

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

## Mémoire de fin d'étude

Présenté par

**BEDJAOUI Asma et BEZZOU Samira**

Pour l'obtention du diplôme de

# Master

**Filière :** Génie des Procédés

**Option :** Génie des polymères

**Thème**

**Étude de l'effet de l'exposition solaire sur la migration des  
constituants de l'emballage (Bouteilles en poly (éthylène  
téréphtalate) (PET)) vers l'eau et l'eau gazeuse.**

**Promotrice :** Mme. KERAKRA.

**Examineur :** Mr. ZEMBOUAI.

**Présidente :** Mme. ZAIDI.

*Promotion 2019- 2020*

# Remerciement

Nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné le courage et la patience afin que ce travail puisse voir le jour.

Nous avons l'honneur et le plaisir de présenter nous sincères remerciements

À notre encadreur **Mme KERAKRA Samia** d'avoir acceptée de nous diriger dans l'élaboration de ce modeste travail, son soutien, ses valeureux conseils et ses orientations qui ont beaucoup enrichi notre travail.

À tous nos enseignants et à tout le personnel de l'administration. Leurs générosité et leurs soutien nous oblige de leurs témoigner nos profond respect et notre loyale considération.

Nos remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté de corriger notre travail de recherche.

Et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

# *Dédicace*

*J'ai l'honneur de dédier ce travail à :*

*Mes chers parents qui m'ont toujours soutenu, encouragé et qui m'ont donné  
toutes les chances pour réussir (Que Dieu les protège).*

*Mes sœurs et leurs familles*

*Ma sœur Samia*

*Mes frères et leurs familles*

*Pour leurs encouragements et leur aide précieuse.*

*Mes neveux et mes nièces.*

*Toute ma famille.*

*Mes cousines : Katia, Keltoum, Kamilia, Imene, Fouzia.*

*Mon cousin : Djawed.*

*Mes amies : Sabrina, Samira, Dalila, Soraya, Ferroudja, Lynda, Lydia, Ratiba,  
Sarah, Faten, Sofounia, Yasmine, Naima, Source d'espoir.*

*Walid, source de soutien et de motivation.*

*Fahim, pour tous ses efforts.*

*A Tous ceux qui me connaissent de près ou de loin.*

*B. Asma.*

# Dédicaces

*Je dédie cet événement marquant de ma vie*

***À mes chers parents,***

*pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour leur sacrifices. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis toujours.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux, le fruit de vos innombrables sacrifices.*

***À mes chères sœurs***

*Akila et son mari Kamel, Hakima, Sakina, Nassima, Linda, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

***À mes chers frères,***

*Karim, Saddek et sa femme Djahida, et plus particulièrement Fatah, pour son appui et son encouragement je ne te remercierai jamais assez pour tous ce que tu fais pour moi.*

***À mes neveux et nièces***

*mes chère Sara et Houa, Raouf, Salas, Abderrezak, Mheni, Akli, Nafaa, Adane, Elyana-Keltoum et Maroua.*

*À ma très chère grand-mère, à ma tante Zakia, à tous mes cousins et cousines, et plus particulièrement Bachir, moho, Cyntia, Yacine, et mon préféré cher dada Mourad.*

***À mes chers amis (es)***

*Dalila, Soria, Ferroudja, Linda, Djahida, Hinane, Hadjer, Halim, Rayane, mes très chères Nora, Souhila, Kahina, Nassima et Meriem.*

***À Fahim***

*mon conseiller et ami fidèle, qui m'a assisté dans les moments difficiles et m'a pris doucement par la main pour traverser ensemble des épreuves pénibles. Je te suis très reconnaissante, et je ne te remercierai jamais assez pour, ta générosité, ton aide précieuse et ta confiance.*

*Sans oublier ma chère binôme Asma, pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

***B.Samira***

## Sommaire

### Introduction Générale

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

### Chapitre I : Revue bibliographique sur le PET

I. Introduction.....	3
I.1. Synthèse du PET .....	3
I.1.1. Estérification .....	3
I.1.2. Transestérification.....	4
I.1.3. Polycondensation à l'état solide .....	5
I.2. Microstructure et morphologie du PET.....	5
I.2.1. Isomérisation de conformation du PET .....	6
I.2.2. Microstructure du PET amorphe .....	8
I.2.3. Microstructure du PET semicristallin .....	8
I.3. Processus de cristallisation du PET.....	12
I.3.1. Cristallisation thermique .....	12
I.3.1.1. Cristallisation isotherme .....	13
I.3.1.2. Cristallisation non-isotherme.....	13
I.3.2. Cristallisation induite par déformation .....	13
I.4. Cinétique de cristallisation du PET.....	15
I.5. Dégradation du PET.....	17
I.5.1. Dégradation thermique .....	17
I.5.2. Dégradation hydrolytique.....	18
I.5.3. Dégradation therm-oxydative .....	18
I.5.4. Photo-dégradation .....	19
I.6. Mise en forme des bouteilles en PET.....	19
I.7. Recyclage des bouteilles en PET .....	21
I.7.1. Réutilisation directe des bouteilles.....	21
I.7.2. Recyclage chimique .....	22
I.7.3. Recyclage mécanique du PET.....	22

### Chapitre II : La migration emballage en polymère/aliment

II. Introduction.....	23
II.1.Les interactions emballage/aliment .....	23
II.1.1.Définition de la perméation .....	24
II.1.2.Définition de la sorption .....	24
II.1.3.Définition de la migration.....	25
II.2.La migration polymère/aliment .....	25
II.3 Facteurs influençant la migration .....	25
II.3.1.La nature des constituants du polymère.....	26
II.3.2.La nature et l'état du polymère .....	28
II.3.3.La cristallinité du polymère dans l'emballage .....	28
II.3.4.Le milieu au contact.....	29
II.3.5.La température .....	29
II.4.Les migrants potentiels des bouteilles .....	29
II.4.1.Les réactifs et produits de polymérisation .....	30
II.4.1.1.Catalyseurs et monomère.....	30
II.4.1.2.Produits de dégradation du PET .....	30
II.4.1.3.Additifs .....	32

### **Chapitre III : Travaux de recherches**

III. Introduction .....	36
III.1. Etude de la dégradation des bouteilles en Polyéthylène téréphtalate (PET) après longue exposition solaire.....	36
III.2. Etude de la migration des composés carbonylés de bouteilles en PET vers l'eau sous l'effet de l'exposition solaire .....	40

### **Conclusion Générale et Perspectives**

Conclusion Générale et Perspectives.....	47
--	----

### **Références Bibliographiques**

### **Résumé**

## La liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Distances interatomiques et énergies pour les deux types de liaisons .....	6
<b>Tableau II.1</b> : Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire d'après.....	27
<b>Tableau III.1</b> : Propriétés thermiques des bouteilles en PET.....	38
<b>Tableau III.2</b> : Propriétés de traction de la bouteille en PET avant et après exposition. ....	40

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol.....	4
<b>Figure I.2</b> : Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol.....	4
<b>Figure I.3</b> : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate .....	5
<b>Figure I.4</b> : Schéma des formes de conformations du polyéthylène téréphtalate.....	7
<b>Figure I.5</b> : Schéma d'une structure amorphe .....	8
<b>Figure I.6</b> : Structure d'un polymère semi-cristallin.....	9
<b>Figure I.7</b> : Schéma d'une structure semi-cristalline des polymères.....	10
<b>Figure I.8</b> : Diffractogramme d'un PET semi-cristallin non orienté indiquant les indices de Miller des plans diffractant .....	11
<b>Figure I.9</b> : Arrangement triclinique du PET .....	11
<b>Figure I.10</b> : Vue en microscopie optique polarisée de sphérolites de PET dans le cas d'une cristallisation isotherme depuis l'état fondu (280 °C, 3min) à 200 °C (a). Identification des paramètres de la loi d'Avrami pour des cristallisations isothermes à différentes températures (b).....	12
<b>Figure I.11</b> : Résumé de différentes structures cristallines proposées pour décrire la cristallisation induite par déformation .....	13
<b>Figure I.12</b> : Structure d'un polymère semi- cristallin (représentation schématique d'une sphérolite).....	16
<b>Figure I.13</b> : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne .....	17
<b>Figure I.14</b> : Dégradation par hydrolyse du PET .....	18
<b>Figure I.15</b> : Dégradation thermo-oxydative du PET.....	19
<b>Figure I.16</b> : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage (bi-étirage) de la bouteille PET .....	20
<b>Figure II.1</b> : Transferts de matières emballage/aliment .....	24
<b>Figure II.2</b> : Les facteurs influant sur la migration.....	26
<b>Figure II.3</b> : Réaction de formation du diéthylène glycol à partir du PET .....	31
<b>Figure II.4</b> : Réaction de formation de l'acétaldéhyde.....	31
<b>Figure II.5</b> : Réactions de cyclopolymérisation conduisant à la formation des oligomères .....	32
<b>Figure III.1</b> : Spectres IRTF des bouteilles en PET à différent temps d'exposition : a-bouteilles transparentes, b-bouteilles vertes, c-bouteilles roses .....	37
<b>Figure III.2</b> : Variations de forces de traction des bouteilles en PET en fonction du temps d'exposition au soleil.....	38
<b>Figure III.3</b> : Variations de pH des liquides embouteillés en PET en fonction du temps d'exposition au soleil.....	39
<b>Figure III.4</b> : Chromatogramme montrant l'évolution des pics de chaque composé carbonyle pendant le stockage des bouteilles en PET. a-mesuré après une journée de remplissage b- mesuré après 389 jours.....	41

**Figure III.5 :** Concentration (a) d'acétone, (b) d'acétaldéhyde et (c) de formaldéhyde mesurée dans les bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement de l'eau de source naturelle pendant la durée de stockage en laboratoire (à l'obscurité) et à l'extérieur sous la lumière du soleil.....43

**Figure III.6 :** Spectre IRTF des échantillons de bouteilles en PET a-échantillons stockés (à l'obscurité) b-échantillons exposés en plein soleil pendant une période de 313 jours .....44

## Liste des abréviations

<b>BHET</b>	Bis (2-Hydroxyethyl) téréphthalate
<b>BHT</b>	Hydroxytoluène butyle
<b>°C</b>	Degré celsius
<b>C<sub>B</sub></b>	Conformation Cis
<b>CLHP</b>	Résultats de la chromatographie en phase liquide à haute performance
<b>d</b>	Densité
<b>DBP</b>	Dibutylphtalate
<b>DEG</b>	Diéthylène glycol
<b>DEHA</b>	Diéthylhexylphtalate
<b>DEHP</b>	Diéthylhexyladipate
<b>DMT</b>	Diméthyle téréphthalate
<b>DOP</b>	Dioctylphtalate
<b>DSC</b>	Calorimétrie différentielle à balayage
<b>EG</b>	Ethylène glycol
<b>GeO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de germanium
<b>TRTF</b>	Infrarouge à Transformée De Fourier
<b>K</b>	Vitesse constante de chauffage ou de refroidissement
<b>K</b>	Coefficient de partage oxygène
<b>m</b>	Coefficient d'Ozawa (ou d'Avrami)
<b>n</b>	Coefficient d'Avrami

<b>NIAS</b>	Non- Intentionally Added Substances
<b>PET</b>	Poly (éthylène téréphtalate)
<b>PH</b>	Potentiel hydrogène
<b>PM</b>	Poids moléculaire
<b>PVC</b>	Polychlorure de vinyle
<b>ppm</b>	Partie par million
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>Sb</b>	Antimoine
<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Trioxyde d'antimoine
<b>TA</b>	Acide téréphtalique
<b>T<sub>B</sub></b>	Conformation Trans
<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>X<sub>c</sub></b>	Cristallinité

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

Le poly (éthylène téréphtalate) (PET) est un polymère semi-cristallin largement utilisé comme emballage dans l'industrie alimentaire, en particulier pour le conditionnement de l'eau. Son aptitude à l'étirage et ses bonnes propriétés électriques, chimiques et mécaniques et sa capacité à être recyclé en ont fait un polymère fortement utilisé pour l'emballage, plus précisément pour le conditionnement de l'eau.

L'évaluation de l'inertie des matières plastiques au contact des denrées alimentaires, comme le PET, est régie par une réglementation européenne spécifique qui permet d'assurer la sécurité sanitaire du matériau. Cependant, plusieurs travaux de recherches ont montré la présence des substances (phtalates, composé carbonylés, etc.) dont l'origine est controversée.

Dans ce travail, on s'est proposé de faire une étude sur la migration des constituants des bouteilles en PET vers l'eau, en se focalisant sur l'effet de l'exposition solaire et les conditions de stockage de l'eau embouteillées en PET.

Ce mémoire se divise en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de la structure du PET. Ensuite nous aborderont le processus de vieillissement de ce matériau utilisé pour la fabrication des bouteilles destinées au conditionnement de boissons gazeuses et d'eau minérale. Le reste de ce chapitre sera dédié à la mise en œuvre, et la réintroduction (recyclage et réutilisation) de ces bouteilles.

Le deuxième chapitre de ce travail commence par une revue bibliographique sur le polymère PET et sur les interactions entre le PET et l'eau minérale. La suite du chapitre présentera une revue sur les composés identifiés dans le matériau et dans les eaux embouteillées résultants de la migration. Le chapitre se terminera ensuite par une présentation d'une description des propriétés physico-chimiques des contaminants ciblés dans notre étude et de leurs effets toxicologiques, afin de conclure à une évaluation des risques sur la santé humaine. L'objectif de cette recherche est donc d'étudier les processus de dégradation du PET, la migration des éléments chimiques de ce dernier vers l'eau, les facteurs d'influence de la migration et la composition des migrants et leur potentiel toxique.

En raison de la crise sanitaire de Covid-19, le déroulement des stages s'est ralenti. C'est pour cela, le troisième chapitre vise à présenter quelques travaux et résultats étudiés et menés par des chercheurs sur l'effet de conditions de stockage des eaux embouteillées en PET (effet de l'exposition solaire, temps et température de stockage,...).

Enfin, on terminera par une conclusion générale et perspectives.

# **Chapitre I**

## **Revue bibliographique sur le PET**

## I. Introduction

Depuis qu'il a été développé par Dickson et Whinfield en 1941, le polyéthylène téréphtalate (PET) est devenu un des polymères les plus industrialisés. Sa capacité d'étirement et ses bonnes propriétés électriques, chimiques et physiques en ont fait un polymère fortement utilisé par les industries du film, des fibres et de l'emballage.

La production actuelle du secteur de l'emballage alimentaire est de 6,5 millions de tonnes (dont 83 % pour les boissons), ce qui représente plus de la moitié de la production totale mondiale. Depuis 1996, le taux de croissance annuel est de 14 %. Cela est principalement dû au marché de l'eau minérale et des boissons non alcoolisées. Les experts prévoient que cette tendance s'intensifiera, reflétant l'utilisation accrue du PET recyclé et l'émergence de nouveaux marchés tels que la bière et le lait (**Agassant, Jean-François et al., 1996**).

### I.1. Synthèse du PET

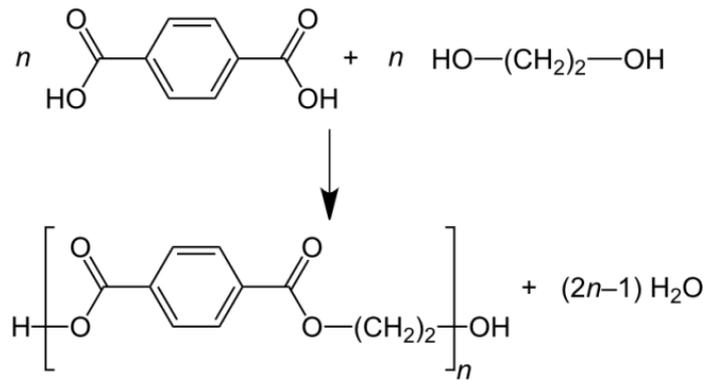
Plusieurs réactions peuvent être utilisées pour la synthèse du PET (**Feigenbaum et Barthélémy, 2006**) :

- a) La réaction d'estérification directe de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique.
- b) La réaction de polytransestérification du téréphtalate de diméthyle par l'éthylène glycol.
- c) La réaction de l'acide téréphtalique avec l'oxyde d'éthylène.

Les deux premières réactions se déroulent en deux étapes qui sont : la pré-polycondensation et la polycondensation.

#### I.1.1. Estérification

- La première étape est la prépolycondensation d'acide téréphtalique (TA) et d'éthylène glycol (EG), cette étape ne nécessite pas la présence d'un catalyseur car les groupements acides carboxyliques du TA sont réactifs et catalytiques. Cette réaction d'estérification se déroule dans une enceinte pressurisée (de 2 à 6 bars) et chauffée (entre 260 et 280 °C) jusqu'à ce que le rapport  $[EG]/[TA]$  soit compris entre 1,3 et 1,5. L'eau et l'EG en excès sont alors éliminés à la fin de cette réaction qui dure entre 3 et 4 h (**Kokkalas, Demetris et al., 1995**).

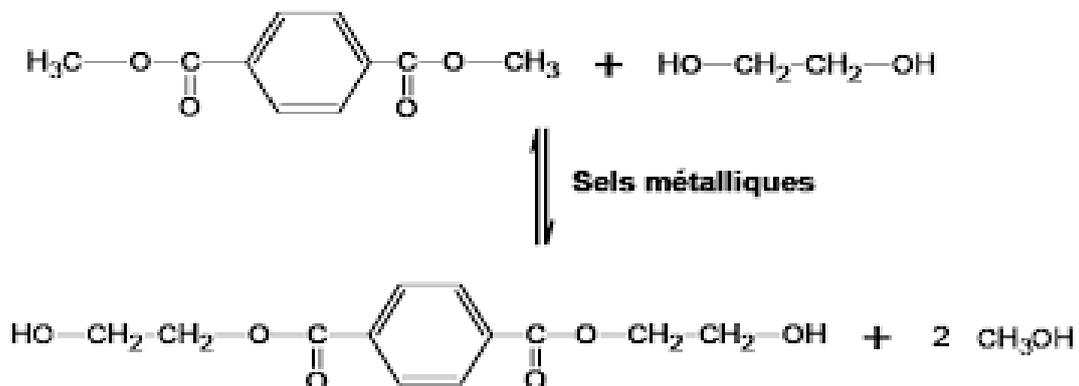


**Figure I.1 :** Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol.

- La deuxième étape c'est la polycondensation, cette dernière est catalysée par des sels métalliques (essentiellement  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{GeO}_2$ ) en raison de leur prix peu élevés par rapport à l'acétate et le glycoxyde d'antimoine, l'addition de ces catalyseurs permet d'accélérer la réaction. La réaction a lieu entre 280 et 300°C, sous vide (10-50 Pa), et en éliminant progressivement l'excès en EG (**Westerhoff et al., 2008**).

### I.1.2. Transestérification

Lorsque les réactifs (DMT et EG) sont présents, le mélange est porté à une température allant de 160 à 180 °C, sous vide. L'ajout d'un catalyseur (sel métallique) est prévu nécessaire. Lorsque le rapport  $[\text{EG}]/[\text{DMT}]$  (téréphtalate de diméthyle) est compris entre 1.7 et 2, le catalyseur est désactivé pour éviter une augmentation de la vitesse de dégradation thermique du polymère. A la fin de la réaction, les excès en EG et en méthanol sont distillés (**Kokkalas, Demetris et al., 1995**).



