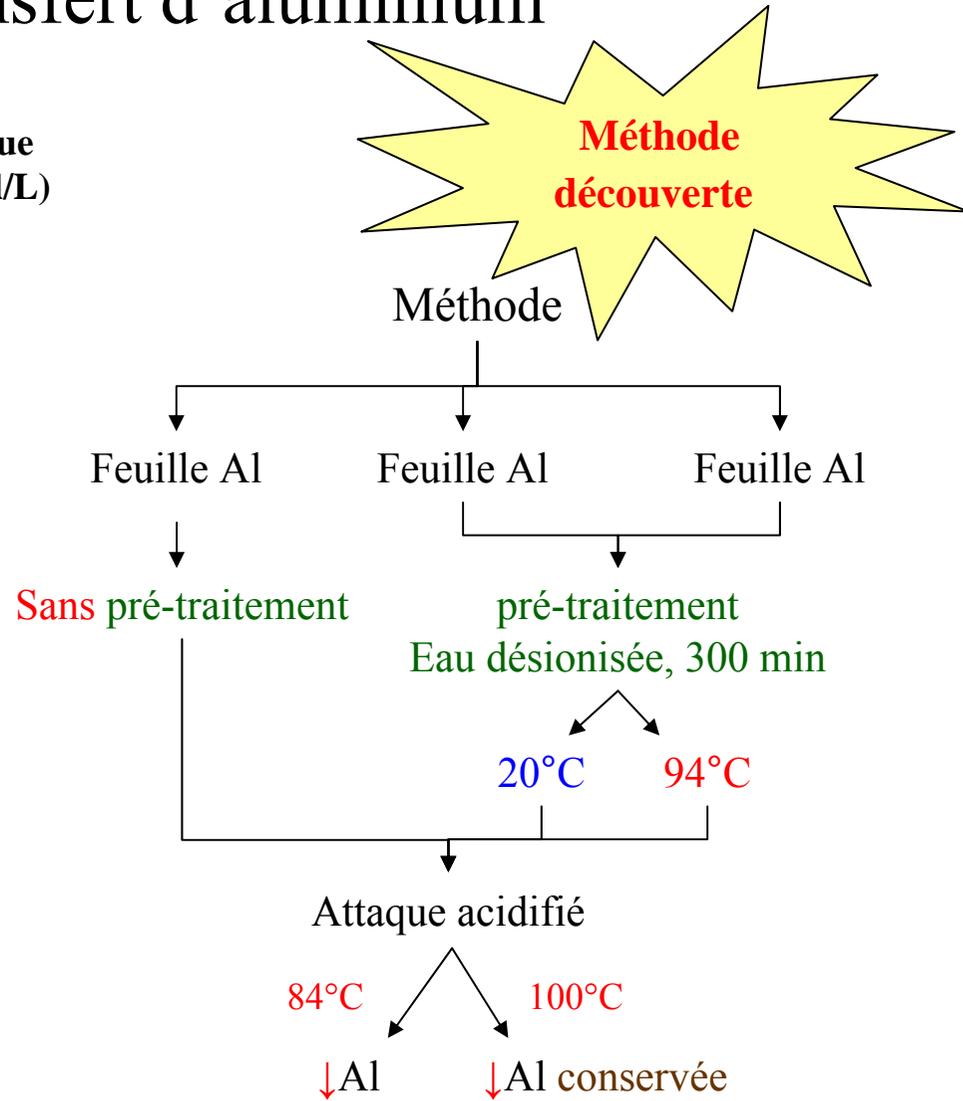


Réduire le transfert d'aluminium

[Al] total dissout (mg/L) en fonction de la durée d'attaque et de la température d'attaque (Acide citrique 10 mmol/L)



- (a) sans prétraitement (attaque : 84°C)
- (b) avec prétraitement 5h à 20°C (attaque : 84°C)
- (c) avec prétraitement 5h à 94°C (attaque : 84°C)
- (d) avec prétraitement 5h à 94°C (attaque : 100°C)

