

*République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

Université Abderrahmane Mira

Faculté des Sciences de la Nature et de la VIE

Département des Sciences Alimentaires

Spécialité Conservation des aliments et
emballage



Mémoire fin de cycle

Etude de l'effet du vieillissement accéléré sur les propriétés
physico-chimiques d'une eau emballée avec du polyéthylène
téréphtalate au sein de l'entreprise Cevital

Réalisé par :

NACEUR Dalia

HAKEM Mouna

Soutenu le 25/06/2023, devant le jury composé de :

Dr. BOUCHACHI Née MESKI Samira	MCA	Présidente
Dr. BOUDJOUAN Farés	MCA	Promoteur
Dr. IHAMOUCHEM Née BENMERAD Chadia	MCA	Examinatrice
Dr. KRIM Salem (Ingénieur développement packaging Cevital)		Co-promoteur

Année universitaire 2022-2023

Remerciement

Nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné le courage et la patience afin de réaliser ce travail.

Nous avons l'honneur et le plaisir d'adresser nos sincères remerciements à :

A Monsieur HADJAL Samir directeur de recherche et développement Cevital de nous avoir donné l'opportunité réaliser notre stage.

A Monsieur KERIM Salem ingénieur de packaging Cevital pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.

A notre encadrant Monsieur BOUDJOUAN Farés d'avoir accepté de nous diriger dans l'élaboration de ce modeste travail, son soutien, ses valeureux conseils et ses orientations qui ont beaucoup enrichi notre travail.

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 très chers parents : Abd Ellaziz et Hassina qui sont la lumière de ma vie, qui ont toujours été là pour moi, et qui ont tant fait pour moi et auxquels je ne rendrai jamais assez.

Mes frères : Sami, Amer et Saleh qui m'ont vraiment soutenu durant toutes mes études.

Mes chères sœurs : Meriem et Yasmina.

Mes cousins et cousines.

Mes tantes et oncles.

Tous mes amis.

Sans oublier mon binôme Dalia pour son soutien, sa patience tout au long de ce travail.

Tous ceux qui m'aiment.

Et à toute la promotion 2023 de Conservation des aliments et emballage, à qui je souhaite une bonne réussite.

Mouna

Dédicace

Je tiens à dédier ce travail

A mes aimables parents qui m'ont toujours soutenu dans mon parcours scolaire,

A moi-même et mon binôme HAKEM Mouna,

A la génération future,

Et surtout à CHEBAB Lynda à qui je souhaite un bon rétablissement.

Dalia

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Introduction 1

Chapitre I : Généralité sur le lieu de stage et le produit alimentaire emballé

Présentation du lieu de stage..... 2

1.1 Historique..... 2

1.2 Localisation géographique 2

1.3 Unités de Cevital agro-alimentaire 2

2. Généralités sur l'eau minérale..... 2

2.1 Définition..... 3

2.2 Composition chimique..... 3

2.3 . Propriétés physico-chimiques 4

3. Conditionnement de l'eau minérale..... 4

3.1 Synthèse du PET 4

3.2 Mise en forme de la bouteille en PET 5

3.3 Propriétés du PET 6

4. Interaction contenu-contenant (Eau/PET)..... 7

4.1 Adsorption 8

4.2 Migration 8

4.3 Facteurs influençant la migration 8

4.4. Potentiels migrants des bouteilles en PET 9

4.5 Types de dégradations du PET 12

Chapitre II : Matériel et méthodes

1. Vieillissement accéléré de la bouteille de Lalla Khedidja 13

1.1. Chambre de vieillissement accéléré (photo-oxydation)..... 13

1.2. Vieillissement à l'étuve (thermo-oxydation)..... 13

2. pH mitrée et conductimétrie 14

3. Dosages des composés minéraux :..... 15

4. Spectroscopie FTIR / IRTF..... 20

5. Analyses statistique..... 20

Chapitre III : Résultats et discussion

1) Résultats des analyses physico-chimiques..... 21

2) Analyse statistique : analyse aux composants principales (ACP) 27

3) Interprétation des résultats de l'analyse IRTF : 28

Conclusion : 37

Liste des références bibliographiques

Annexe I

Annexe II

Liste des abréviations

- °C : Degré Celsius.
- °F : Degré français.
- **ACP** : Analyse des composantes principales
- **AT** : acide téréphtalique.
- **BST** : Température de la plaque noire
- **CHT** : Température de la chambre de vieillissement
- **DMT** : téréphtalique de diméthyle.
- **DSC** : Calorimétrie à balayage différence.
- **EDTA** : Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique.
- **EU** : L'Union européenne.
- **GPa** : giga pascal
- **HCl** : Acide chlorhydrique.
- **HPLC** : Chromatographie en phase liquide à haute pression
- **ICP-MS** : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

- **IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- **ISO** : International standardisation Organisation.
- **NAOH** : Hydroxyde de sodium.
- **NET** : Noir Erychrome T.
- **NIAS** : Substances non ajoutées intentionnellement.
- **PEHD** : Polyéthylène haute densité.
- **PET** : Polyéthylène téréphtalate.
- **pH** : Potentiel hydrogène.
- **PP** : Polypropylène.
- **ppm** : partie par million
- **PVC** : Polychlorure de vinyle.
- **Sb₂O₃** : Trioxyde d'antimoine
- **TA** : Titre Alcalimétrique Simple.
- **TAC** : Titre Alcalimétrique Complète.