**Figure I.2 :** Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol.

### 1.1.3. Polycondensation à l'état solide

La polycondensation à l'état solide permet d'augmenter la masse molaire, en d'autres termes la viscosité, du polymère sans qu'il ne soit soumis à de hautes températures, évitant ainsi les réactions parasites de dégradation des chaînes. Le polymère est porté à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, permettant ainsi la mobilité des chaînes et la diffusion de monomères encore présents dans le matériau. La polycondensation à l'état solide se fait en présence d'un catalyseur métallique, souvent de même nature que la polycondensation à l'état fondu (**Kokkalas, Demetris et al., 1995**). Il est également possible de favoriser la polycondensation du polymère par gonflement dans un solvant. Celui-ci ne doit pas mener à la solubilisation totale du polymère. Le gonflement permet ainsi d'augmenter la surface spécifique des paillettes de PET et favorise le contact avec des zones réactives telles que les fins de chaînes acides carboxyliques. L'utilisation d'un solvant permet d'obtenir de grandes masses, mais nécessite l'utilisation de hautes températures entre 200 et 240°C selon les solvants (**Kokkalas, Demetris et al., 1995**).

### 1.2. Microstructure et morphologie du PET

Le PET est un polyester thermoplastique aromatique semi-cristallin de la famille des polyesters saturés dont le motif du monomère est représenté sur la figure I.3. Généralement, le degré de polymérisation est compris entre 240 et 300 monomères. Sa molécule est constituée d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène reliés par des liaisons covalentes (**Rodriguez et al., 2014**). Les liaisons entre les atomes sont très fortes par rapport aux liaisons intermoléculaires qui correspondent à des interactions de Van Der Waals. C'est liaisons garantissent une stabilité dimensionnelle élevée dans le polymère testé, acquiert des propriétés physiques importantes, telle que, par exemple, un point de fusion élevé en raison de la rigidité des chaînes due à la présence de cycles aromatiques. Les distances d'équilibre entre les différents atomes du monomère éthylène téréphtalate sont données dans le tableau I.1.

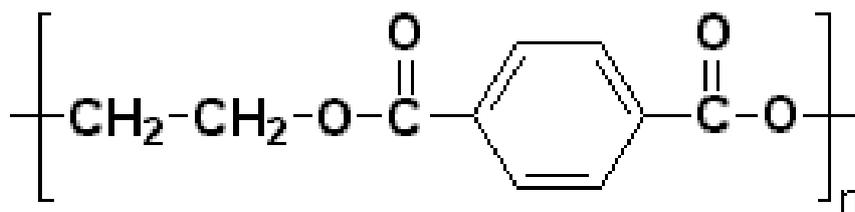


Figure I.3 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate (**Daubeny et al., 1954**).

**Tableau I.1** : Distances interatomiques et énergies pour les deux types de liaisons (**Daubeny et al., 1954**).

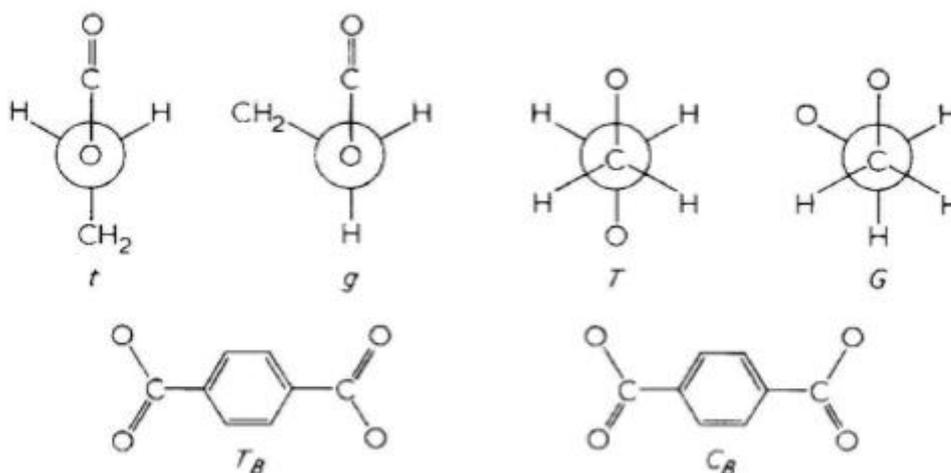
Les liaisons interatomiques	Distance (nm)
C (de l'anneau du benzène) à C de la liaison (C = O)	1,49
C = C, l'anneau du benzène	1,34
C - C, l'anneau du benzène	1,36
C = O	1,27
C - O	1,34
CH <sub>2</sub> - O	1,44
CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> , aliphatique	1,49

Le comportement mécanique est fortement influencé par les liaisons de van der Waals entre les chaînes ou les différentes parties d'une même chaîne. Comme nous le savons déjà, les liaisons covalentes sont plus fortes que celles de van der Waals, ces dernières se rompent donc plus facilement avec la déformation (**Stachurski, 1986**). Le mouvement de rotation des segments de chaînes pendant la déformation plastique du matériau ne peut être possible que si les forces entre les liaisons de van der Waals sont dépassées car ces mêmes liaisons réduisent les libertés de rotation des groupements atomiques et favorisent leur arrangement sous différentes conformations. Cette théorie a été largement étudiée par Yannas et Luise (**Yannas et Luise, 1983**) et Rodriguez *et al.* (**Rodriguez et al., 2014**).

### I.2.1. Isométrie de conformation du PET

Le passage de l'état amorphe à l'état semi-cristallin entraîne l'ordre structural au niveau des monomères et donc au niveau des chaînes macromoléculaires. Ces arrangements appelés conformations moléculaires. Ce sont des systèmes relatifs dans l'espace des atomes du polymère et de ces segments moléculaires résultant des interactions atomiques et moléculaires. Les conformations affectent tous les groupements fonctionnels de la structure du PET. Le PET présente une conformation plane c'est-à-dire que le cycle lui-même est dans le plan zigzag planaire. Les distances entre molécules sont de l'ordre de 3 à 5 Å, les interactions concernées appartiennent au type Van Der Waals. Il n'y a en effet aucune preuve concernant l'existence de liaisons fortes entre les chaînes de PET (**Naït-Ali, 2008**).

Les conformations possibles qui peuvent exister dans le PET sont similaires à des conformations auparavant observées dans ses composantes (Štokr *et al.*, 1982). Des mesures de spectres par infrarouge et par spectroscopie Raman sur le diméthyle téréphtalate (Štokr *et al.*, 1981) et sur le diéthyle téréphtalate (Štokr *et al.*, 1981) ont montrées que, à l'état cristallin, les groupements ester de ces molécules sont toujours dans une conformation *trans* notée  $T_B$ . A l'état liquide, les groupements ester sont en conformation *cis* notée  $C_B$ . Sedláček *et al.* (Štokr *et al.*, 1981) ont étudié les spectres vibrationnels du méthyle benzoate et du diméthyle benzoate à l'état liquide et ils ont remarqué qu'ils existaient de faibles Bandes vibrationnelles indiquant la présence d'une faible quantité de structures non-planes du groupement benzyle ester qui peuvent être générés par la rotation de la liaison  $C_{ar} - CO$  ou  $CO - OCH_3$ . Par des analyses par infrarouge, Raman et RMN, Štokr *et al.* (Štokr *et al.*, 1981) ont montré qu'à l'état liquide tous les composants ayant le groupement  $CO - O - CH_2 - C$  sont arrangés en deux types de conformations ; une conformation *trans* de ce groupement notée (*t*) et une conformation *gauche* notée (*g*) caractérisée par le décalage de la liaison  $CH_2 - C$  hors du plan du groupement ester par rotation de la liaison  $O - CH_2$ . À l'état liquide, le groupement éthylène glycol de l'éthylène glycol dibenzoate existe sous la conformation *gauche* notée *G* comme illustré en figure I.4. Ce groupement peut être aussi en conformation *trans* notée *T*. Grâce à cette étude spectroscopique, Štokr *et al.* (Štokr *et al.*, 1982) ont montré que la structure cristalline du PET est caractérisé par une conformation notée (*T*) avec une orientation *trans*  $T_B$  des groupements ester. L'état amorphe contient majoritairement des conformations (*G*) à 63 %, une quantité considérable de (*G*) à 26 % et seulement 6 % de (*T*). Les quantités des autres conformations sont négligeables. Les différents symboles des conformations sont schématisés dans la figure I.4.



**Figure I.4** : Schéma des formes de conformations du polyéthylène téréphtalate PET (Štokr *et al.*, 1982).

### I.2.2. Microstructure du PET amorphe

Lorsque la disposition régulière des chaînes macromoléculaires n'est pas obtenue, une structure amorphe est obtenue. En d'autres termes, la phase amorphe est la phase dans laquelle il n'y a pas d'ordre sur de longues distances. Elle est souvent représentée comme un plat « de spaghettis cuits » (Figure I.5). La structure amorphe des polymères est directement liée à l'élasticité des chaînes, qui est définie par plusieurs termes : longueur de chaîne, ramification, effet de volume spatial. Ceci est dû en particulier à la possibilité de rotation autour des liaisons  $\sigma$ , qui sont des liaisons principales dans le squelette des chaînes macromoléculaires (C. Oudet, 1993), (C. G'sell, Haudin et Monasse, 1996).

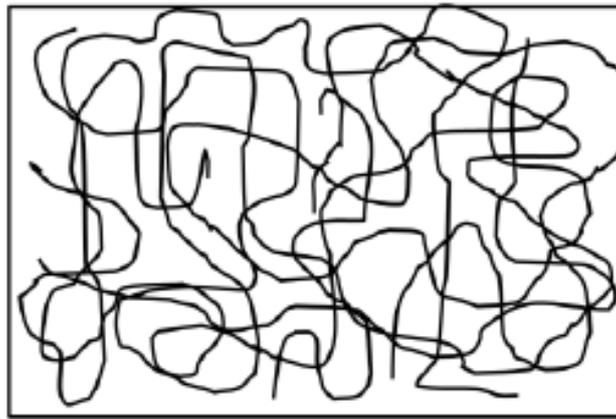
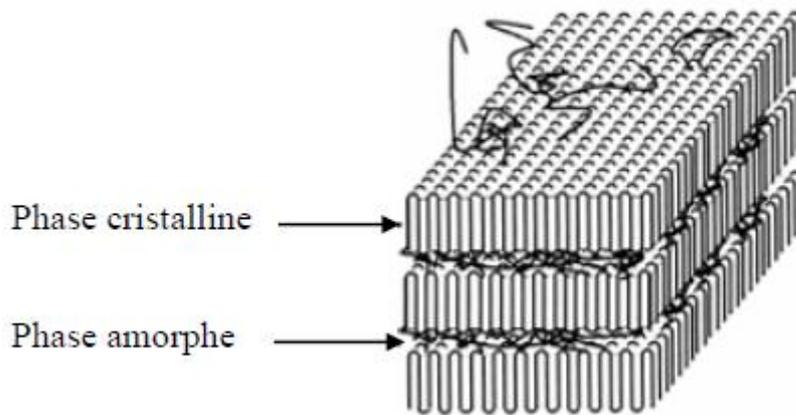


Figure 1.5 : Schéma d'une structure amorphe (C. Oudet, 1993).

### I.2.3. Microstructure du PET semicristallin

La structure cristalline peut être envisagée comme résultat de répétitions périodiques dans l'espace d'une maille élémentaire ce qui génère des zones ordonnées. Ces zones ordonnées sont formées par des chaînes disposées parallèlement les unes aux autres (Nguyen, 2014).

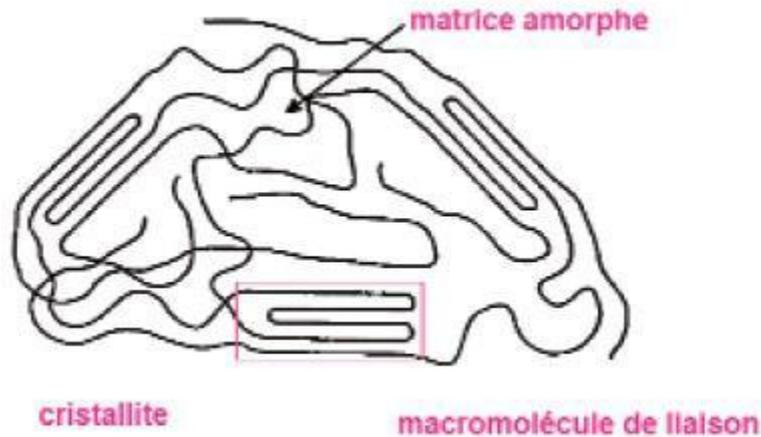
La morphologie semi-cristalline se manifeste localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (Figure I.6). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps (G'sell, Christian et al., 1994).



**Figure I.6** : Structure d'un polymère semi-cristallin.

Le PET peut être cristallisé en différentes structures cristallines selon les conditions de mise en forme (sous température, contrainte mécanique ou conditionnement de refroidissement). Sa structure peut être amorphe ou partiellement cristallin (jusqu'à 50 %). La possibilité de transition d'une étape à une autre dépend principalement de la température : en dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g=80\text{ °C}$ ), les chaînes ne peuvent pas bouger suffisamment, le matériau est solide, avec une microstructure figée ; supérieur au point de fusion (environ  $270\text{ °C}$ ), les liaisons entre les chaînes sont cassées, le matériau est liquide. Entre ces deux températures, les chaînes sont mobiles et leur conformation peut changer (**Marco, 2004**).

Dans cet état cristallisé et orienté, le PET présente de nombreuses caractéristiques : très bonnes propriétés mécaniques (rigidité élevée, bonne résistance à la traction et au déchirement) de bonnes propriétés optiques et des propriétés barrières au  $\text{CO}_2$ . Ces caractéristiques font du PET un matériau exhaustivement utilisé pour la production des bouteilles, des films et même des fibres textiles (**Marco, 2004**).

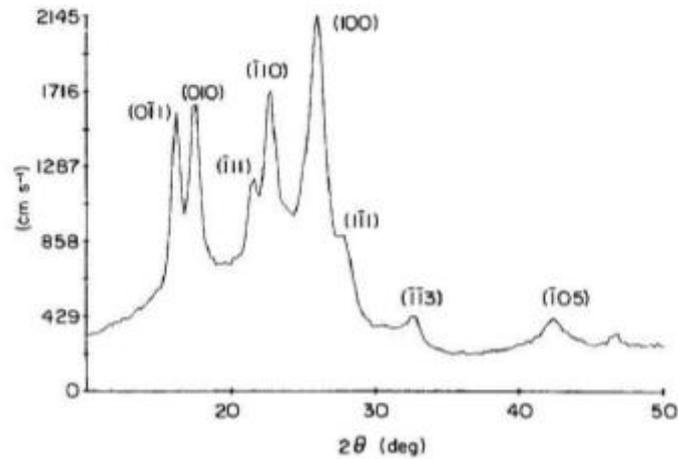


**Figure I.7 :** Schéma d'une structure semi-cristalline des polymères.

L'organisation des zones ordonnées dans un polymère semi-cristallin s'observent différemment selon les différentes échelles :

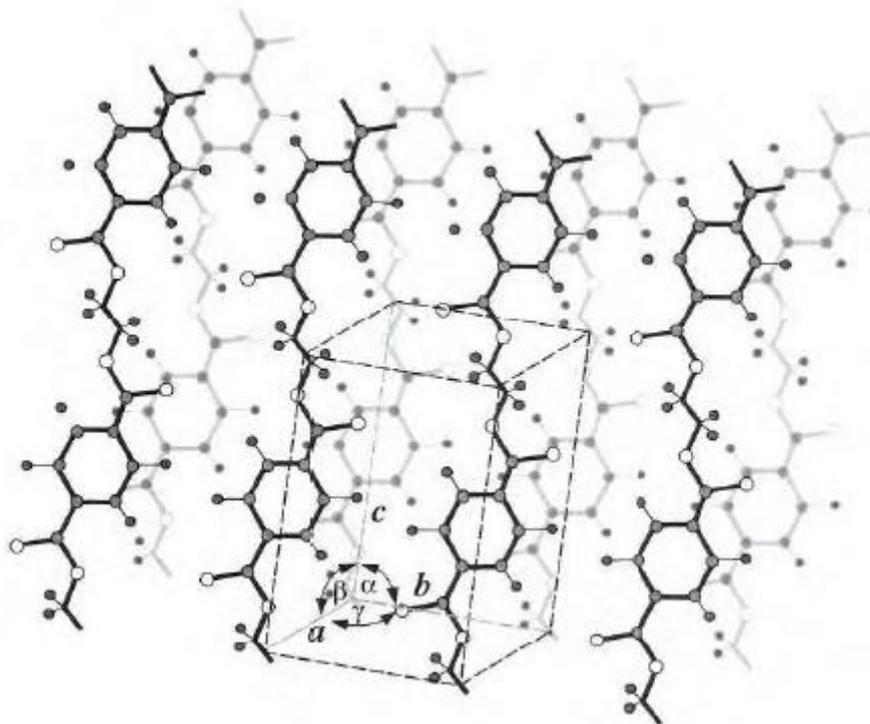
- Le réseau cristallin qui est consisté de mailles élémentaires dont les paramètres de maille sont de l'ordre de l'angström. Une maille élémentaire étant un ensemble des segments de chaîne qui s'organisent régulièrement.
- Les lamelles cristallines qui sont des ensembles de chaînes repliées dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
- Les sphérolites sont des agrégats de lamelles sous forme de sphères dont la taille est de l'ordre du micromètre (de 10 à 100 microns) (**Nguyen, 2014**).

Les lamelles cristallines ont une structure multi-échelle ordonnée dont la plus petite unité est disposé sous une structure triclinique ne contenant qu'un seul motif constitutif. Ses positions caractéristiques des atomes sont déterminés par la méthode de diffraction des rayons X aux grands angles en tenant compte de l'intensité des pics spectraux (**Daubeny et al., 1954**) (Figure I.8).



**Figure I.8** : Diffractogramme d'un PET semi-cristallin non orienté indiquant les indices de Miller des plans diffractant (Bellare, Cohen *et al.*, 1993).

La structure cristalline du PET peut être définie par un arrangement triclinique comme montre la figure I.9. Les paramètres de maille calculés par les auteurs sont les suivants:  $a = 4.56 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98.5$ ,  $\beta = 118$ ,  $\gamma = 112$  (Bach, Cristina, 2011).