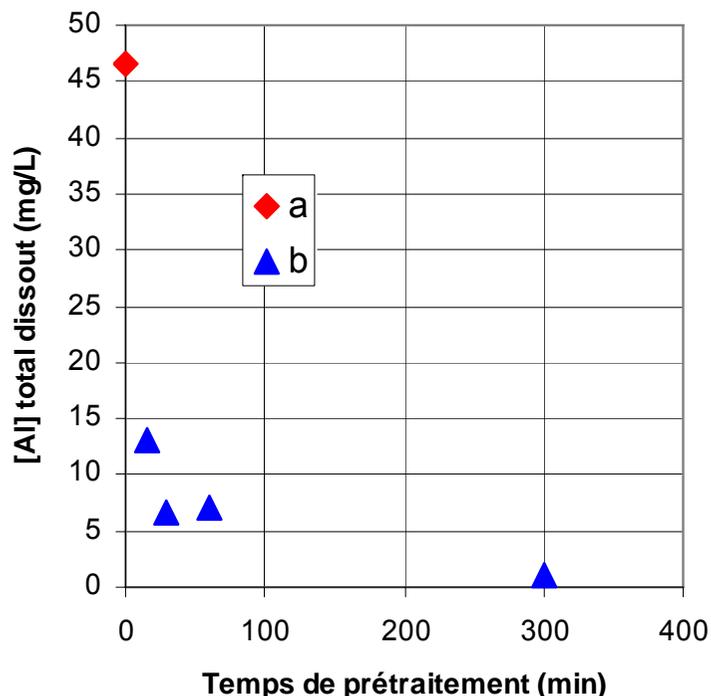


Méthode de prétraitement découverte → réduire le transfert d'aluminium du pré-traitement à 94°C



Influence du temps de prétraitement de la feuille d'aluminium

[Al] total dissout (mg/L) en fonction de la durée de prétraitement et d'attaque (Acide citrique 10 mmol/L)



(a) sans prétraitement (attaque : 5h à 84°C)
(b) avec prétraitement 5h à 94°C (attaque : 5h à 84°C)

Un prétraitement court quelques minutes → une réduction par un facteur 3 de Al dissoute

Un prétraitement 30 minutes → une réduction par un facteur 9 de Al dissoute

- Le pré-traitement à l'eau froide est sans effet
- Un effet très important du pré-traitement à 94°C
- Diminution la quantité dissoute par un facteur de 20 à environ 60
- Cette protection de la feuille par le prétraitement est conservée même par une attaque à température plus élevée à 100°C

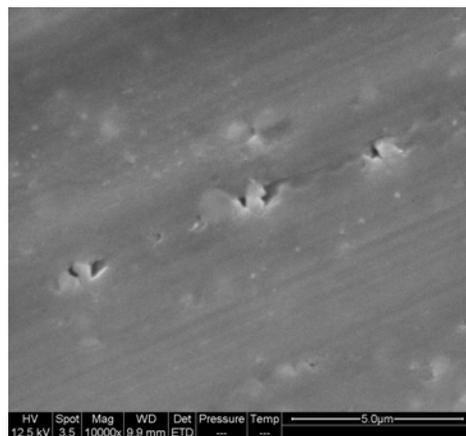
**Méthode de prétraitement a été confirmée
pour réduire le transfert d'aluminium**



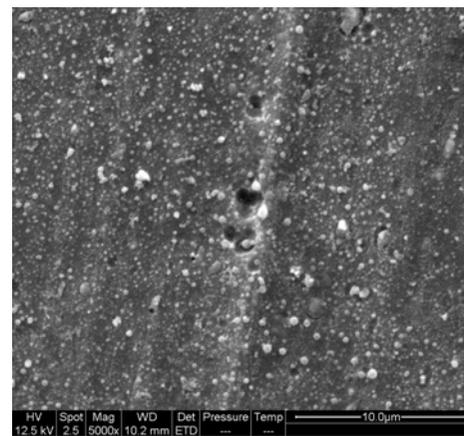
Influence d'un prétraitement de la feuille d'aluminium par SEM

La surface de la feuille d'Al par SEM en fonction de prétraitement et d'attaque (Acide citrique 10 mmol/L)