- **T_f** : Température de fusion.
- **T_g** : Transition vitreuse.
- **TH** : Titre Hydrotimétrique.
- **TH Ca** : Titre calcique.
- **TH Mg** : Titre magnésienne.
- **UV** : Ultraviolet.

Liste des figures

Figure 1. Structure du PET.....	4
Figure 2. Réaction de polycondensation du PET.....	5
Figure 3. Facteurs influençant sur la migration.....	9
Figure 4. Evolution du Sb des bouteilles minérales stockées à 40 et 60°C pendant 220 jours.....	10
Figure 5. Concentration du Sb total et Sb (V) dans les trois échantillons de bouteilles d'eaux minérales en trois couleurs différentes	11
Figure 6. Histogramme de pH et conductivité du vieillissement photo-oxydatif	22
Figure 7. Histogramme de pH et conductivité du vieillissement thermo-oxydatif	22
Figure 8. Histogramme des teneurs en Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺ , bicarbonate et résidus secs du vieillissement photo-oxydatif.....	23
Figure 9. Histogramme des teneurs en Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺ , bicarbonate et résidus secs du vieillissement thermo-oxydatif.....	24
Figure 10. Histogramme comparatif des teneurs en TH, TAC et chlorure du vieillissement photo-oxydatif .	26
Figure 11. Histogramme comparatif des teneurs en TH, TAC du vieillissement thermo-oxydatif.....	26
Figure 12. Cycle de corrélation	27
Figure 13. Histogramme des valeurs propres et accumulées	28
Figure 14. Spectre IR du film de bouteille Lalla Khedidja avant vieillissement	29
Figure 15. Spectres Ir des films des échantillons de vieillissement photo-oxydatif	30
Figure 16. Superposition des spectres IR de E0 et E4	31
Figure 17. Spectres des films d'échantillons de l'étuve thermo-oxydative	32
Figure 18. Spectres IR des échantillons d'eaux du vieillissement photo-oxydatif.....	33
Figure 19. Spectres d'eaux du vieillissement thermo-oxydatif.....	34
Figure 20. Etape d'étirage, pré-soufflage et soufflage (L. Chevalier et al) (annexe II)	

Liste des tableaux

Tableau I. Produit commercialisés de Cevital agro-alimentaire (annexe I)	
Tableau II. Classification chimique des eaux minérales embouteillées.....	3
Tableau III. Propriétés mécanique du PET (R. Nistico)	7
Tableau IV. Programme de la durée d'exposition du produit.....	13
Tableau V. Conditions de la chambre du vieillissement accéléré.....	13
Tableau VI. Programme d'exposition des échantillons de l'étuve	14
Tableau VII. Valeurs obtenues par les analyses physico-chimiques des différents échantillons de vieillissement photo-oxydatif.....	21

Tableau VIII. Valeurs obtenues par les analyses physico-chimiques des différents échantillons de vieillissement thermo-oxydatif.....	21
Tableau IX. Classification des eaux minérales en Algérie en fonction des résidus secs (A. Hazzab, 2010).	25
Tableau X. Valeurs propres.....	27
Tableau XI. Bandes du films PET EO et leurs attributions.....	29
Tableau XII. Affectation des bandes présentes dans les spectres de l'eau.....	32

Introduction

De nos jours, les individus consomment plus de l'eau minéral en bouteille que de l'eau du robinet grâce à sa richesse en minéraux et oligo-éléments qui sont importants pour l'organisme mais aussi assurent des qualités organoleptiques meilleures (M. Chaisupakitsin et al., 2019)

Le contenant de cette eau est fabriqué exclusivement du polyéthylène téréphtalate en raison de ses différentes propriétés. Cependant, il est le sujet de recherche de nombreux chercheurs concernant le risque qu'il peut porter à la santé du consommateur (M. Chaisupakitsin et al., 2019).

L'emballage sert à protéger les aliments des agressions extérieures. Cependant, des phénomènes qui peuvent dégrader les propriétés mécaniques ou modifier la composition chimique du produit consommé peuvent se produire, ceci peut entraîner à son tour des effets toxiques (A. Alarcon et al., 2007).

Quels effets peut avoir le vieillissement sur les propriétés physico-chimiques d'une eau minérale emballée avec du polyéthylène téréphtalate ? et sur les migrations contenu-contenant ?

Ce mémoire regroupe trois chapitres :

- Chapitre I : qui porte sur les généralités concernant le lieu de stage, le produit alimentaire emballé choisi pour cette étude et le phénomène de migration contenu-contenant.
- Chapitre II : souligne les différents aspects liés au matériel et méthodes utilisées dans la conduite des expérimentations.
- Chapitre III : est réservé à la présentation et à la discussion des résultats puis se termine avec une conclusion générale.