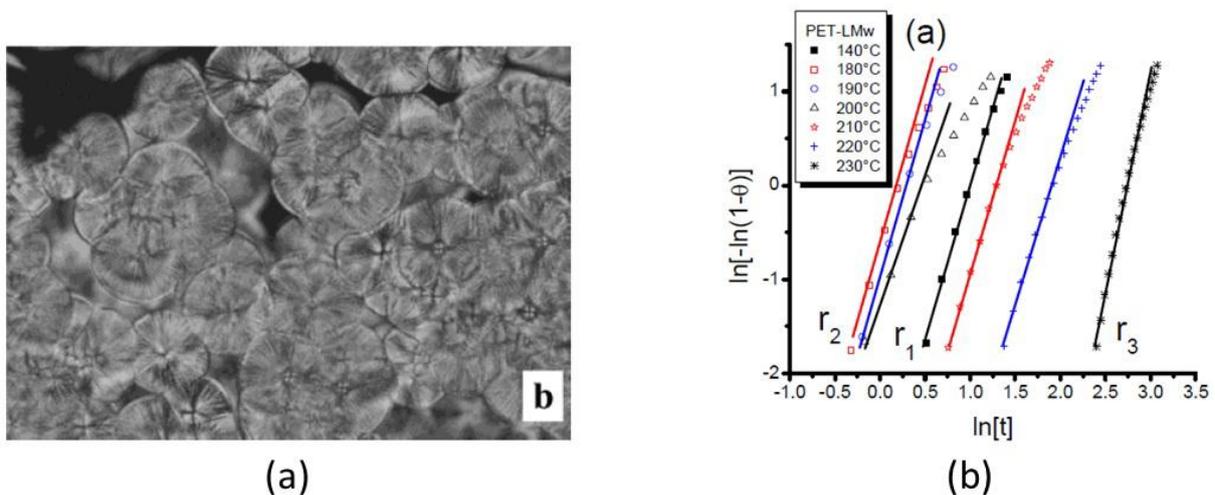
**Figure I.9** : Arrangement triclinique du PET (Daubeny *et al.*, 1954).

### I.3. Processus de cristallisation du PET

La phase cristalline du PET dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques. Selon le procédé de cristallisation utilisé, le matériau peut en effet avoir des structures cristallines différentes. Les traitements thermiques et/ou mécaniques donnent lieu à des morphologies différentes (Hafsia, Khaoula Ben, 2016).

#### I.3.1. Cristallisation thermique

Le PET a la capacité de cristalliser thermiquement soit à partir de l'état fondu soit à partir de l'état amorphe trempé (cristallisation froide) une fois qu'il est chauffé à des températures supérieures à la température de transition vitreuse (aux alentours de 80 °C). Dans les deux cas, la cristallisation se déroule selon les deux mécanismes que sont la germination et la croissance et amène la formation des sphérolites (figure I.10 (a)). Deux processus successifs sont quelques fois rapportés correspondant à de la cristallisation primaire et à de la cristallisation secondaire (figure I.10 (b)). La première est attribuée à la formation des sphérolites et la seconde à la formation de fibrilles entre les lamelles des sphérolites issus de la cristallisation primaire. La cristallisation thermique doit être évitée dans notre cas pour se concentrer sur la cristallisation induite par la déformation (Quandalle, Grégoire, 2017).



**Figure I.10** : Vue en microscopie optique polarisée de sphérolites de PET dans le cas d'une cristallisation isotherme depuis l'état fondu (280 °C, 3 min) à 200 °C (a) (Rodriguez et al., 2014). Identification des paramètres de la loi d'Avrami pour des cristallisations isothermes à différentes températures (b).

### 1.3.1.1. Cristallisation isotherme

Afin de comprendre le mécanisme, des recherches approfondies ont été menées sur la cristallisation isotherme des matériaux. Le problème de la cinétique de cristallisation a été étudié tout d'abord par Keller et al. (Keller et al., 1954) et Hartley et al. (Hartley et al., 1954) et plus tard par Kint et al. (Kint et Muñoz Guerra, 2003) en se référant au principe de la cristallisation isotherme d'Avrami (Avrami, 1939; Avrami, 1940; Avrami, 1941) dont l'équation a été élaborée en supposant une nucléation aléatoire, un taux de nucléation et de croissance constant. la forme générale de l'expression d'Avrami est donnée par l'équation suivante :

$$1 - X_c(t) = \exp(-K \cdot t^n)$$

Où  $X_c(t)$  est la cristallinité à l'instant  $t$ ,  $K$  est la vitesse constante de chauffage ou de refroidissement et  $n$  est le coefficient d'Avrami compris entre 1 et 4 (caractéristique du mode de germination et de croissance).

### 1.3.1.2. Cristallisation non-isotherme

Ozawa et al ont développés une cristallisation non-isothermique par Ozawa (Ozawa, 1971). Il a utilisé l'équation d'Avrami pour la cristallisation isotherme en réalisant des refroidissements isothermes depuis l'état fondu mais à différentes vitesses de refroidissement. L'équation d'Ozawa est décrite dans l'expression suivante :

$$1 - X_c(t) = \exp\left(\frac{-K(T)}{C^m}\right)$$

Où  $X_c(t)$  est le taux de cristallinité à un instant  $t$ ,  $K(T)$  est la fonction de refroidissement à la température  $T$ ,  $C$  est la vitesse de refroidissement et  $m$  est le coefficient d'Ozawa (ou d'Avrami) caractéristique du mode de germination et de croissance.

### 1.3.2. Cristallisation induite par déformation

Certains polymères ont la capacité de cristalliser soit d'une façon thermique soit par l'application d'une déformation mécanique.

L'étirement du PET oriente le polymère et provoque un changement de conformation gauche-trans des chaînes moléculaires (Shen, 1991; Spiby, 1992; Philippe et al., 1992) ce

qui entraîne une cristallisation partielle du polymère. En terme de microstructure, les noyaux benzéniques ont tendance à être orientés dans un plan parallèle à la direction principale de l'étirement. Les cristaux formés s'organisent progressivement en structure micellaire (**Haudin et Monasse, 1996**) puis en lamelles cristallines. La petite taille de ces structures (environ 0,1 à 0,9 nm), assure la transparence du PET déformé. La figure I.11 résume ces différentes structures et propose l'idée de former une phase cristalline à travers une mésophase nématique puis smectique (**Asano et al., 1999**).

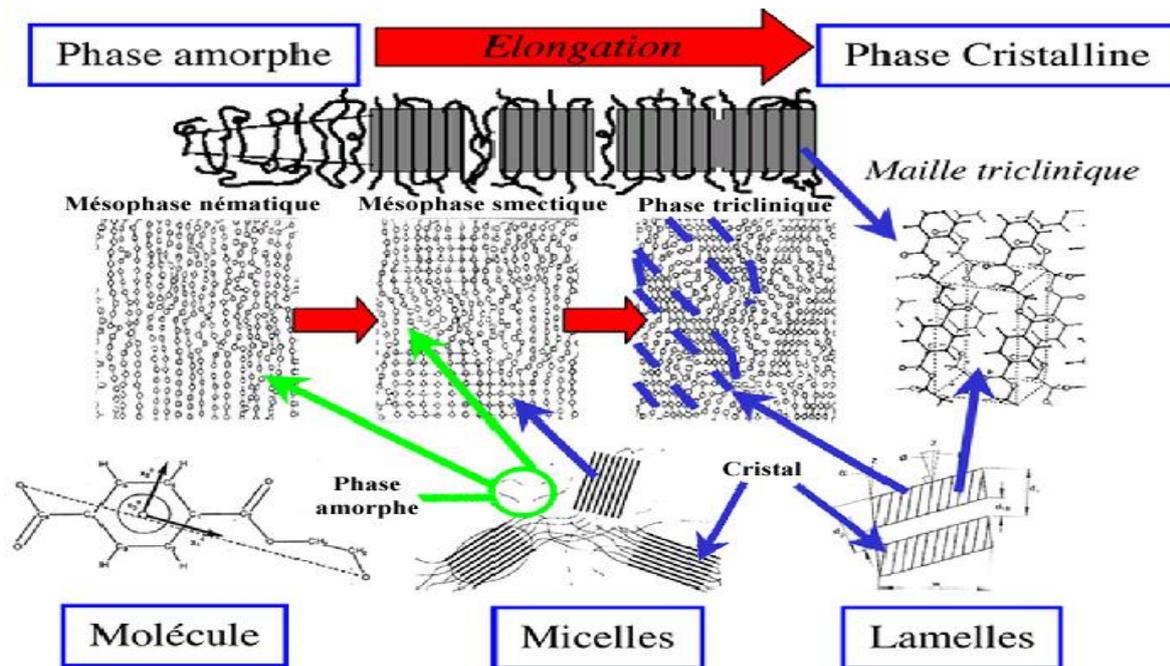
Il a été observé que cette cristallisation induite change sous des contraintes très différentes : cisaillement (**Titomanlio, 1997; Pople et al., 1999**), traction uni-axiale (**Salem, 1992; Philippe et al., 1991**), plane, bi-axiale simultanée ou séquencée (**Cakmak et al., 1986; Chang et al., 1993**), et pour différentes contraintes : étirages à force constante, vitesse de traction ou de déformation constante (**LeBourvellec et al., 1986; Le Bourvellec et Beautemps, 1990; Vigny et al., 1997; Salem, 1998**).

Si les mécanismes moléculaires à l'origine de la cristallisation induite semblent communs, alors les microstructures obtenues montrent des différences sur les taux de cristallinité, l'orientation des chaînes (phases amorphes et cristallines) et surtout sur la taille et la morphologie des cristaux générés.

Par conséquent nous avons appris qu'il est difficile de prédire la microstructure obtenue pour un procédé tel que le soufflage des bouteilles où l'histoire des déformations imposées est complexe.

Notons qu'un point commun à toutes ces sollicitations est l'existence d'un taux de déformation critique pour l'apparition de la cristallisation. Ce taux est proche de  $\lambda=2-2,5$  mais peut évoluer suivant les conditions de température et de vitesse.

Depuis longtemps, un durcissement structural est lié à cette cristallisation. On a longtemps associé le durcissement structural exclusivement à cette cristallisation. Des études récentes (**Welsh et al., 1998; Asano, Tsutomu et al., 1999; Mahendrasingam et al., 2000a; Mahendrasingam et al., 2000b; Gorlier, Eric et al., 2001**) tendent à montrer qu'il apparaît même sans cristallisation complète et pourrait être imputé à l'orientation des chaînes et à leur organisation dans des mésophases d'abord nématique, puis smectique (voir figure I.11).



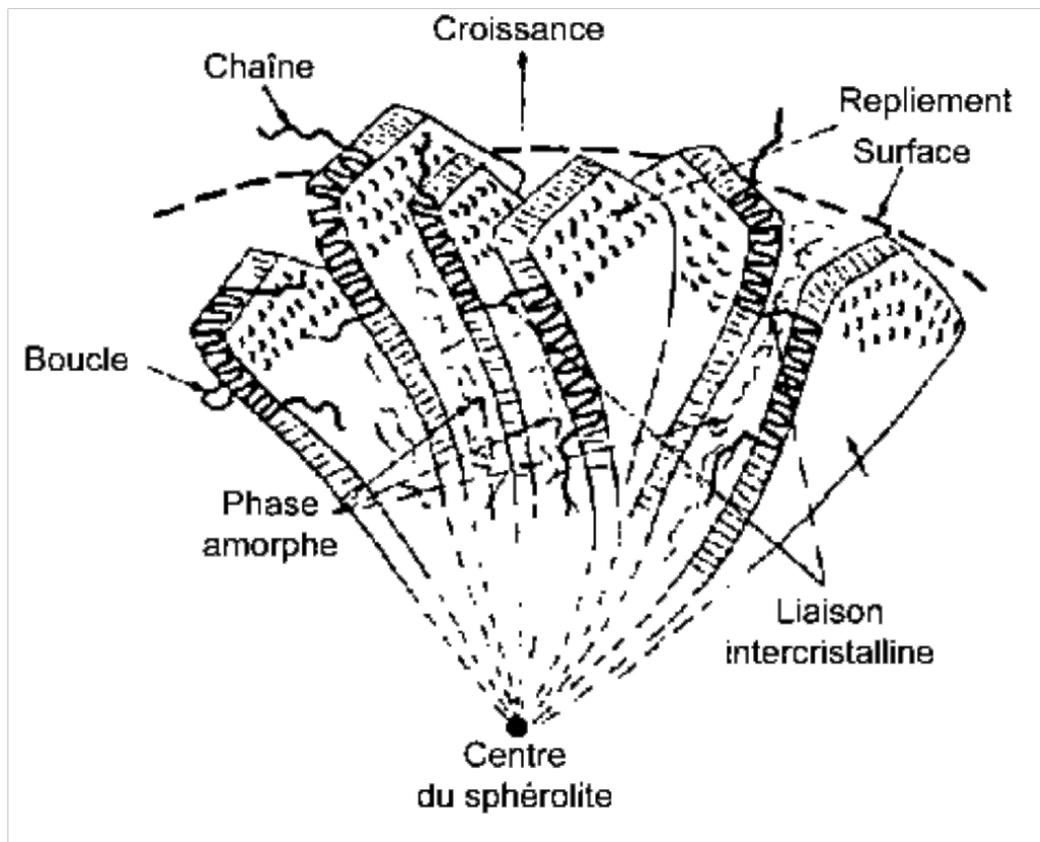
**Figure I.11** : Résumé de différentes structures cristallines proposées pour décrire la cristallisation induite par déformation (Adaptée de (Asano *et al.*, 1999; Haudin et Monasse 1996; Stockfleth *et al.*, 1993; Faisant De Champchesnel, Jean-Baptiste, 1994; Daubeny *et al.*, 1954)).

#### I.4. Cinétique de cristallisation du PET

Nous avons cité que la cristallisation du PET peut être activée thermiquement (cristallisation naturelle ou statique) lorsque la matière est refroidie depuis l'état fondu ou lorsqu'elle est réchauffée au-dessus de la transition vitreuse depuis l'état vitreux amorphe. Lorsque le polymère est orienté par contrainte mécanique, la cinétique de ce dernier sera accélérée individuellement. Ainsi, lorsque le matériau cristallise sous contrainte, le temps caractéristique est réduit de quelques minutes à quelques centaines de millisecondes voire quelques millisecondes (Mahendrasingam *et al.*, 2000). En même temps, la cristallisation statique conduit à la formation d'entités semi-cristallines sphérolitiques, ce qui rend le polymère opaque.

Lorsque le matériau cristallise pendant (ou après) une déformation, il conserve la mémoire de l'orientation moléculaire en générant une microstructure texturée. Par conséquent, la contrainte mécanique crée une texture cristalline composée de petites lamelles qui maintient le matériau transparent. Comme tout polymère semi cristallin, la cristallisation du PET se fait selon un arrangement moléculaire qui peut se décrire en trois étapes différentes :

Tout d'abord la nucléation puis la croissance de germes, et enfin une étape de cristallisation secondaire.



**Figure I.12** : Structure d'un polymère semi- cristallin (représentation schématique d'une sphérolite) (Göschel, 1995).

Selon Vigier (Vigier et al., 1992), lorsque le PET est cristallisé après un traitement thermique vitreux approprié, le PET peut former deux morphologies différentes selon son taux de cristallinité, si elle est inférieure à 34 %, les sites de germination se développeront pour former des sphérolites (cristallisation primaire). Et si elle est supérieure à 34 %, les lamelles cristallines des sphérolites s'épaississent, l'interpénétration des phases amorphe et cristalline est plus importante et la cristallisation se développe davantage dans les régions amorphes entre les lamelles (cristallisation secondaire). Les cristaux produits par la cristallisation secondaire sont situés dans la zone séparant deux lamelles produites par la cristallisation primaire. L'orientation et la taille de ces régions cristallines dépendent largement des conditions dans lesquelles les cristaux se forment. Selon Ladouce, (LADOUCE, 1995) les propriétés mécaniques sont très sensibles à la morphologie de cristallisation, Pastore et al. (Pastor et al., 1989) et (Calleja, FJ Baltá et al., 1993), ont trouvé eux aussi que les

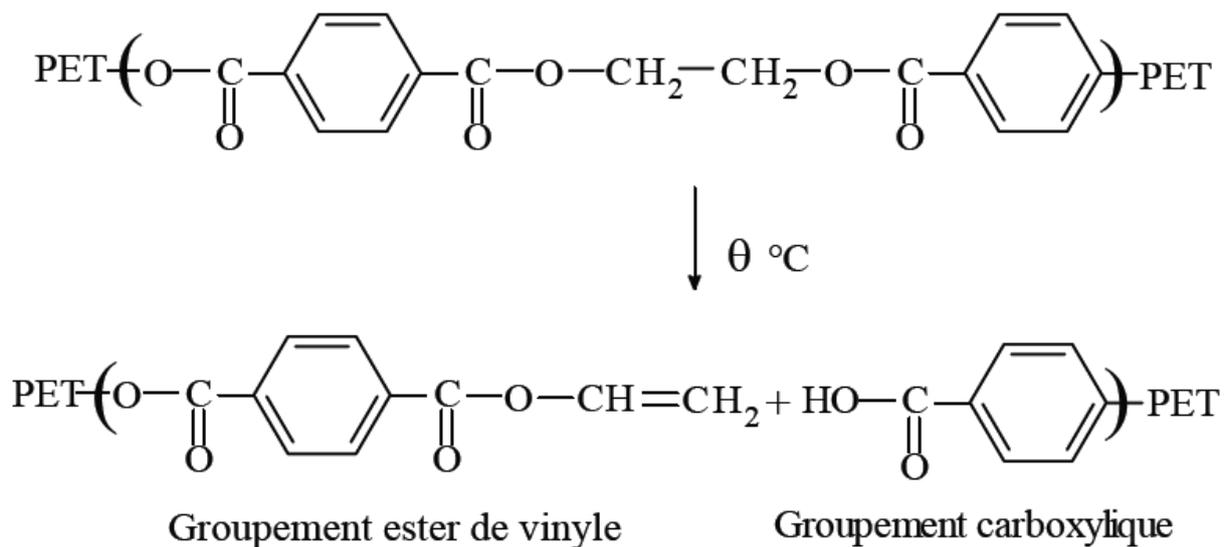
propriétés mécaniques varient en fonction de la morphologie de cristallisation lors de leurs études sur des échantillons de PET semi-cristallin avec des mesures de « micro-dureté ».

## I.5. Dégradation du PET

Mettre le PET à une température supérieur à 250 °C a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, responsables aussi bien de la rupture des chaînes macromoléculaires que de leur réarrangement structural. En outre la présence d'eau dans le matériau ou d'oxygène dans l'extrudeuse, provoquera une dégradation hydrolytique et thermo-oxydative des molécules (Al Rayes, Layal, 2013).

### 1.5.1. Dégradation thermique

La dégradation thermique du PET est supposée se produire à travers la scission des chaînes macromoléculaires, ce qui conduit à des oligomères cycliques qui peuvent aller jusqu'à une taille de trois unités et a une scission de chaîne, conduisant à l'ester de vinyle et des groupements carboxyliques de bous de chaîne (Holland et Hay, 2002). Le type de produits de cette dégradation est fonction du degré de la température dont laquelle le PET est traité.



**Figure I.13** : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne (Pennarun, 2001).

Il s'agit d'une division de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters, qui a pour conséquence de former des fins de chaînes en vinylesters et des acides carboxyliques. Le processus de dégradation est exacerbé par la présence de catalyseurs métalliques utilisés lors de la transestérification ou de la polycondensation (Al Rayes, Layal, 2013).

### 1.5.2. Dégradation hydrolytique

L'hydrolyse du PET implique la décomposition des liaisons esters de la chaîne du polymère en présence des molécules d'eau. Chaque coupure de chaîne conduit à la formation des groupements terminaux d'acides carboxyliques et hydroxyles (Campanelli, John et al., 1993).