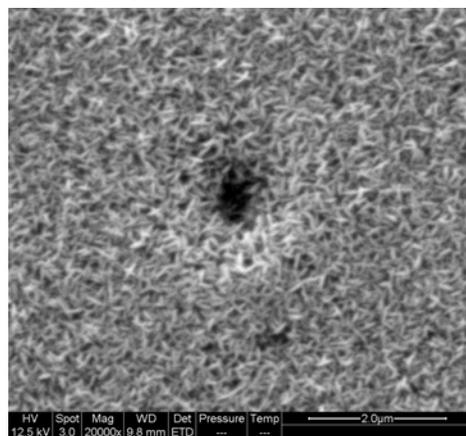
Sans prétraitement



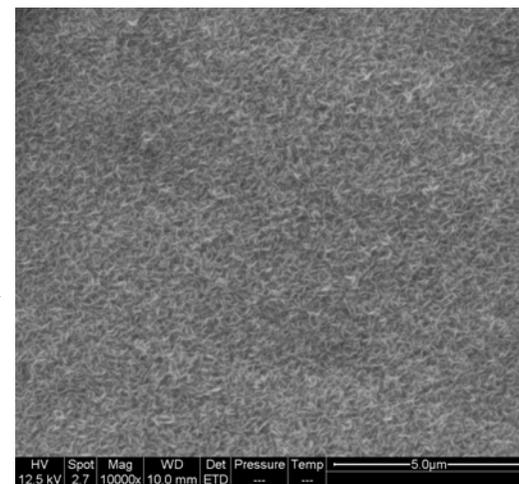
Attaque acide



Avec prétraitement 5h à 94°C

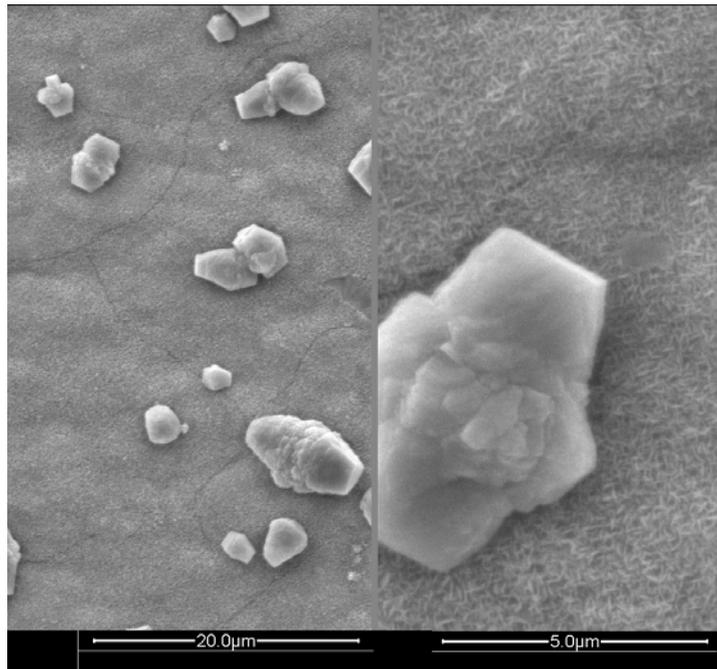


Attaque acide

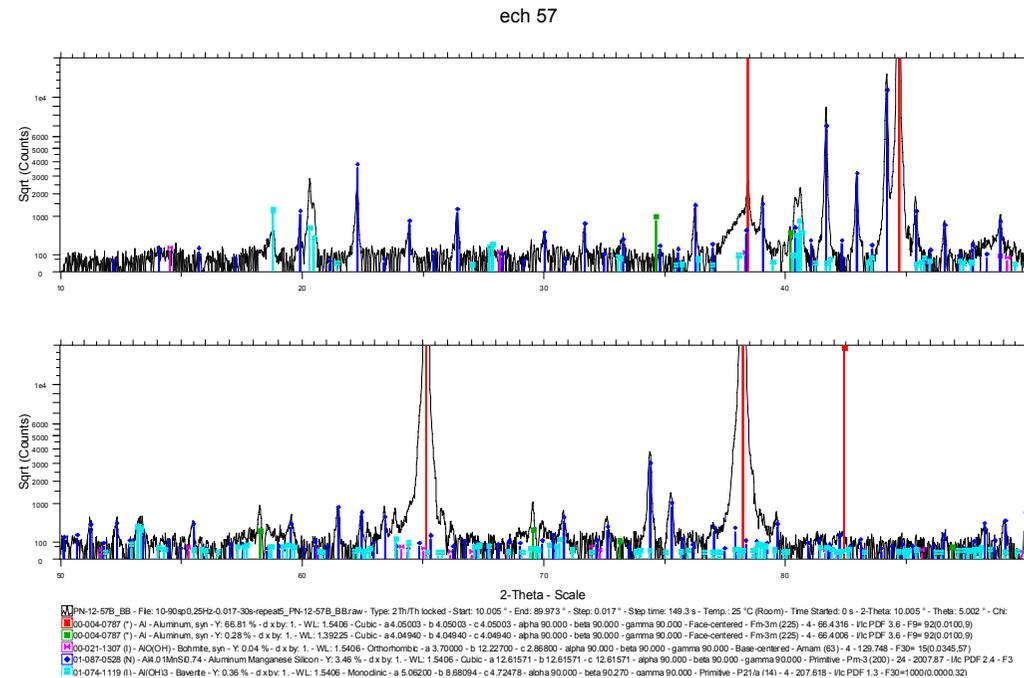


Influence d'un prétraitement de la feuille d'aluminium la croissance de bayerite par SEM et XRD

La surface de la feuille d'Al en fonction de prétraitement 5h à 94°C et d'attaque (Acide citrique 10 mmol/L)



SEM



XRD

Croissance de bayerite lors de l'attaque par l'acide citrique à la surface d'une feuille pré-traitée