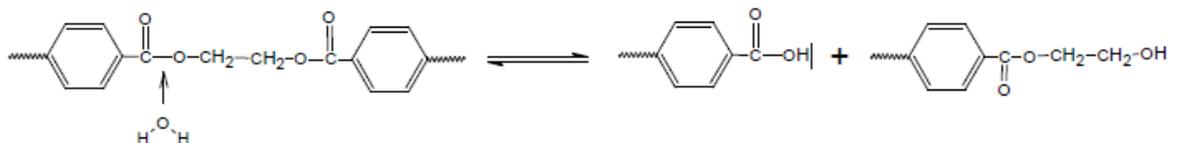


Figure I.14 : Dégradation par hydrolyse du PET (Naït-Ali, 2008).

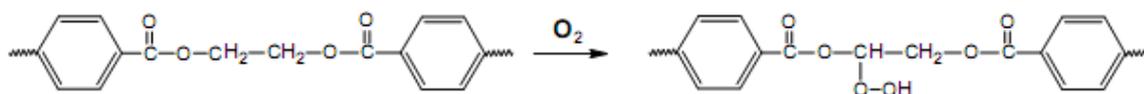
Lorsque le polymère est à l'état fondu, la réaction est très rapide. Pour éviter les coupures des chaînes par hydrolyse, il est important de sécher complètement le polymère avant de l'emmener à son état fondu.

Quand le PET se trouve à l'état solide, la décomposition par hydrolyse dépend de la perméabilité et des mouvements macromoléculaires des chaînes. L'étape initiale de la décomposition se produit dans les régions amorphes du polymère. D'autre part, la partie cristalline du PET reste insensible à l'hydrolyse jusqu'à un état très avancé de dégradation (Allen et al., 1991; Kint, Darwin et Muñoz Guerra, 2003; Launay et al., 1999). Ce type de dégradation est généralement très lent à températures très inférieures à la température de fusion du PET (entre 245 °C et 265 °C), du fait de la faible vitesse de la réaction et de l'adsorption lente de l'eau au sein de la matrice du polymère (Carta et al., 2003).

### 1.5.3. Dégradation thermo-oxydative

Les réactions de dégradation thermo-oxydatives sont en outre compliquées par la participation de l'oxygène. Cette dégradation est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs (les hydro peroxydes). (Zimmerman et Nguyen, 1980), ont

proposés que le processus commence par la formation d'un hydro peroxyde du groupement méthylène, suivie par une scission homolytique de la chaîne. Les hydro peroxydes jouent non seulement un rôle important dans l'induction de la dégradation thermique et thermo-oxydative du PET, mais ils sont également des intermédiaires importants dans ces réactions.



**Figure I.15** : Dégradation thermo-oxydative du PET.

#### I.5.4. Photo-dégradation

La photo-dégradation du PET a été étudiée dans plusieurs publications. L'exposition du matériau à un rayonnement ultraviolet dans l'air avec une longueur entre 300 et 420 nm<sup>-1</sup> entraînera une diminution de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture. Il a également été constaté que cette exposition provoque la formation de groupes terminaux d'acides carboxylique avec CO et CO<sub>2</sub> comme substances volatiles (**Day et whiles 1972; Carlson, 1985**). Certains auteurs ont proposés qu'en raison du manque de preuves de l'apparition d'intermédiaires de PET, la décomposition de la liaison ester du type Norrish II est le mécanisme de dégradation le plus probable pour expliquer les changements observés après exposition à la lumière ultraviolette lors de la formation des groupes terminaux d'acide carboxylique (**Day et Whiles, 1972**). D'autres auteurs pensent que le mécanisme qui provoque la dégradation du PET après une exposition aux UV est plutôt une réaction du type Norrish I. Ils sont arrivés à cette conclusion en notant la différences dans le nombre de groupes terminaux d'acide carboxylique entre la surface et la couche interne du film PET exposé à la lumière ultraviolette qui ne pourraient pas être expliquées si l'on considère une dégradation de type Norrish II (**Leggett 2009; Fehine, 2009**).

#### I.6. Mise en forme des bouteilles en PET

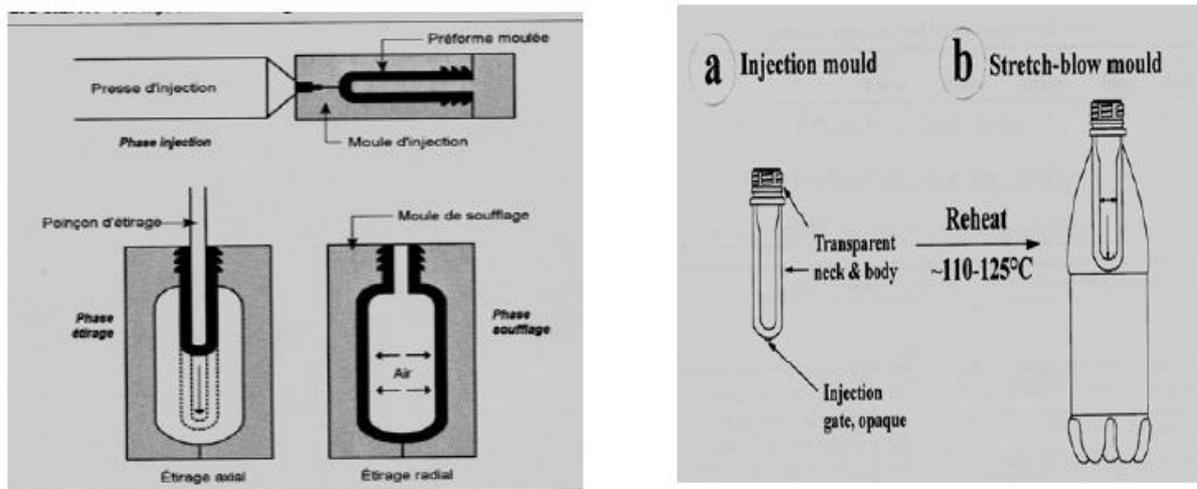
Dans toute transformation du PET, il est nécessaire d'élever soigneusement les matières premières pour minimiser l'hydrolyse. La reprise d'humidité par adsorption superficielle est rapide (moins de 15 minutes) à température ambiante. En pratique, juste avant la transformation, le PET est séché dans un courant d'air ou d'azote sec et chaud (120 à 135 °C) pendant 2 à 6 heures (2 à 3 h pour la résine vierge, 3 à 4 h pour la résine re-broyée recyclée et 4 à 6 heures pour la résine humide) dans des trémies sécantes (**Langroudi et Amir, 1999**).

La fabrication des bouteilles en PET peut être divisée en deux étapes (Figure I.16) : le moulage (ou injection) et le soufflage.

Le PET fondu est injecté dans le moule pour former une préforme très amorphe. Lors de l'injection, on procède à une transformation par passage à l'état fondu où la température est donc supérieure à la température de fusion. Les réactions de dégradations décrites ci-dessus peuvent alors se produire (**Gouisssem, Linda, 2015**).

Soufflage de la préforme (bi-étirement radial et axial) à 110-125 °C. Il convient de distinguer deux types de cristallinité ne diffusant pas la lumière de la même manière :

- la cristallinité assurée par des sphérolites,
- la cristallinité induite par l'orientation (**Pawlak et al., 2000**),
- La préforme est amorphe (0 % de cristallinité,  $d = 1,33 \text{ g/cm}^3$ ), alors que la bouteille est partiellement cristallisée (20-25 % de cristallinité,  $1,33 < d \leq 1,36 \text{ g/cm}^3$ ).



**Figure I.16** : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage (bi-étirage) de la bouteille PET (**Pawlak et al., 2000**).

Des procédés de traitement permettent d'améliorer les propriétés barrières des bouteilles à l'oxygène, au gaz carbonique ou aux arômes :

- Dépôts plasma à l'intérieur des bouteilles. Ces procédés tendent à réduire aussi la migration,
- Revêtements époxy à l'extérieur,
- Formulations nano-composites à base de nano-charges lamellaires (argiles) (**Pawlak et al., 2000**).

Les conditions d'utilisation des bouteilles sont étroitement liées à la microstructure du PET (cristallisation et orientation) causée par un étirement mécanique. La régulation optimale de la mise en forme est la clé pour la bouteille atteigne des bonnes performances barrière (imperméabilité aux gaz), optiques (transparence), et mécaniques (rigidité, résistance au choc, à l'écrasement, etc.) Adéquates pour l'application exigée de cette bouteille (**Chevalier et al., 2001; Marco, 2003**).

La production des bouteilles est principalement utilisée dans l'industrie alimentaire, besoin d'utiliser un PET de poids moléculaire élevé. D'une part, cela est causé par le procédé de fabrication utilisé qui est injection - soufflage, bi-étirage, et d'autre part, il est nécessaire d'obtenir des propriétés barrière suffisantes pour ce type d'application, notamment pour l'emballage des boissons gazeuses. En effet les chaînes du PET à haut poids moléculaires vont permettre un 'maillage' plus fin des chaînes après bi-étirage qui limitera la diffusion des molécules gazeuses de l'extérieur vers le contenu et vice versa (**Al Rayes, Layal, 2013**).

## I.7. Recyclage des bouteilles en PET

Au cours des deux dernières décennies, le recyclage du plastique est devenu un enjeu industriel et économique important. La production des déchets augmente en permanence, le traitement des matériaux plastiques devient évident. Que ce soit par élimination ou par transformation. Pour cette raison, le processus de recyclage est largement développé au cours de ces dernières années (**Al Rayes, Layal, 2013**).

Par définition le recyclage est une opération qui conduit à la réintroduction d'un déchet dans un circuit de production d'énergie, d'une nouvelle matière, d'un nouvel objet, mais également, de toute opération visant la réutilisation d'un produit fini considéré comme un déchet, dans une application pouvant être différente de celle d'origine. Plusieurs voies de recyclage du PET usagé ont été mises en place, nous allons aborder brièvement ces différents procédés:

### I.7.1. Réutilisation directe des bouteilles

Cette technique consiste en un lavage à chaud des bouteilles PET avec des détergents en suivant une procédure similaire à celle pratiquée pour les bouteilles en verre. Ce type de recyclage est pratiqué dans certains pays européens comme les Pays Bas, l'Autriche et l'Allemagne. Le principal inconvénient de ce procédé est qu'il ne permet pas d'éliminer de façon efficace les éventuels contaminants absorbés par le polymère (**Bach, Cristina, 2011**).

### I.7.2. Recyclage chimique

La structure macromoléculaire du PET est détruite par dépolymérisation (par des réactions de méthanolyse, de glycolyse ou d'hydrolyse) pour donner des monomères et des oligomères, qui sont ensuite purifiés par des procédés reposant sur des principes différents (distillation et cristallisation). Ces monomères sont polymérisés pour donner un matériau équivalent au polymère initial (**Al Rayes, Layal, 2013**).

### I.7.3. Recyclage mécanique du PET

Le recyclage mécanique concerne deux types de déchets de plastiques : les déchets de fabrication et les déchets post-utilisation.

Le recyclage mécanique concerne des plastiques purs ou mélangés, à partir desquels d'autres objets sont produits. Il nécessite, comme le recyclage chimique, une préparation de la matière avant la réintroduction des résines dans des cycles de fabrication. Après tri, décontamination, lavage, broyage, régénération, la mise en œuvre peut enfin avoir lieu. Toutes ces étapes font du recyclage mécanique une valorisation coûteuse, où il est difficile d'obtenir une matière recyclée meilleur marché que la matière neuve (**Le Guern, Cécile, 2018**), d'autant plus qu'on cherche à obtenir un produit de bonne qualité (pureté).

Malheureusement cette valorisation a ses limites car le matériau concerné ne peut être indéfiniment recyclé à cause de sa dégradation accélérée par la présence de contaminants. Il perd progressivement ses propriétés physique et chimique, donc réduire au minimum la quantité de ces contaminants mène à améliorer la qualité du PET recyclé. Les acides agissent en tant que catalyseurs pour les réactions de scissions de chaînes (**F. Salhi et M. Salhi, 2012**), on prend le cas du polychlorure de vinyle (PVC), La dégradation de ce dernier permet la formation de l'acide chlorhydrique. Des études sont menés sur les propriétés mécaniques d'un PET recyclé contenant 6000 ppm de PVC et un autre contenant 20 ppm, les résultats montrent une diminution de la résistance au choc et de l'élongation à la rupture pour le PET contenant 6000 ppm de PVC (**Torres et al., 2000**). La présence de l'eau dans la matrice PET peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes. Le taux d'humidité présent dans la résine PET avant sa transformation à chaud doit être donc minimal (**F. Salhi et M. Salhi, 2012**). Les points critiques de la chaîne du recyclage, sur le plan sanitaire, ont été identifiés pour la collecte, le tri, la régénération et la décontamination des matières collectées. Comme pour les matériaux destinés au contact de l'eau et des aliments, le risque associé à l'emploi de

PET recyclé est lié à la migration de molécules chimique. Parmi ces substances susceptibles de migrer. On peut distinguer :

- Les constituants usuels du PET,
- Les contaminants occasionnels spécifiques au recyclage.

Le recyclage mécanique est quant à lui plus limité, parce que la dégradation du polymère pendant la mise en forme n'est pas encore maîtrisée.

Les principales applications du PET issu de ce recyclage et concernant les bouteilles post-consommation sont essentiellement la fabrication de fibres courtes destinées au rembourrage de vêtements ou à l'isolation thermique. On le trouve aussi dans l'application des bouteilles multicouches pour des applications alimentaires, les fibres longues destinées au textile, des feuilles et des plaques destinées au thermoformage, des pièces destinées au secteur de l'électronique et de l'électroménager (**H.Benayache, F.Ghellaf, 2016**).

# **Chapitre II**

## **La migration emballage en polymère/aliment**

### II. Introduction

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

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

Ce chapitre vise à présenter les notions générales sur la migration des constituants des emballages en poly (éthylène téréphtalate) (PET) et les facteurs qui influencent leur migration. Ainsi, une synthèse bibliographique sur les travaux menés sur la migration.

#### II.1. Les interactions emballage/aliment

Il existe trois types d'interactions pouvant provoquer un transfert de matière entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption et la migration (figure II.1). Et comme l'inertie d'un emballage est rarement totale, ces phénomènes sont susceptibles de modifier la qualité des aliments, de causer des problèmes toxicologiques. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage (**Konkol, 2004**).

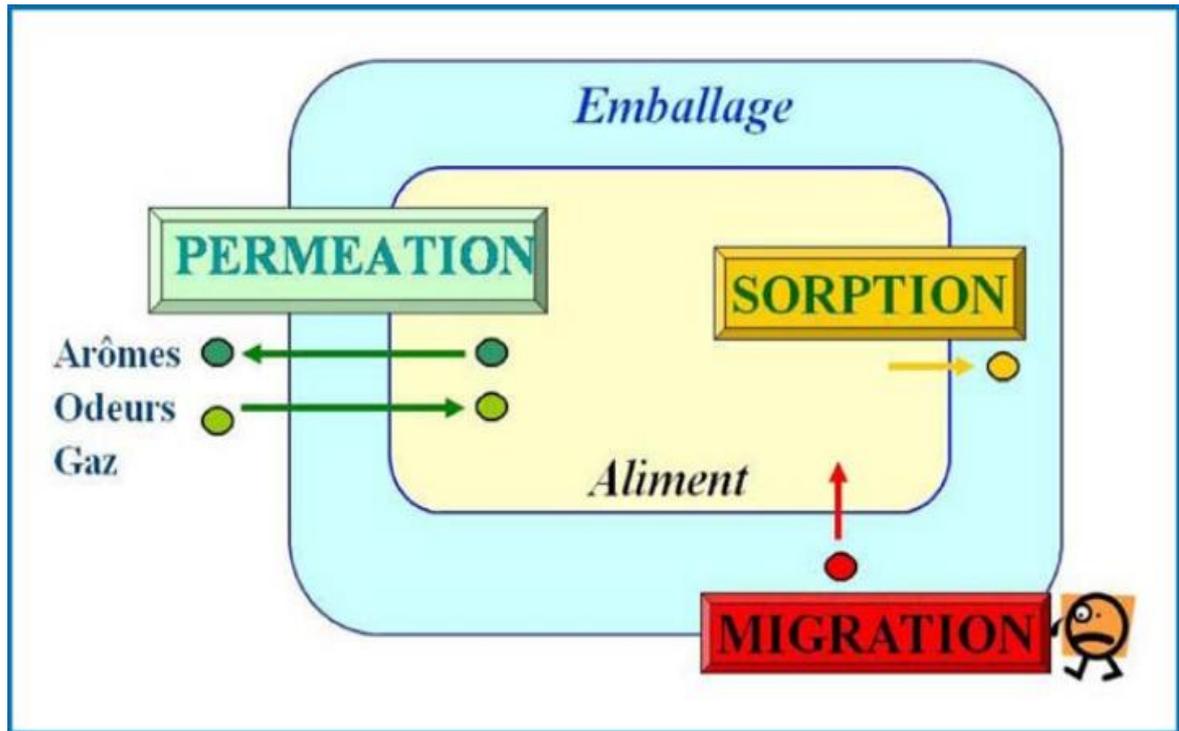


Figure II.1 : Transferts de matières emballage/aliment (Endrizzi et al., 2009).

### II.1.1. Définition de la perméation

La perméation de substances d'un côté à l'autre des parois est caractérisée par le transport de gaz à travers l'emballage (y compris l'O<sub>2</sub> vers les aliments, le CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage et les composés volatils de l'extérieur vers les aliments). Afin d'éviter la propagation de bactéries dans les aliments, la perte d'acide carbonique dans les boissons gazeuses et la perte d'arôme ou de saveur dans les produits finis, ce phénomène doit être réduit (Feigenbaum et al., 1993; Zaki, 2008; Konkol, 2004; Severin et al., 2011).

### II.1.2. Définition de la sorption

La sorption des constituants de l'aliment par l'emballage en plastique suivie leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut entraîner une perte des arômes dans les aliments et entraîner une modification structurelle du polymère, outre une coloration du matériau d'emballage lorsque le contenu est pigmenté, cela peut également réduire la perception de la qualité (Severin et al., 2011). En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique (Verdu, 1990).

Dans cette étude bibliographique, On s'intéresse de façon plus importante au phénomène de migration uniquement pour les bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement de l'eau minérale.

### II.1.3. Définition de la migration

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

### II.2. La migration polymère/aliment

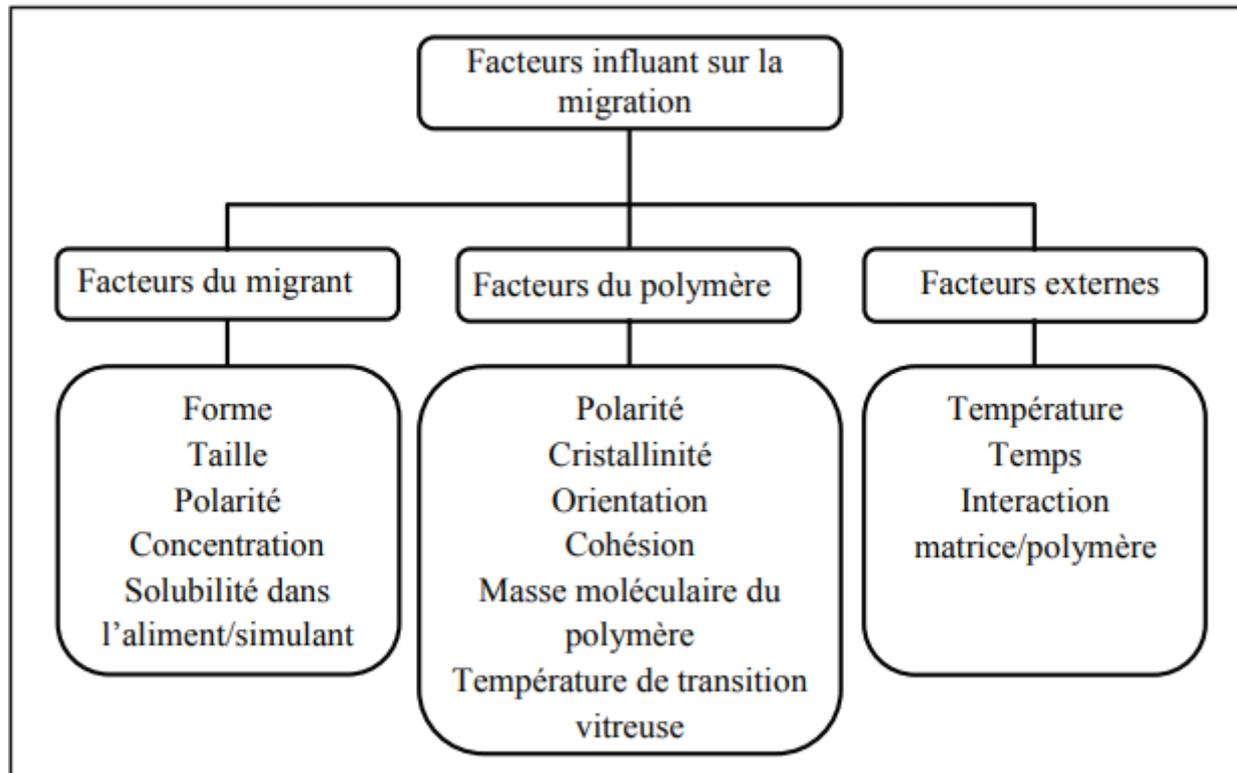
Généralement, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment. Il peut y avoir un processus de migration de l'emballage en polymère vers le produit fini décrit en trois étapes étroitement liées entre elles.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

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

Dans la section suivante, les facteurs qui influencent la migration seront plus détaillés.

### II.3 Facteurs influençant la migration

Il existe des facteurs internes et externes qui affectent directement sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage (figure II.2).



**Figure II.2 :** Les facteurs influant sur la migration.

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

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

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

### II.3.1. La nature des constituants du polymère

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

polluants du PET recyclé, sont des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques, non listées dans le règlement N°10/2011, peuvent être aussi présentes dans le polymère. Ces composés sont également des migrants et beaucoup d'entre eux restent encore à déterminer (Skjevraak *et al.*, 2005; Grob *et al.*, 2006).

Dans les polymères vitreux, des molécules de forme linéaire diffusent jusqu'à 1000 fois plus rapide que des molécules de forme sphérique, pour la même masse moléculaire (Pennarun, 2001).

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules. Évidemment, le coefficient de diffusion diminue si la masse moléculaire augmente.

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

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

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

(**Scott, 1988**) A souligné que l'introduction des groupes tert-butylé dans les antioxydants phénoliques réduit leur diffusion. Par contre (**Miltz, 1998**) a établi que la migration du toluène à partir du PET dans l'eau a augmenté avec sa concentration initiale. (**Hamdani et Feigenbaum, 1996; Feron et al., 1994**) Ont montré que la polarité et la solubilité du migrant sont des facteurs déterminant de la migration.

### II.3.2. La nature et l'état du polymère

La diffusion dans les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA), est plus faible que celle des polymères à l'état caoutchouteux, ce qui confirme que la variation du coefficient de diffusion dépend d'une façon plus importante de la nature et l'état du polymère (**Pennarun, 2001; Feigenbaum et Barthélémy, 2006**). En outre, la diffusivité dans la direction perpendiculaire à l'orientation réduite par rapport au même matériau non orienté car l'étirement provoque des tensions le long des chaînes, nécessitant une déformation (donc tension) supplémentaire pour permettre le passage des diffusants entre les chaînes. L'orientation des chaînes du polymère agit également sur la migration (**Ruvolo-filho et De carvalho, 1996; Rogers, 1965**).

### II.3.3. La cristallinité du polymère dans l'emballage

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

Deux modèles ont été utilisés pour décrire le phénomène de diffusion : volume libre et modèle moléculaire. La diffusion est basée sur l'existence d'une reptation entre les microcavités ou les vides de la phase amorphe des polymères semi-cristallins, dans les deux cas. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces. La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en réduisant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces. En

effet la cristallinité empêche près de la région amorphe et étend le chemin de diffusion. Voilà pourquoi la phase cristalline agit comme une barrière de diffusion imperméable (**Hedenqvist et Gedde, 1996; Limm et Hollifield, 1996; Sammon et al., 1997**).

De plus, l'augmentation de la diffusivité vient des ramifications dans les chaînes du polymère, cette augmentation peut provoquer plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible (**Pennarun, 2001**).

### II.3.4. Le milieu au contact

En termes d'interaction, il est possible de faire pénétrer le milieu de contact dans l'emballage en polymère selon leurs affinités. Comme l'eau dans le PET (**Feigenbaum et Barthélémy, 2006**). Cette introduction des molécules entraîne une diminution de la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du polymère dans toutes les chaînes moléculaires et accélère la diffusion (**Zaki, 2008**). Le gonflement est une autre conséquence de la pénétration de solvant dans le polymère, il endommage la structure interne du polymère et facilite la sorption des autres constituants de l'aliment (**Konkol, 2004**).

### II.3.5. La température

(**Limm et Hollifield, 1996; Tehrany et Desobry, 2004**) ont décrit l'influence de la température sur la diffusion.

## II.4. Les migrants potentiels des bouteilles

Les bouteilles en PET comportent de nombreux composés organiques et inorganiques susceptibles de diffuser vers l'eau (**Begley et al., 1989**). En effet, les molécules de masse supérieure présentent une très faible capacité à diffuser (**Feigenbaum, 1998**).

Une classification des migrants potentiels en trois catégories facilite l'évaluation du risque sanitaire :

- Les réactifs et produits de polymérisation.
- Les additifs des polymères.
- Les migrants qui ne sont pas prévisibles et qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes.

### II.4.1. Les réactifs et produits de polymérisation

#### II.4.1.1. Catalyseurs et monomère

Une présence de traces d'antimoine dans les bouteilles en PET est bien connue et a été largement étudiée, les catalyseurs à base d'antimoine (Sb) sont les plus souvent utilisés pour l'accélération de la réaction de polycondensation.

Après l'utilisation des monomères dans la synthèse des polymères, ces derniers peuvent rester à la fin de la synthèse. L'acide téréphtalique, le téréphtalate de diméthyle et l'éthylène glycol sont les composés les plus communs utilisés pour la synthèse du PET. Le produit intermédiaire formé dans les deux principaux mécanismes de synthèse est le bis-2-(hydroxyéthyle) téréphtalate (BHET) (Nishioka, 2002; Westerhoff et al., 2008; Keresztes et al., 2009).

#### II.4.1.2. Produits de dégradation du PET

(Besnoin et Choi, 1989; Naït-Ali, 2008) Ont cité des produits de dégradation qui peuvent modifier les propriétés de l'emballage PET, certains sont susceptibles d'être des migrants potentiels.

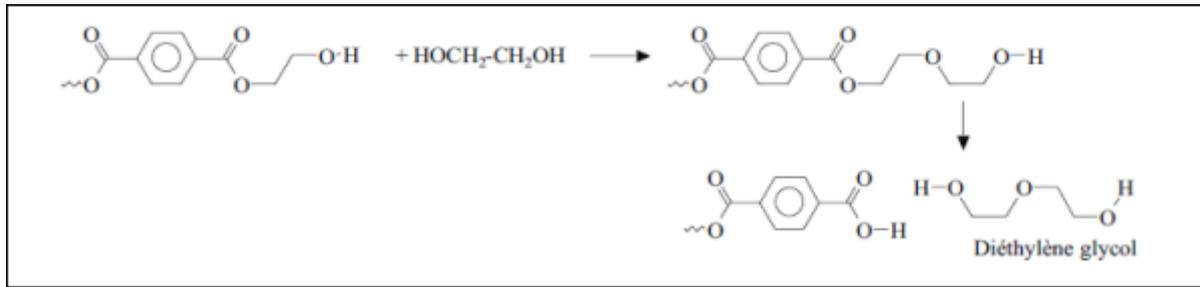
Les mécanismes de formation des produits de dégradation du PET qui peuvent présenter un risque potentiel de diffusion vers l'eau sont présentés ci-dessous.

##### II.4.1.2.1. Formation de diéthylène glycol (DEG) et de groupements éthers

La formation de DEG dans le PET dépend de la température, du temps de réaction et du type de catalyseur, et se comporte comme un comonomère (Besnoin et Choi, 1989; Cho et al., 1998).

Cette formation de DEG peut être expliquée par la réaction de déshydratation des chaînes du BHET, ce qui implique à la fin une formation des groupements éthers (figure II.3). Ces groupements ont une forte influence sur :

- Le degré de flexibilité des chaînes du PET, ralentissent la cristallisation du polymère (Romao et al., 2009).
- Sa transition vitreuse, sa stabilité thermique (Besnoin et Choi, 1989; Cho et al., 1998).

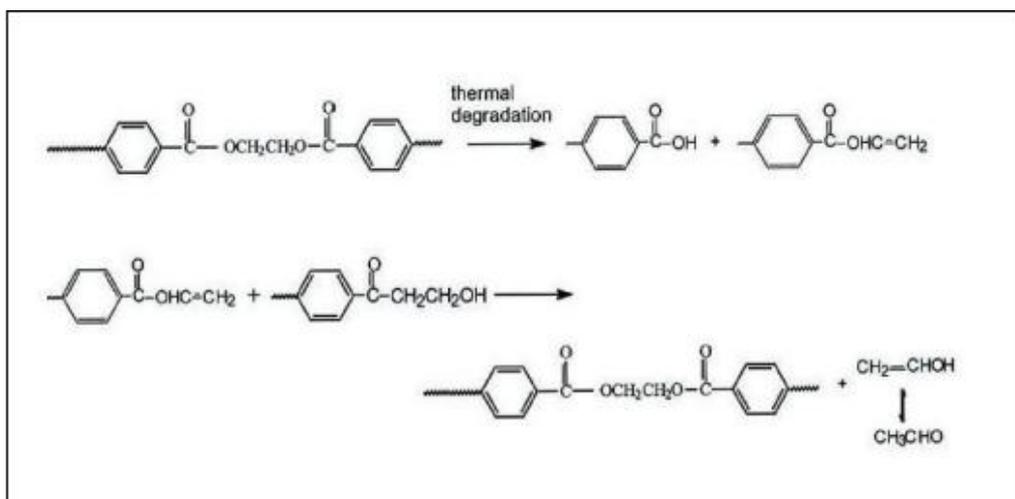


**Figure II.3 :** Réaction de formation du diéthylène glycol à partir du PET (Feigenbaum et Barthélémy, 2006).

En effet, (Chen et Chen, 1999) ont mis en évidence que l'utilisation du trioxyde d'antimoine comme catalyseur durant la polycondensation du PET augmente la formation de DEG résiduel.

#### II.4.1.2.2. Formation d'acétaldéhyde et formaldéhyde

La présence et la diffusion de l'acétaldéhyde de l'emballage PET vers l'eau ont été largement étudiées (Pepin et al., 1983; Lorusso, 1985; Nawrocki et al., 2002; Ewender et al., 2003; Mutsuga et al., 2006). Ce composé volatil est généré par dégradation thermique du PET. La formation de groupements vinyle entraîne la libération d'acétaldéhyde par réaction avec l'eau ou avec les fins de chaînes hydroxyles (figure II.4). De plus, l'acétaldéhyde est source d'altérations organoleptiques dans l'eau embouteillée en PET (Nijssen et al., 1996).

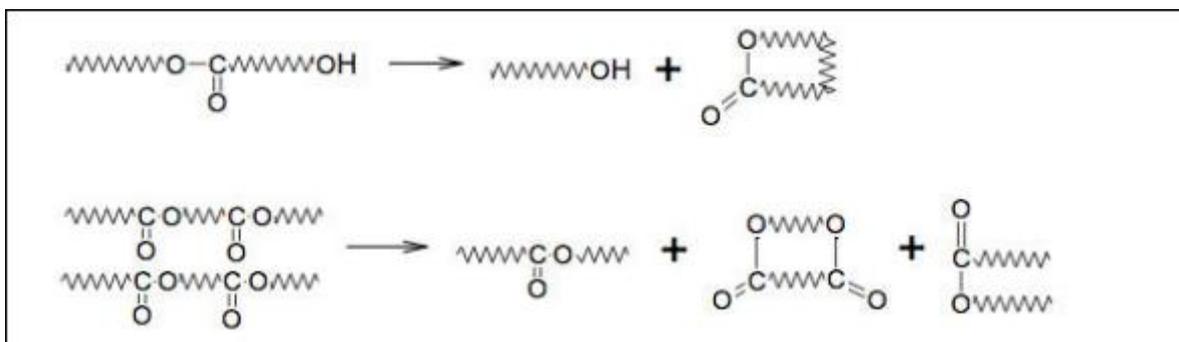


**Figure II.4 :** Réaction de formation de l'acétaldéhyde (Konkol, 2004).

Le formaldéhyde est un autre composé volatil résultant de la décomposition thermique et aussi de la dégradation thermo-oxydative du PET (Kovarskaya *et al.*, 1968; Villain *et al.*, 1994).

#### II.4.1.2.3. Formation des oligomères cycliques

Les oligomères sont produits par une réaction de cyclopolymérisation entre les ponts esters et les groupements hydroxyles au cours de la polycondensation du PET. Les principaux mécanismes réactionnels qui génèrent ce type de composés sont illustrés dans (figure II.5).



**Figure II.5** : Réactions de cyclopolymérisation conduisant à la formation des oligomères (Naït-Ali, 2008).

La formation de ces oligomères a une influence directe sur la cristallisation du polymère. C'est pour cette raison qu'il est important de minimiser ces réactions, notamment avec du chlorure du benzoyle. La présence de ces oligomères dans le PET comme possibles molécules diffusantes a été étudiée par plusieurs auteurs (Ashby, 1988; Begley *et al.*, 1989; Castle *et al.*, 1989; Harrison *et al.*, 1997; Mutsuga *et al.*, 2006).

#### II.4.1.3. Additifs

Les additifs sont ajoutés aux matières plastiques afin de faciliter leur mise en œuvre, de modifier, d'améliorer ou d'adapter leurs propriétés mécaniques, chimiques dont d'augmenter leur durée de vie (Zweifel, 2001; Zaki, 2008). Il y en a beaucoup d'additifs aux multiples fonctions. Comme indiqué précédemment les migrants potentiels en générant des nouvelles formes parce qu'ils ne sont pas lié à la chaîne du polymère (Severin, 2011). Les additifs sont la source majoritaire des migrants potentiels. Deux catégories principales d'additifs sont à prendre en compte :

### II.4.1.3.1. Les stabilisants

Ils préservent les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère (**Carette et Defosse, 1996**).

Une oxydation peut se produire pendant la mise en œuvre, leur rôle est de retarder les dégradations par oxydation de la structure chimique du polymère (**Lau et Wong, 2000; Zaki, 2008**).

Il existe deux principaux types de stabilisants :

#### ✓ Antioxydants

Ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation (**Carette et Defosse, 1996**), ils inhibent les réactions d'oxydation lors de l'extrusion (avant la mise en œuvre du polymère). Plusieurs types d'antioxydants destinés aux matières plastiques selon le mécanisme utilisé pour inhiber l'oxydation : des donneurs d'hydrogène, des piègeurs de radicaux libres et des composés qui aident la décomposition de groupements hydroperoxydes. Les antioxydants phénoliques appartiennent au groupe des donneurs d'hydrogène et sont les plus utilisés pour la stabilisation des polymères (**Zweifel, 2001; Strandberg et Albertsson, 2008**).

#### ✓ Les stabilisants UV (Les antilumières)

Les stabilisants UV les plus courants sont :

Les 2-hydroxybenzophénones, les 2-hydroxyphenylbenzotriazoles et des composés organiques à base de nickel et des amines.

La présence d'impuretés ou de groupements chromophores dans le polymère est la cause principale de la dégradation par photo-oxydation des matériaux plastiques (**Zweifel, 2001**). Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur (**Carette et Defosse, 1996**).

### II.4.1.3.2. Les adjuvants technologiques :

Ces composés permettent de modifier les propriétés des polymères (**Carette et Defosse, 1996**) :

Selon leur fonction, ils peuvent être classés comme suit (**Pennarun, 2001**) :

- Les modificateurs de propriétés mécaniques (charges, renforts, antichocs, etc.),
- Les modificateurs des propriétés de surface (antistatiques, lubrifiants, etc.),
- Les additifs de mise en œuvre (plastifiants, agents de nucléation, agents de réticulation, etc.),
- Les colorants et pigments.

Ci-dessous, les additifs ont surtout utilisés dans les bouteilles en PET destinées au conditionnement de l'eau présentés avec leurs produits de dégradation, référencés dans la bibliographie:

#### ✓ **Colorants**

Les pigments sont ajoutés au niveau de traces (quantité inférieure à 0,0005 %) pour quelques qualités de PET. Le phtalocyanine de cuivre est un pigment utilisé pour donner une coloration bleue aux matières plastiques. Ce composé se caractérise pour une grande stabilité thermique. Normalement aux températures d'usage du matériau polymérique aucun produit de dégradation de ce composé n'a pas été rapporté (**Emma et Coulier, 2007**).

#### ✓ **Agents complexants (scavengers) et agents stabilisants de l'acétaldéhyde**

Les additifs, en fonction de leur mécanisme d'action, sont classés comme agents complexants ou comme agents stabilisants. Ces additifs lorsqu'ils sont ajoutés durant le processus de production des bouteilles, peuvent d'empêcher la formation de l'acétaldéhyde. Sachant que l'acétaldéhyde est la cause principale des changements organoleptiques de l'eau embouteillée (**Franz et Welle, 2008; Emma et Coulier, 2007**). Et pour réduire la formation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde (**Villain et al., 1995**) ont essayé quelques agents stabilisants pour inhiber ou pour réduire la dégradation thermique du PET. L'acide 4-amino-benzoïque, la diphenyl amine, l'acide 3,5- dihydroxybenzoïque ont montré la meilleure capacité de stabilisation des résines en PET. Une méthode est basée sur l'utilisation de stabilisants phosphoriques combinés à un antioxydant phénolique (Irganox-425 ou 2,2'-methylenebis[6-tert-butyl-4-ethylphenol]), ajoutés juste avant la polycondensation du PET.

Cette méthode a breveté par (**Jen, 2002**) pour la production des granulés en PET avec une faible concentration en acétaldéhyde. Certains auteurs (**Rule et al., 2001**) ont signalé l'agent complexant de l'acétaldéhyde (anthranilamide) le plus utilisé pour la fabrication des bouteilles en PET destinées au conditionnement de l'eau minérale.