SOMMAIRE

- INTRODUCTION
- ALIMENTS
- MOLECULES CHELATRICES
- MODELISATION CINETIQUE
- CONCLUSION & PERSPECTIVES

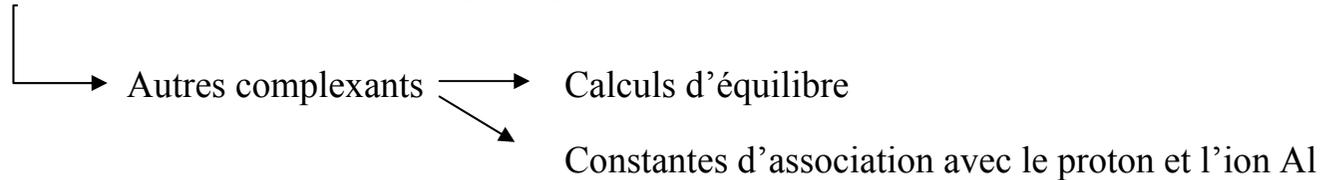
Conclusion

- ✓ Identifier d'éventuelles habitudes à risque.
- ✓ Proposer des recommandations concernant l'utilisation des ustensiles de cuisine en aluminium.
- ✓ Proposer un modèle cinétique.
- ✓ Méthode de prétraitement a été découverte pour réduire le transfert d'aluminium.

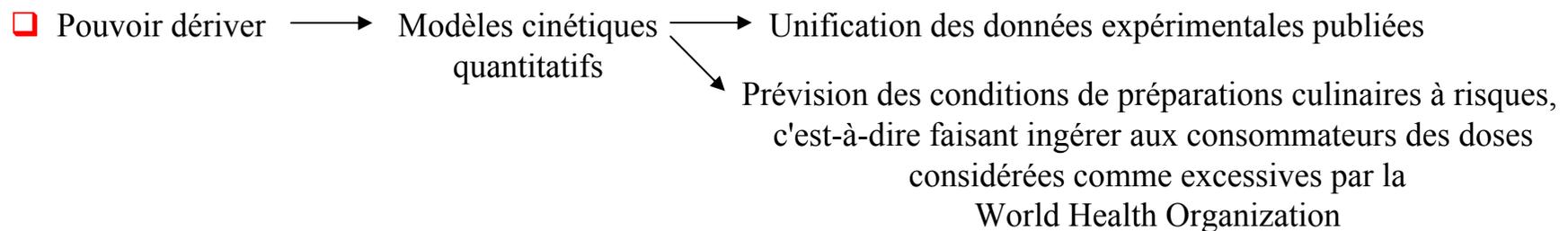
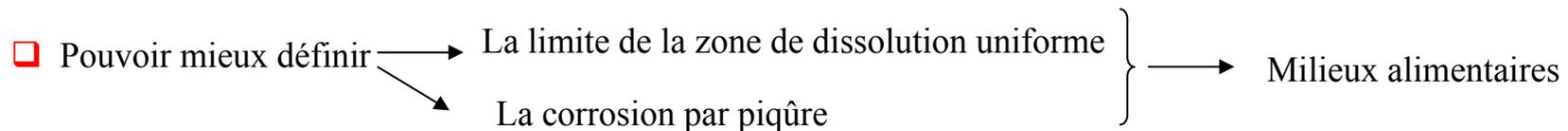
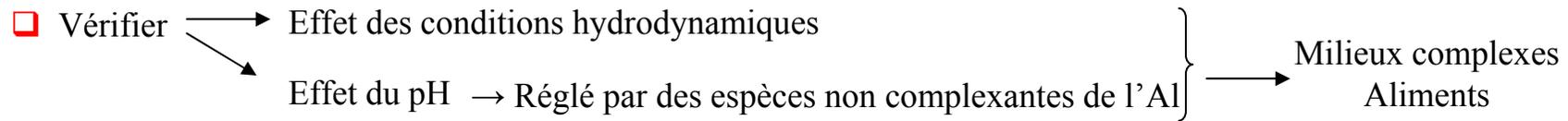


Perspectives

- ❑ Réaliser des expériences en milieu hydrodynamiquement bien contrôlé



- ❑ Étudier la validité de ce modèle → les pH moins acides



Remerciements

Membres du jury

Monsieur Naceur Belgacem,
Professeur de Grenoble INP

Madame Ana Paula Duarte,
Professeur de l'Université de Beira Interior

Monsieur Frédéric Gruy,
Docteur, Maître de Recherches de l'École des Mines de Saint Etienne

Madame Nathalie Gontard,
Professeur de l'Université Montpellier II

Monsieur Patrice Nortier,
Professeur de Grenoble INP

Madame Isabelle Desloges,
Docteur, Directrice des Études de l'EFPG



MERCI
DE VOTRE ATTENTION