# **Chapitre III**

## **Travaux de recherches**

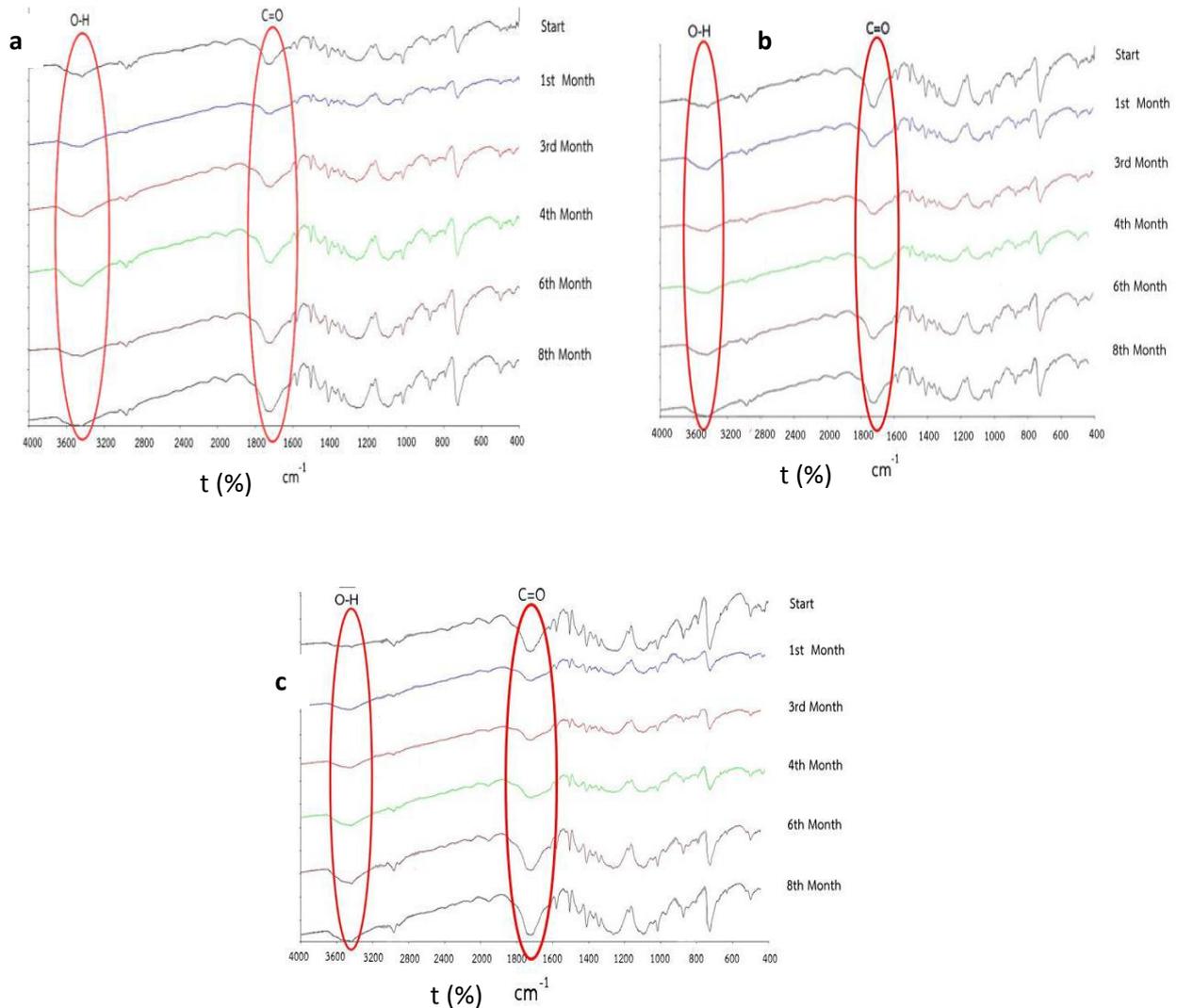
### III. Introduction

Beaucoup de travaux de recherche ont été réalisés afin de comprendre comment le PET réagit avec l'eau minérale ou gazeuse, en étudiant l'effet de stockage (temps et conditions de stockage) sur la migration des constituants de l'emballage (PET) vers l'eau. Dans ce présent chapitre, quelques travaux de recherches ont été présentés, en se focalisant sur les études qui traitent essentiellement de l'impact de l'exposition solaire et la durée du stockage des bouteilles en PET sur la dégradation du PET et la migration de leurs constituants vers l'aliment (l'eau, boisson gazeuse).

#### III.1. Etude de la dégradation des bouteilles en Polyéthylène téréphtalate (PET) après longue exposition solaire

(Malinee et al., 2019) ont contribué à l'étude de l'effet de l'exposition solaire sur la dégradation des bouteilles en PET et sur le liquide conditionné dedans. Trois types de bouteilles en PET ont été étudiés, dont des bouteilles transparentes (remplies d'eau potable), bouteilles vertes (contenant de boissons gazeuses) et des bouteilles roses (contenant de boissons gazeuses roses). Six bouteilles de chaque type ont été placées sur le toit d'un bâtiment pendant huit mois (20 Mars-20 janvier). Chaque jour la température et l'humidité relative ont été enregistrées, aussi après chaque mois, une bouteille de chaque type a été pris en photo afin de contrôler leurs caractéristiques physiques, puis les bouteilles ont été gardées dans un endroit sombre en vue de les faire d'autres analyses (IRTF, résistance à la traction, DSC et pH).

Les spectres IRTF des : a- bouteilles transparentes (eau potable), b-bouteilles vertes (boissons gazeuses) et c- bouteilles roses (boissons gazeuses) sont présentés sur les figures III. a, III. b et III. c respectivement. Les spectres IRTF des bouteilles (avant l'exposition solaire), et après 1,2,...8 mois d'exposition ont indiqué que les bandes caractéristiques des groupements carboxyles (à  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) et groupes carbonyles (à  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) augmentent avec le temps d'exposition. Les auteurs de cet article ont confirmé que le même résultat a été trouvé par (Wegelin et al., 2001) et (Fechine et al., 2004). En effet, ce résultat a été expliqué par l'effet de l'humidité relative et la lumière solaire ce qui provoque des réactions d'hydrolyse qui aboutissent à la formation de groupements carboxyles et hydroxyles.



**Figure III.1** : Spectres IRTF des bouteilles en PET à différent temps d'exposition : a- bouteilles transparentes, b-bouteilles vertes, c-bouteilles roses (Wegelin *et al.*, 2001; Fehine *et al.*, 2004; Malinee *et al.*, 2019).

L'analyse thermique a été effectuée en chauffant les échantillons (différents type de bouteilles en PET étudiées) de 50 °C jusqu'à 350 °C à une vitesse de 10 °C/ min, sous atmosphère inerte.

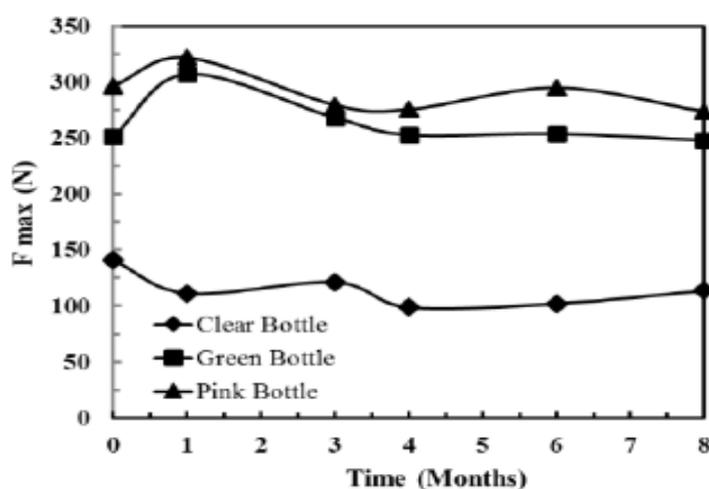
Les résultats obtenus avant et après l'exposition solaire ont été fournis dans le tableau III.1. Il a été observé que la température de fusion ne présente aucun changement toute la période de l'exposition pour les trois type de bouteilles, en revanche leurs enthalpies de fusion ont montrées une augmentation, ce qui signifie que l'exposition solaire incite un réarrangement moléculaire des chaînes du PET (cristallisation). Il a été remarqué que les valeurs de l'enthalpie des bouteilles colorées sont plus élevées par rapport à celles de

bouteilles transparentes, ceci a été expliqué par la présence des pigments, ce qui augmente leurs cristallinité.

**Tableau III.1** : Propriétés thermiques des bouteilles en PET (Malinee et al., 2019).

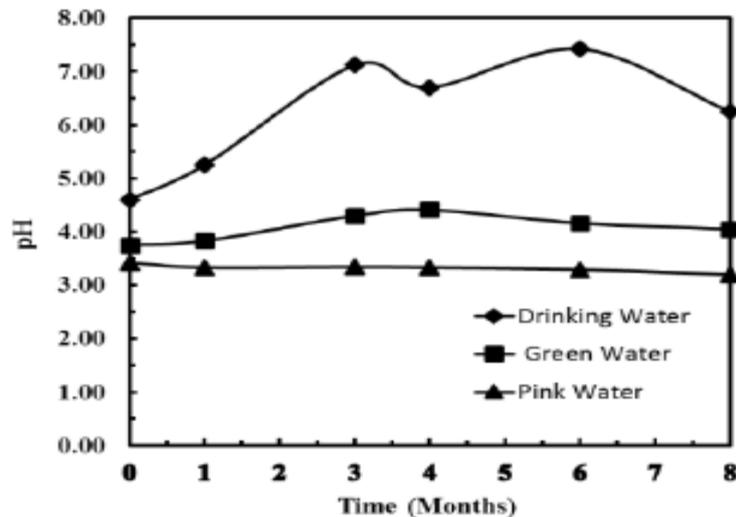
Type de bouteille	Temps (mois)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
Transparente	0	250	13.8
	4	249	20.6
	8	249	23.3
Verte	0	250	21.3
	4	250	22.0
	8	250	23.3
Rose	0	250	17.3
	4	251	21.4
	8	250	22.5

Les propriétés en traction (Figure III.2) des bouteilles ont été aussi étudiées, les résultats ont prouvé que la valeur maximale de forces de traction des bouteilles colorées est plus élevée que celle des bouteilles transparentes que ce soit avant ou après l'exposition solaire. Après 8 mois d'exposition solaire, les bouteilles en PET (les trois types) ont présenté une légère diminution de forces de traction. Les auteurs, ont expliqué ce résultat par l'effet de la photo-dégradation, ce qui a été confirmé par l'augmentation des bandes caractéristiques des groupes carbonyles et carboxyles (IRTF spectres).



**Figure III.2** : Variations de forces de traction des bouteilles en PET en fonction du temps d'exposition au soleil (Mohamed et al., 2016).

Les variations du pH des liquides embouteillés en PET pendant la période de l'exposition solaire ont été mesurées (Figure III.3), il a été trouvé que le pH a été augmenté pour les trois types de liquides, cependant cette augmentation a été légèrement observé pour les boissons gazeuses (bouteilles vertes et roses). Ce qui a été expliqués par la présence des pigments.



**Figure III.3** : Variations de pH des liquides embouteillés en PET en fonction du temps d'exposition au soleil (Mohamed *et al.*, 2016).

En conclusion, les auteurs de cet article ont trouvé que l'exposition des bouteilles en PET au soleil peut affecter la microstructure de l'emballage (dégradation) et aussi le liquide embouteillé dedans. En outre, il a été constaté que les pigments aient ajouté au polymère (bouteilles en PET) ou comme additifs alimentaires (colorants) aux boissons (aliment) peuvent affecter le pH, la microstructure du PET en fonction du temps d'exposition au soleil.

Dans ce même contexte, (Mohamed *et al.*, 2016) ont réalisé une étude sur l'effet de conditions de stockage et l'exposition solaire sur les propriétés mécaniques et structurales des bouteilles en PET. Les conditions de stockage étudiées sont : stockage à température ambiante, expositions des bouteilles au soleil et mettre les bouteilles dans un réfrigérateur. L'étude a duré un mois. Les propriétés en traction ont montré une diminution remarquable, dont une baisse de 11.96 %, 50 % et 7.27 % a été trouvés pour les bouteilles stockées à température ambiante, exposées au soleil et réfrigérées, respectivement. Le Tableau III.2 ci-dessous résume les résultats trouvés.

**Tableau III.2** : Propriétés de traction de la bouteille en PET avant et après exposition (Mohamed *et al.*, 2016).

	Avant exposé	Temperature	Réfrigirature	Exposition au soleil
<b>Résistance à la traction (MPA)</b>	13.01	11.09	7.27	6.14
<b>Allongement à la rupture (mm)</b>	0.48	0.33	0.25	0.22
<b>Module de Young (N/mm<sup>2</sup>)</b>	4035	3679	6810	4684

Cette diminution a été expliquée par la dégradation par hydrolyse du PET ce qui implique la décomposition des liaisons esters de la chaîne du polymère. Ceci est en concordance avec les résultats d'IRTF, où il a été constaté l'augmentation des bandes caractéristique des composés carbonylés (acétone, aldéhyde).

Il a été conclu que l'exposition solaire des eaux embouteillées en PET a un effet considérable sur la cinétique de la dégradation du PET.

### III.2. Etude de la migration des composés carbonylés de bouteilles en PET vers l'eau sous l'effet de l'exposition solaire

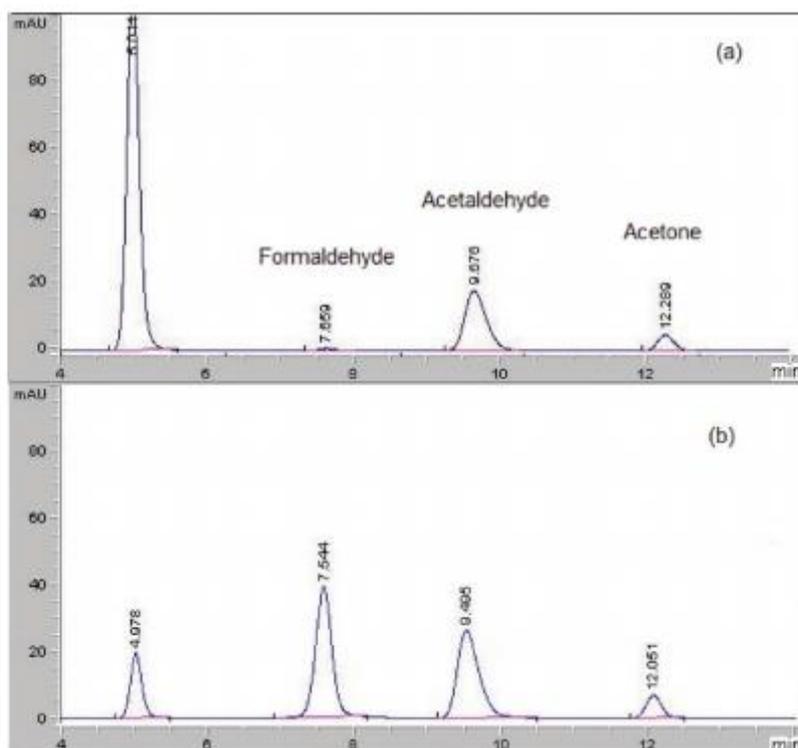
(Abboudi *et al.*, 2016) ont accentué leurs travaux sur l'étude de la migration des composés carbonylés de bouteilles en PET vers l'eau sous l'effet de l'exposition solaire. Des bouteilles en polyéthylène téréphtalate contenant de l'eau de source naturelle ont été utilisées afin d'étudier l'effet de la migration des composés carbonylés après un an de stockage dans des conditions réelles d'exposition.

Les bouteilles en PET (45 bouteilles) ont été divisées en deux groupes et stockées pendant 389 jours (d'Août 2011 à septembre 2012). Le premier groupe de 21 bouteilles d'eau a été mis dans le laboratoire et maintenu à température ambiante ( $22 \pm 2$  °C) dans l'obscurité.

Les bouteilles du deuxième groupe (21 bouteilles) ont été placées individuellement et verticalement à l'extérieur sous la lumière directe du soleil avec une distance de 40 cm entre

eux afin d'éviter l'ombrage pendant 1, 29, 70, 103, 160, 210, 313 et 389 jours. À chaque date de prélèvement, trois bouteilles ont été prises, et à partir de chaque bouteille 100 ml de l'eau a été enlevées afin de les analyser.

Les résultats de la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) (Figure III.4), montrent l'évolution des pics de chaque composé carbonyle pendant la période le stockage de l'eau embouteillée en PET pendant 389 jours.



**Figure III.4 :** Chromatogramme montrant l'évolution des pics de chaque composé carbonyle pendant le stockage des bouteilles en PET. a-mesuré après une journée de remplissage b- mesuré après 389 jours (Abboudi et al., 2016).

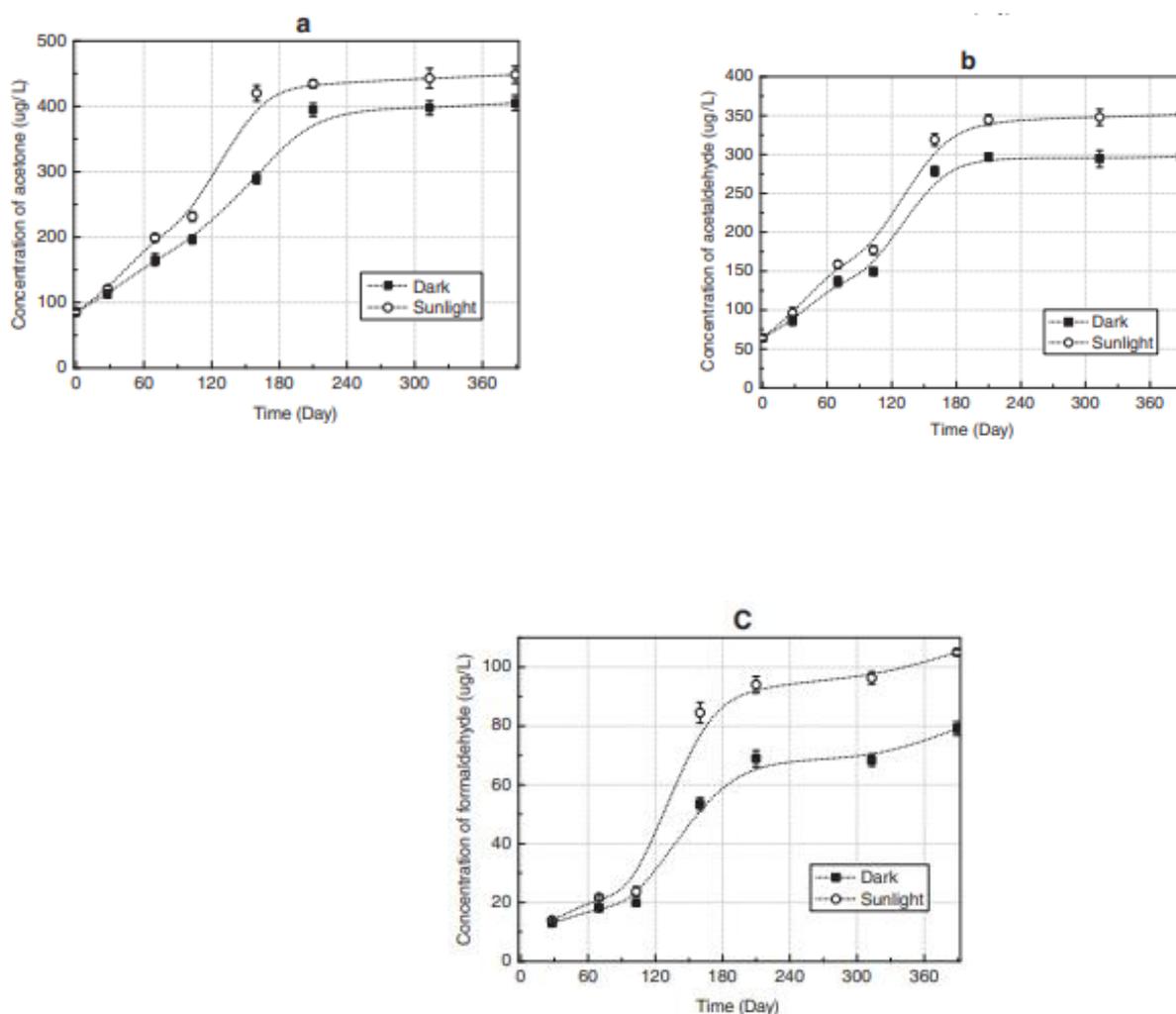
La concentration d'acétone dans l'eau embouteillée en PET était d'environ  $86 \pm 4$   $\mu\text{g/L}$  après une journée de remplissage. La concentration a augmenté progressivement pendant la période de stockage (figure III.5(a)).

Deux phases ont été distinguées sur la courbe montrant la concentration de l'acétone en fonction du temps de stockage ; une augmentation constante pendant les 210 premiers jours, puis une phase de saturation a été observée sur la courbe de la migration de l'acétone pendant la durée de stockage. La concentration d'acétone dans l'eau a atteint  $395 \pm 10$   $\mu\text{g/L}$  dans les échantillons stockés dans les conditions de laboratoire et à  $434 \pm 6$   $\mu\text{g/L}$  dans les échantillons

exposées à la lumière solaire, dont il a été constaté que la concentration d'acétone pour les échantillons exposés au soleil est plus élevée de 10 % par rapport à ceux stockés dans le laboratoire.

D'autre part, il a été trouvé que l'évolution de la concentration d'acétaldéhyde en fonction du temps a également présenté la même tendance qui a été trouvée pour la migration de l'acétone. En effet, la figure III.5(b) montre une augmentation significative de la concentration d'acétaldéhyde pendant les 210 premiers jours, puis un état d'équilibre (niveau de saturation) a été noté pendant le reste de l'expérience. La concentration d'acétaldéhyde dans les échantillons exposés au soleil a été plus élevée plus de 16 % par rapport à ceux stockés au laboratoire.

Pour le troisième composé, le formaldéhyde (figure III.5(c)), il a été noté que l'évolution de sa concentration dans l'eau embouteillée en PET a été identique que celle des autres composés carbonyles (acétone et acétaldéhyde), dont une augmentation significative a été mesurée pendant les premiers 210 jours, puis une phase de stabilisation a été observée. La concentration du formaldéhyde dans les échantillons exposés au soleil a été plus élevée plus de 36 % par rapport à ceux stockés au laboratoire.

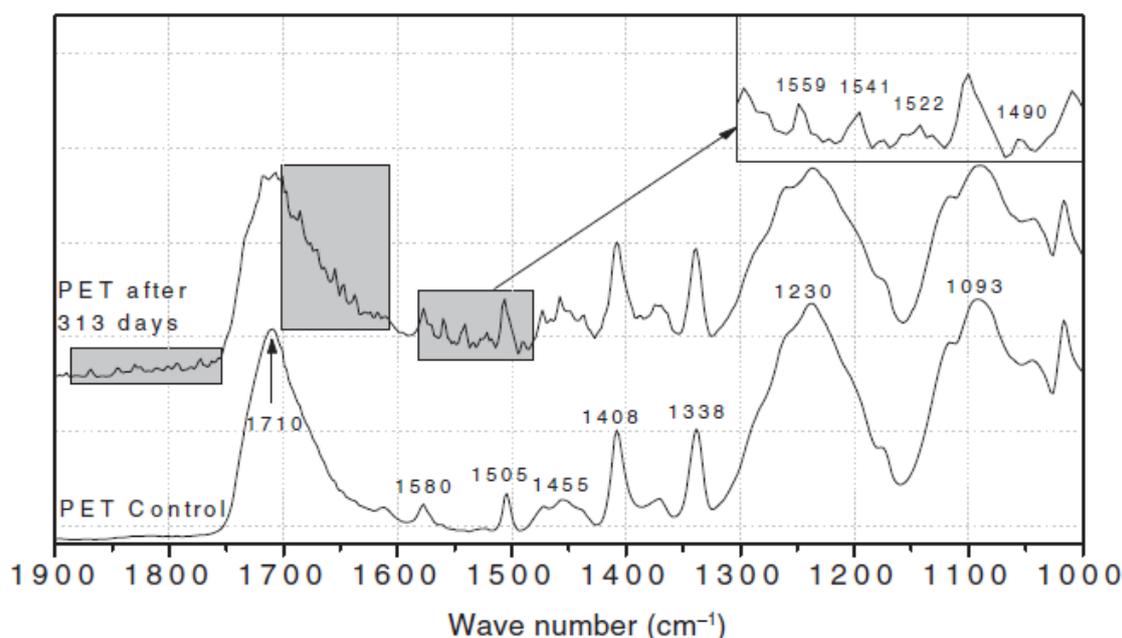


**Figure III.5 :** Concentration (a) d'acétone, (b) d'acétaldéhyde et (c) de formaldéhyde mesurée dans les bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement de l'eau de source naturelle pendant la durée de stockage en laboratoire (à l'obscurité) et à l'extérieur sous la lumière du soleil (**Abboudi et al., 2016**).

Le spectre IRTF donné par la figure III.6 caractérise les bouteilles en PET après 313 jours de stockage et mis en évidence l'apparition de nouveaux pics qui ont été observés à  $1880-1750\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700-1610\text{ cm}^{-1}$  et  $1580-1480\text{ cm}^{-1}$  attribués aux groupes carboxyles terminaux, groupe alcènes et d'autres reliés à des réactions d'oxydation (**Fechine et al., 2004**). La région comprise entre  $1780$  et  $1665\text{ cm}^{-1}$  a été assignée à la bande carboxyle, où la bande principale est apparue à  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Les petits pics qui l'entourent pourraient aussi être attribué à la bande carboxyle, mais le décalage est dû à la fois à l'oxydation et également à la

formation d'une substitution possible sur le cycle aromatique le plus proche (Steckenreiter et al., 1997; Fehine et al., 2004; Silverstein et al., 2014).

Les pics à  $1655\text{ cm}^{-1}$  et  $1648\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à l'étirement de la liaison des alcènes  $\text{C}=\text{CH}_2$  et la bande située à  $1490\text{ cm}^{-1}$  est également assignée à la déformation des  $\text{CH}_2$ . Les auteurs de cet article ont considéré l'apparition de ces pics comme confirmation de l'hypothèse de dégradation photo-oxydative du PET (scission de chaînes et formation de groupes alcènes) (Fehine et al., 2004).



**Figure III.6** : Spectre IRTF des échantillons de bouteilles en PET a-échantillons stockés (à l'obscurité) b- échantillons exposés en plein soleil pendant une période de 313 jours (Steckenreiter et al., 1997; Fehine et al., 2004; Silverstein et al., 2014 ; Abboudi et al., 2016).

En se basant sur les résultats obtenus dans cette étude qui a été conduite par Maher Abboudi, il a été confirmé que les conditions de stockage des bouteilles en PET (exposition solaire, changement de température, durée de l'exposition) ont augmenté la concentration des migrants potentiels (composés carbonylés) vers l'eau. Il a été également constaté qu'après 210 jours de stockage dans les conditions réelles d'exposition pendant un an, la concentration des composés carbonylés a atteint un niveau de saturation. De plus, les résultats de l'IRTF ont approuvé que l'exposition solaire des bouteilles en PET provoque leur photo-dégradation.

De leur côté (Szilvia et al., 2013) ont contribué à l'étude de la migration des phtalates depuis les bouteilles en PET vers l'eau. Les eaux embouteillées ont été stockées à  $22\text{ °C}$ .

L'eau minérale a été embouteillée en 0.5 L, 1.5 L et 2 L, dont les bouteilles commercialisées en PET utilisées sont de trois marques différentes. Les résultats obtenus montrent l'existence de six types de phtalates, qui sont : phtalate de diisobutyle, phtalate de di-n-butyle, phtalate de benzyle et de butyle et phtalate de bis (2-éthylhexyle) (DEHP). Ces derniers se présentent avec les valeurs suivantes respectivement :  $<3.0 \mu\text{g L}^{-1}$ - $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $<6.6 \mu\text{g L}^{-1}$  -  $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $<6.0 \mu\text{g L}^{-1}$  -  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  et  $<16.0 \mu\text{g L}^{-1}$ - $1.7 \mu\text{g L}^{-1}$ . Il a été constaté que ces valeurs augmentent avec le temps du stockage des eaux embouteillées (après 44 jours et les concentrations des phtalates ont été plus élevées après 1200 jours). De plus, il a été remarqué que le DEHP a été le plus présent dans l'eau par rapport les autres phtalates. Il a été également constaté que l'eau minérale embouteillée en 0.5 L a révélé la concentration de phtalate la plus élevée par rapport les bouteilles de 1.5 L et 2 L.

(**Balafas et al., 1999**) ont aussi accentué leurs travaux sur la quantité des phtalates dans les emballages alimentaires en Australie et ils ont trouvé du dibutylphtalate (DBP), diéthylhexylphtalate (DEHP), dioctylphtalate (DOP), phtalates total et du diéthylhexyladipate (DEHA) avec 30, 103, 5, 138 et 5  $\text{mg.kg}^{-1}$  respectivement dans les bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement de l'eau potable.

Beaucoup d'autres chercheurs ont fourni des études sur la migration des composés carbonylés depuis les bouteilles en PET vers l'eau, à savoir les études qui ont été conduites par (**Holland et Hay, 2002; Dzieciol et Trzeszczyński, 1998; Villain et al., 1994**) dont ils ont montré que la présence du formaldéhyde et d'acétaldéhyde dans les emballages en PET est due d'abord aux réactions d'oxydation et d'hydrolyse qui peuvent se produire lors de la polymérisation du PET. De même, ils ont trouvé que la transformation des granulés pet en préforme et ensuite en bouteille, provoque des réactions de dégradation amplifiées par l'action de la température, de l'oxygène de l'air et de l'humidité. Dans ce même contexte, un groupe de chercheurs (**Mutsuga et al., 2006; Nijssen et al., 1996; Ozlem, 2008**) ont conclu que la migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde est affectée par la concentration des aldéhydes dans le matériau polymère, la température et le temps de stockage, l'exposition au soleil.

De leur côté (**Nawrocki, 2002**) ont observé une augmentation du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone dans les eaux gazeuses embouteillées, exposées à la lumière solaire pendant 4 jours à 30 °C. En revanche, d'autres auteurs (**Wegelin, 2001**) ont observés la

même concentration du formaldéhyde dans les eaux minérales embouteillées non exposées à la lumière solaire que dans les échantillons exposés pendant 126 jours à la lumière solaire.

À partir des différents travaux de recherche traitant la migration des substances vers l'eau embouteillée en PET, on peut conclure que :

1- Les principaux facteurs d'influence sur la migration des substances (phtalates, composés carbonylés) de bouteilles en PET vers l'eau sont le temps de stockage, la température, l'exposition solaire, la nature des additifs ajoutés lors de la mise en forme des bouteilles et/ou lors de la polymérisation du polymère.

2- Les différentes marques des bouteilles en PET présentent des résultats différents ce qui signifie qu'il y a un manque d'information en ce qui concerne la qualité de la matière première, les procédés de mise en forme des bouteilles, le processus d'embouteillage de l'eau,....

# **Conclusion Générale et Perspectives**

### Conclusion Générale et perspectives

La question de la migration des constituants des bouteilles en PET vers l'eau a été abordée dans ce présent travail, en étudiant les interactions PET- eau minérale ou gazeuse en mettant l'accent sur les conditions de stockage. En réalité, l'objectif de ce mémoire était de souligner la qualité de l'eau embouteillée en PET et commercialisée en Algérie en tenant en compte la matière première utilisée dans la mise en forme des bouteilles en PET, et leurs conditions de stockage (effet de l'exposition solaire, le temps de stockage, la température), alors que la crise sanitaire (Covid 19) a empêché l'avancement de notre travail de recherche. Et par conséquent, notre travail repose uniquement sur les travaux de recherches menés sur la migration des substances des emballages (bouteilles) en PET vers l'aliment (eau).

Les résultats des travaux de recherche traités dans ce présent travail, montrent que :

- La température influence fortement la migration de composés carbonylés vers l'eau.
- La lumière solaire influence la migration et/ou la génération des composés carbonylés.
- La durée de stockage des bouteilles en PET influence la qualité des eaux conditionnées dedans.
- La concentration des composés carbonylés est dépend de conditions de stockage et de température.
- Les composés carbonylés sont des produits de dégradation thermique, oxydative ou photo-dégradation des bouteilles en PET.
- Dans une étude ultérieure, et à partir les conclusions et des résultats dégagés de ce travail, nous avons formulé les perspectives suivantes :
- Faire une étude analytique sur les différentes marques des eaux embouteillées en PET et commercialisées en Algérie.
- Faire une caractérisation de la microstructure des bouteilles en PET commercialisées en Algérie.
- Etudier les différentes conditions de stockage des bouteilles en PET commercialisées en Algérie.

## Références Bibliographiques

**Abboudi, Maher, Adnan Odeh, and Khaled Aljoumaa.** "Carbonyl compound leaching from polyethylene terephthalate into bottled water under sunlight exposure." *Toxicological & Environmental Chemistry* 98.2 (2016): 167-178.

**Agassant, Jean-François.** *La mise en forme des matières plastiques* (1996).

**Al Rayes, Loyal.** *Étude des interactions PET-Eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires.* Diss (2013).

**Asano, Tsutomu.** "Crystallization of oriented amorphous poly (ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness." *Polymer* 40.23 (1999): 6475-6484.

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

**Avrami, Melvin.** "Kinetics of phase change. I General theory." *The Journal of chemical physics* 7.12 (1939): 1103-1112.

**Avrami, Melvin.** "Kinetics of phase change. II transformation- time relations for random distribution of nuclei." *The Journal of chemical physics* 8.2 (1940): 212-224.

**Avrami, Melvin.** "Kinetics of phase change. III: Granulation, phase change and microstructure." *Journal of chemical physics* 9 (1941): 177-184.

**Bach, 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 migrats.* Diss (2011).

**Begley, Timothy H., and Henry C.Hollifield.** "Liquid chromatographic determination of residual reactants and reaction by-products in polyethylene terephthalate." *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 72.3 (1989): 468-470.

**Balafas, D., K. J. Shaw, and F. B. Whitfield.** "Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials." *Food chemistry* 65.3 (1999): 279-287.

**Bellare, A., R. E. Cohen, and A. S. Argon.** "Development of texture in poly (ethylene terephthalate) by plane-strain compression." *Polymer* 34.7 (1993): 1393-1403.

**Benayache, Hichem ; Ghellaf, Fatih.** "Caractérisation du poly (éthylène téréphtalate) (PET) recyclé utilisé par l'entreprise RET PLAST pour la fabrication des fibres". Diss (2016).

**Besnoin, J.-M., and K. Y. Choi.** "Identification and characterization of reaction byproducts in the polymerization of polyethylene terephthalate." *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* 29.1 (1989): 55-81.

**Cakmak, M. U. K. E. R. R. E. M., James L. White, and Joseph E. Spruiell.** "Structural characterization of crystallinity and crystalline orientation in simultaneously biaxially stretched and annealed polyethylene terephthalate films." *Journal of polymer engineering* 6.1-4 (1986): 291-312.

**Calleja, FJ Baltá, C. Santa Cruz, and T. Asano.** "Physical transitions and crystallization phenomena in poly (ethylene terephthalate) studied by microhardness." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 31.5 (1993): 557-565.

**Campanelli, John R., M. R. Kamal, and D. G. Cooper.** "A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures". *Journal of Applied Polymer Science* 48.3 (1993): 443-451.

**Carette L., and Defosse R.** *Techniques de l'ingénieur* A.3232 (1989).

**Carlsson, D. J; Wiles. D. M.** "Degradation." *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering* 4 (1985): 630-697.

**Castle, L., Mayo, A., Crews, C. et Gilbert, J.** Migration of poly(ethylene terephthalate) (PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and into bottled beverages. *Journal of Food Protection* 52.5(1989) : 337-342.

**Chang, H., J. M. Schultz, and R. M. Gohil.** "Morphology of biaxially stretched poly (ethylene terephthalate) films." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 32.1 (1993): 99-123.

**Chen, Jong- Wu, and Leo- Wang Chen.** "The kinetics of diethylene glycol formation from bis- hydroxyethyl terephthalate with antimony catalyst in the preparation of PET." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 37.12 (1999): 1797-1803.

**Chevalier, Luc, Yann Marco, and Gilles Regnier.** "Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET." *Mécanique & industries* 2.3 (2001): 229-248.

**Cho, J.S., Youk, J.H., Ko, D.I., Yoo, D.I., Ha, W.S.** "Monte Carlo simulation on the formation of cyclic oligomer by ester interchange reaction in poly (ethylene terephthalate)." *POLYMER-KOREA* 22.1 (1998): 99-105.

**C. Oudet.** Polymères: Structure et propriétés: Introduction, Editor MASSON, (1993).  
**Daubeny, R. de P., Charles William Bunn, and C. J. Brown.** "The crystal structure of polyethylene terephthalate." *Proceedings of the royal society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 226.1167 (1954): 531-542.

**Day, M., and D. M. Wiles.** "Photochemical degradation of poly (ethylene terephthalate). II. Effect of wavelength and environment on the decomposition process." *Journal of Applied Polymer Science* 16.1 (1972): 191-202.

**Dzieciol, M., Trzeczynski, J.** "Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly(ethylene terephthalate)." *Journal of Applied Polymer Science* 69.12 (1998): 2377-2381.

**Emma Bradley, and L. Coulier.** "An investigation into the reaction and breakdown products from starting substances used to produce food contact plastics." Central Science Laboratory (Great Britain) CSL (2007).

**Endrizzi A, Karbowski T, Debeaufort F, Chassagne D, Chagnon MC, Voilley A.** "Transferts de matière au travers des emballages au contact de produits alimentaires." *Ind. Agro. Agri* (2009): 11-16.

**Ershad Langroudi, Amir.** *Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse.* Diss. Lyon, INSA (1999).

**Ewender, J., Franz, R., Mauer, A. et Welle, F.** "Determination of the migration of acetaldehyde from PET bottles into non-carbonated and carbonated mineral water." *Deutsche Lebensmittelrundschau* 99.6 (2003): 215-221.

**Faisant De Champchesnel, Jean-Baptiste.** *Etude et caractérisation structurale de films biétires de polyéthylène téréphtalate: analyse de l'étirage transversal.* Diss. Paris 6 (1994).

**Fechine G.J.M , White JR, Egerton TA, Christensen PA.** "Evaluation of poly(ethylene terephthalate) photostabilisation using FTIR spectrometry of evolved carbon dioxide." *Polymer Degradation and Stability* 94.2 (2009): 234-239.

**Fechine, G., Rabello, M., SoutoMaior, R., &Catalani, L.** "Surface characterization of photodegraded poly(ethyleneterephthalate) ". The effect of ultraviolet absorbers. *Polymer*, 45(7) (2004): 2303-2308.

**Feigenbaum, A., and E. Barthélémy.** "Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphthalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson." *Rapport AFSSA* (2006).

**Feigenbaum, A., Riquet, A.-M., Ducruet, V. et Scholler, D.**"Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach." *Journal of chemical education* 70.11 (1993): 883.

**Feigenbaum, A.** "Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives." *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2eme édition, BUREAU G. et MULTON JL, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris* (1998): 71-103.

**Feron, V.J., Jetton, J., De Kruijf, N., Van Den Berg, F.** "Polyethylene terephthalate bottles (PRBs): A health and safety assessment." *Food Additives & Contaminants* 11.5 (1994): 571-594.

**F. SALHI et M. SALHI.**« Etude et optimisation de quelque paramètre de valorisation des bouteilles en polyéthylène téréphthalate (PET) en fibres polyester », Mémoire de Master, Diss (2012).

**Franz, Roland, and Frank Welle.** "Investigation of non-intentionally added substances (NIAS) in PET bottles and closures." *Poster Presentation at the 4th International Symposium on Food Packaging, 19e21 November, Prague, Czech Republic* (2008).

**Franz, R.** "Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers." *Food Additives & Contaminants* 19.S1 (2002): 93-110.

**Gorlier, Eric, Jean-Marc Haudin, and Noëlle Billon.** "Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading." *Polymer* 42.23 (2001): 9541-9549.

**Göschel, Ulrich.** "Two-dimensional small-angle X-ray scattering studies on oriented poly (ethylene terephthalate) films." *Polymer* 36.6 (1995): 1157-1165.

- G'sell, Christian.** "Introduction à la mécanique des polymères." (1994).
- Gouisse, Linda.** *Etude de l'effet des paramètres de transformation et des extenseurs de chaînes sur les propriétés du poly (éthylène téréphtalate)(PET) recyclé.* Diss (2018).
- Grob, K., Biedermann, M., Scherbaum, G., Roth, M. et Rieger, K.** "Food contamination with organic materials in perspective: packaging materials as the largest and least controlled source? A view focusing on the European situation." *Critical reviews in food science and nutrition* 46.7 (2006): 529-535.
- Hafsia, Khaoula Ben.** *Identification des micro-mécanismes de déformation du PET amorphe et semi-cristallin in situ au cours d'un essai mécanique.* Diss. Université de Lorraine (2016).
- Hamdani, M., and A. Feigenbaum.** "Migration from plasticized poly (vinyl chloride) into fatty media: importance of simulant selectivity for the choice of volatile fatty simulants." *Food Additives & Contaminants* 13.6 (1996): 717-729.
- Harrison, A.G., Taylor, M.J., Scrivens, J.H. et Yates, H.** "Analysis of cyclic oligomers of poly (ethylene terephthalate) by liquid chromatography/mass spectrometry." *Polymer* 38.10 (1997): 2549-2555
- Hartley, F. D., F. W. Lord, and L. B. Morgan.** "Crystallization phenomena in polymers-Effect of melt conditions and the temperature of crystallization on the course of the crystallization in polyethylene terephthalate." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 247.921 (1954): 23-34.
- Haudin, J. M., and B. Monasse.** "Cristallisation des polymères." *M. Rinaudo (éditeur), Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires* 10 (1996): 229-283.
- Hedenqvist, M., and U. W. Gedde.** "Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers." *Progress in Polymer Science* 21.2 (1996): 299-333.
- Holland, B. J., and J. N. Hay.** "The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy." *Polymer* 43.6 (2002): 1835-1847.
- Jen, Zo-Chun.** "Manufacturing method of copolyester for low acetaldehyde content of PET bottles." U.S. Patent No. 6,489,434. 3 Dec (2002).
- J. M .Pastor, A. Gonzalez et J. A. De Seja.** « Characterization of the isothermal crystallization of PET by microhardness measurements ». *Journal of Applied Polymer Science* 38 (1989): 2283-2288.

**Keller, Andrew, G. R. Lester, and L. B. Morgan.** "Crystallization phenomena in polymers- Preliminary investigation of the crystallization characteristics of polyethylene terephthalate." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 247.921 (1954): 1-12.

**Keresztes, S., Tatár, E., Mihucz, V.G., Virág, I., Majdik, C. et Záray, G.** "Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water." *Science of the Total Environment* 407.16 (2009): 4731-4735.

**Kint, Darwin P. R., and Sebastián Muñoz- Guerra.** "Modification of the thermal properties and crystallization behaviour of poly (ethylene terephthalate) by copolymerization." *Polymer international* 52.3 (2003): 321-336

**K. M. Gupte, H. Motzet J. M. Schltz, 1983** « Microstructure rearrangement during the heat-treatment of melt-drawn poly (ethylene terephthalate) fibers ». *Journal of Polymer Science: Polymer physics edition* 21.10 (1983): 1927-1953.

**Kokkalas, Demetris E., Demetris N. Bikiaris, and George P. Karayannidis.** "Effect of the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the solid- state postpolycondensation of poly (ethylene terephthalate)." *Journal of applied polymer science* 55.5 (1995): 787-791.

**Konkol, Lidia.** "Contaminant levels in recycled PET plastic." *Environment* (2004).

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

**LADOUCE, L.** *Déformation non élastique homogène et hétérogène du PET amorphe et semi-cristallin.* Diss. Thèse de Doctorat, INSA de Lyon (1995).

**Lapersonne, P., D. I. Bower, and I. M. Ward.** "Molecular orientation and conformational changes due to uniaxial-planar deformation of Poly (ethylene terephthalate) films." *Polymer* 33.6 (1992): 1277-1283.

**Lapersonne, Philippe.** "Uniaxial-planar deformation of poly (ethylene terephthalate) films: 1. Characterization of the crystalline phase." *Polymer* 32.18 (1991): 3331-3339.

**Lau, Oi-Wah, and Siu-Kay Wong.** "Contamination in food from packaging material." *Journal of Chromatography A* 882.1-2 (2000): 255-270.

**Le Bourvellec, G., and J. Beautemps.** "Stretching of PET films under constant load. II. Structural analysis." *Journal of Applied Polymer Science* 39.2 (1990): 329-339.

**LeBourvellec, G., L. Monnerie, and J. P. Jarry.** "Amorphous orientation and induced crystallization in uniaxially stretched poly (ethylene terephthalate glycol)." *Polymer* 27.6 (1986): 856-860.

**L. Harvie, R. J. Oldman, R. C. Riekel.** *Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing*, *Polymer* 41 (2000):7803-7814.

**Leggett, C. H. G.**"Quantitative investigation of the photodegradation of polyethylene terephthalate film by friction force microscopy, contact-angle goniometry, and Xray photoelectron spectroscopy." *ASC Appl. Mater. Interfaces* 1.8(2009): 1688-1697.

**Le Guern, Cécile.** *Séparation de déchets de plastiques par voie physico-chimique (flottation-moussage) en vue de leur recyclage: applicabilité au mélange PVC/PET bouteilles*. Diss. 1997.

**Limm, W. etHollifield, H.C.** "Modelling of additive diffusion in polyolefins." *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment* 13.8 (1996): 949-967.

**Lorusso, S.** "Acetaldehyde migration from poly (ethyleneterephthalate) (PET) containers. GC determination and toxicological assessment." *Annali di Chimica* 75 (1985): 403-414.

**Mahendrasingam, A.** "Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly (ethylene terephthalate) during fast drawing." *Polymer* 41.21 (2000): 7803-7814.

**Mahendrasingam, A.** "Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallization in poly (ethylene terephthalate)." *Polymer* 41.3 (2000): 1217-1221.

**Marco, Yann, Luc Chevalier, and Mohend Chaouche.** "Cristallisation et orientation induites du PET sous sollicitations biaxiales." *Mécanique & Industries* 5.4 (2004): 497-505.

**MalineeChaisupakitsin, PitsamaiChairat-utai, and ChutimaJarusiripot.** "Degradation of polyethylene terephthalate bottles after long sunlight exposure." 41.2 (2019): 259-264.

**Marco, Yann.** *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la micro-structure d'un semi-cristallin: Application au cas du PET*. Diss. (2003).

**Medellin–Rodriguez, F. J.** "The triple melting behavior of poly (ethylene terephthalate): Molecular weight effects." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35.11 (1997): 1757-1774.

**Mohamed, R.** "Ftircharacterisation and strength performance of degradable additive incorporated polyethyleneterephthalate (PET) bouteille upon exposure to different environnement." 4 (2016).

**Mutsuga, M., Kawamura, Y., Sugita-Konishi, Y., Hara-Kudo, Y., Takatori, K. et Tanamoto, K.** "Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles." *Food additives and contaminants* 23.2 (2006): 212-218.

**Mutsuga, M., Tojima, T., Kawamura, Y. et Tanamoto, K.** Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials." *Food Additives and contaminants* 22.8 (2005): 783-789

**Nait-Ali, Kako Linda.** *Le PET recyclé en emballages alimentaires: approche expérimentale et modélisation.* Diss. 2008.

**Nawrocki, J., A. Dąbrowska, and A. Borcz.** "Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland." *Water Research* 36.19 (2002): 4893-4901.

**Nguyen, Thanh Loan.** *Approche multi-échelles dans les matériaux polymères: de la caractérisation nanométrique aux effets d'échelles.* Diss. Compiègne (2014).

**Nijssen, Ben, Ton Kamperman, and Jan Jetten.** "Acetaldehyde in mineral water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: odour threshold and quantification." *Packaging Technology and Science* 9.4 (1996): 175-185.

**Nishioka, Kazue, Atsuko Hirahara, and Etsuro Iwamoto.** "Determination of antimony in polyethylene terephthalate bottles by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microwave sample preparation." *県立広島女子大学生活科学部紀要* 8 (2002): 35-42.

**N. Torres, J.J. Robin, B. Boutevin, 2000.** « EurPolym », 36, 20-75.

**Ozawa, T.** "Kinetics of non-isothermal crystallization." *Polymer* 12.3 (1971): 150-158.

**Ozlem, K.E.** "Acetaldehyde migration from polyethylene terephthalate bottles into carbonated beverages in Turkiye." *International Journal of Food Science and Technology* 43 (2008): 333-338.

**Pawlak, Andrzej.** "Characterization of scrap poly (ethylene terephthalate)." *European Polymer Journal* 36.9 (2000): 1875-1884.

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

**Pepin, D., P. Y. Communal, and B. Dupire.** "Study of mineral water conditioning in terephthalate polyethylene [organoleptic quality, plastic bottle, degradation]." *Journal Francaisd'Hydrologie* (1983).

**Pople, J. A.** "The development of organized structures in polyethylene crystallized from a sheared melt, analyzed by WAXS and TEM." *Polymer* 40.10 (1999): 2769-2777.

**Quandalle, Grégoire.** *Étude et modélisation mécanique de la cristallisation induite par la déformation des polymères: caoutchouc naturel réticulé et PET.* Diss (2017).

**Rodriguez, F., C. Cohen, C. K. Ober and L. Archer.** Principles of polymer systems, CRC Press (2014).

**Rogers, C. E.** "Physics and chemistry of the organic solid state." *Vol. edited by D. Fox., MM Labes, A. Weissberger, Interscience, New York* (1965).

**Romao, Wanderson, Marcia AS Spinace, and M-A. De Paoli.** "Poly (ethylene Terephthalate), Pet: A Review On The Synthesis Processes, Degradation Mechanisms And Its Recycling [poli (tereftalato De Etileno), Pet: umaRevisãoSobreOsProcessos De íntese, Mecanismos De Egradação E SuaReciclagem]." *Polímeros* (2009).

**Rule, Mark, Yu Shi, and Xiaoyan Huang.** "Method to decrease the acetaldehyde content of melt-processed polyesters." U.S. Patent No. 6,274,212. 14 Aug (2001).

**Ruvolo-Filho, A., and G. M. De Carvalho.** "Correlation between crystallinity, sorption properties, and some infrared bands in the spectra of poly (ethylene terephthalate) films." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 35.2 (1996): 255-264.

**Salem, D. R.** "Microstructure development during constant-force drawing of poly (ethylene terephthalate) film." *Polymer* 39.26 (1998): 7067-7077.

**Salem, D. R.** "Development of crystalline order during hot-drawing of poly (ethylene terephthalate) film: influence of strain rate." *Polymer* 33.15 (1992): 3182-3188.

**Sammon, Christopher, Neil Everall, and Jack Yarwood.** "The diffusion of water into pet followed in- situ using FT- IR ATR." *Macromolecular Symposia*. Basel: Hüthig & Wepf Verlag 119.1 (1997).

**Scott, Gerald.** "Migration and loss of antioxidants from polyethylene." *Food Additives & Contaminants* 5.S1 (1988): 421-432.

**Severin, I., Riquet, A.M. et Chagnon, M.C., 2011.**Évaluation et gestion des risquesMatériaux d'emballage à contact alimentaire. Cahiers de Nutrition et de Diététique 46.2, 59- 66.

**Shen, Deyan.** "Conformational changes of amorphous poly (ethylene terephthalate) films during uniaxial stretching." *Die Makromolekulare Chemie* 192.2 (1991): 301-307.

**Silverstein, Michael S.** "PolyHIPEs:Recentadvances in emulsion-templatedporouspolymers." *Progress in Polymer Science* 39.1 (2014): 199-234.

**Simoneau, Catherine.** "Food contact materials." *Comprehensive analytical chemistry* 51 (2008): 733-773.

**Skjevrak, I., Brede, C., Steffensen, I.L., Mikalsen, A., Alexander, J., Fjeldal, P. et Herikstad, H.** "Non-targeted multi-component analytical surveillance of plastic food contact materials: Identification of substances not included in EU positive lists and their risk assessment." *Food additives and contaminants* 22.10 (2005): 1012-1022.

**Spiby, P. O. M. A.** "An infra-red study of conformational changes occurring during the drawing of PEMT, PET and PEMT/PET copolymer." *Polymer* 33.21 (1992): 4479-4485.

**Stachurski, Z. H.** "Yield strength and anelastic limit of amorphous ductile polymers." *Journal of materials science* 21.9 (1986): 3231-3236.

**Steckenreiter, T.** "Chemical modifications of PET induced by swiftheavy ions." *Nuclear Instruments and Methods in PhysicsResearch Section B:Beam Interactions withMaterials and Atoms* 131.14 (1997): 159-166.

**Stockfleth, J., L. Salamon, and G. Hinrichsen.** "On the deformation mechanisms of oriented PET and PP films under load." *Colloid and Polymer Science* 271.5 (1993): 423-435.

**Štokr, J., P. Sedláček, D. Doskočilová, B. Schneider and J. Šövy.** "Structure and molecular spectra of ethyl benzoate and diethyl terephthalate." Collection of Czechoslovak Chemical Communications **46.7** (1981): 1658-1674.

**Strandberg, C. et Albertsson, A.** "Advances in Polymer Science." Springer, H., Germany (ed) 117-157.

**SzilviaKeresztes, EnikőTatár a , ZsuzsannaCzégény b , Gyula Záray a , Victor G. Mihucz.** " Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water." (2013): 551-558.

**Tehrany, E. A., and S. Desobry.** "Partition coefficients in food/packaging systems: a review." *Food Additives and Contaminants* 21.12 (2004): 1186-1202.

**Titomanlio, G., V. Speranza, and V. Brucato.** "On the simulation of thermoplastic injection moulding process: II Relevance of interaction between flow and crystallization." *International Polymer Processing* 12.1 (1997): 45-53.

**VERDU, Jacques.** "Plastiques. Vieillesse physique." *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites* 1.A3150 (1990): 1-17.

**Vigier, G.** "Amorphous phase evolution during crystallization of poly (ethylene-terephthalate)." *Colloid and Polymer Science* 270.12 (1992): 1182-1187.

**Vigny, M., J.-F. Tassin, A. Gibaud, G. Lorentz.** *Study of the molecular structure of PET films obtained by an inverse stretching process. Part 1: constant speed drawing of amorphous films*, *J. Polymer Engineering and Science*, 37.11 (1997): 1785-1794.

**Villain, Franck, Jean Coudane, and Michel Vert.** "Thermal degradation of poly (ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products." *Polymer degradation and stability* 43.3 (1994): 431-440.

**Villain, Franck, Jean Coudane, and Michel Vert.** "Thermal degradation of polyethylene terephthalate: study of polymer stabilization." *Polymer degradation and stability* 49.3 (1995): 393.

**Wegelin, M., Canonica, S., Alder, C., Marazuela, D., Suter, M. J., Bucheli, T. D., Larroque, M.** "Does sunlight change the material and content of polyethyleneterephthalate (PET) bottles." *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 50.3 (2001): 125-135.

**Welsh, G. E., D. J. Blundell, and A. H. Windle.** "A transient liquid crystalline phase as a precursor for crystallization in random co-polyester fibers." *Macromolecules* 31.21 (1998): 7562-7565.

**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 (2008): 551-556.

**Yannas, I. V., and R. R. Luise.** "The Strophon Theory of Deformation of Glassy Amorphous Polymers: Application to Small Deformations.(Retroactive Coverage)." *Marcel Dekker, Inc., The Strength and Stiffness of Polymers*, (1983): 255-292.

**Zaki, Oussama.** *Contribution à l'étude et la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène*. Diss (2008).

**Zimmerman, Heinz, and Nguyen Thac Kim.** "Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate)." *Polymer Engineering & Science* 20.10 (1980): 680-683.

**Zweifel, Hans.** "Handbook of Plastic Additives." (2001).

## Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la migration des constituants des bouteilles en PET vers le produit alimentaire (eau minérale et eau gazeuse), en se focalisant sur l'effet de l'exposition solaire et les conditions de stockage de l'eau embouteillées en PET. Une revue bibliographique sur le PET (sa synthèse, cristallisation, mise en forme des bouteilles, vieillissement,...) et les migrants potentiels de bouteilles en PET vers l'eau ont été détaillées. De plus, de nombreuses études (travaux de recherches) soulignant les effets de conditions de stockage des eaux embouteillées en PET ont été analysés.

**Mots clés :** Emballage en PET, exposition solaire, migration, microstructure, bouteilles d'eau.

## Abstract

The main objective of this work is to study the migration of substances from PET bottles to the food product (water) by focusing on the sunlight exposure effect and storage conditions of PET bottled water. A literature review about PET and potential migrants from PET into water have been reported. Additionally, many research works dealt with the effect of the storage condition of PET bottled water were analyzed.

**Keywords :** PET packaging, sunlight exposure, migration, microstructure, water bottles.