Chapitre I : Généralité sur le lieu de stage et le produit alimentaire emballé

Présentation du lieu de stage

1.1 Historique

L'entreprise SPA cevital est une industrie agroalimentaire d'une grande distribution. Créé en 1998 à Bejaia par son fondateur Issad Rebrab en étant le premier complexe privé agroalimentaire sur tout le territoire algérien.

Cette industrie a réussi à être élu comme le leader du marché algérien grâce à la bonne qualité et la conformité de ses produits.

1.2 Localisation géographique

Le complexe Cevital est repéré à l'arrière port de Bejaia, à 3km Sud-Ouest de la ville. Sa situation géographique lui attribue beaucoup d'avantages sur le plan économique.

1.3 Unités de Cevital agro-alimentaire

Cevital propose une large gamme de produits conformement à la norme ISO22000 et regroupe plusieurs unités de production au niveau de Bejaia ville, El-Kseur et Tizi Ouzou :

- Deux raffineries de sucre.
- Une unité de sucre liquide.
- Une unité osmose.
- Une margarinerie.
- Une unité d'inter-estérification.
- Raffinerie d'huile (trois lignes de raffinage).
- Une unité de conditionnement d'eau minérale (Tizi Ouzou).
- Une unité de fabrication et de conditionnement de boissons rafraîchissantes.
- Une plasturgie à Sétif.

Le tableau I de l'**annexe (I)** regroupe les différents produits que le complexe Cevital agro-alimentaire propose.

2. Généralités sur l'eau minérale

De nos jours, l'eau minérale en bouteille est de plus en plus consommée dans la vie quotidienne des consommateurs par rapport à l'eau du robinet (A. Lalami et al., 2014).

2.1 Définition

- **Eau minérale**

Selon le décret n° 04-196 :

Une eau minérale est issue des sources souterraines protégées, non publique et qui ne subit aucune modification au niveau de sa constitution, sauf dans le cas des processus de filtrations, ozonation ...etc. Elle comporte au moins 250 ppm de solides dissous totaux (M. Coniglio *et al.*, 2020).

Elle est exploitée des sources naturelles près du lieu de son conditionnement et se caractérise par sa teneur en sels minéraux et oligo-éléments.

- **Eau embouteillée**

Une eau conditionnée dans des bouteilles ou récipients. En vue d'être commercialisée pour une consommation humaine.

2.2 Composition chimique

La composition d'une eau minérale se résume selon la classification européenne dans le tableau II (C. Nguyen Ba, 2020).

Tableau II. Classification chimique des eaux minérales embouteillées

Composé	Norme
Bicarbonate	>600mg/l
Chlorure	>200mg/l
Sulfate	>200mg/l
Calcium	>150mg/l
Magnésium	>50mg/l
Fer	>1mg/l
Sodium	>200mg/l
Gaz carbonique libre	>250mg/l
Fluor	>1mg/l

2.3. Propriétés physico-chimiques

- **Potentiel d'hydrogène pH :** Dans le cas des eaux minérales naturelles, le potentiel d'hydrogène est communément proche à la neutralité.
- **Conductivité :** elle permet de quantifier l'ensemble des cations et anions dissous dans l'eau. Cette conductivité assure une excellente évaluation de la minéralisation d'une eau (B. Dahmani *et al.*,2002).

3. Conditionnement de l'eau minérale

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un matériau très répandu dans les emballages alimentaires notamment les boissons (C. Bach *et al.*,2011). En 1950, il a été exploité pour la première fois dans le domaine de la photographie et les emballages flexibles. Le développement et l'amélioration des procédés de moulage par soufflage en 1970 a permis de renforcer les propriétés du PET et a favorisé son exploitation (M. Coniglio *et al.*,2020).

Ce polymère thermoplastique est très exploité dans les industries alimentaires dans le monde surtout pour l'eau en bouteille et d'autres boissons rafraichissantes non alcoolisées, en raison de leurs résistances, leur faible poids moléculaire et leurs transparences. La figure 1 illustre la structure chimique du PET.

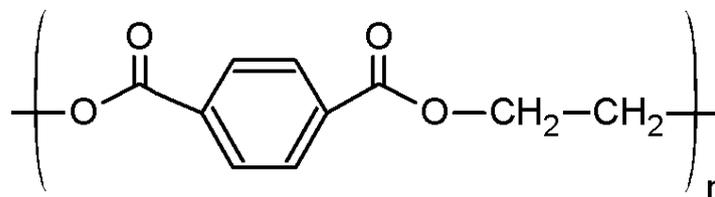


Figure 1. Structure du PET

3.1 Synthèse du PET

Le PET est un polymère à fonction ester obtenu grâce à ce qu'on appelle « Réaction de polymérisation ». Issue à partir de la condensation de deux monomères, DMT (ou acide téréphtalique) et le mono-éthylène de glycol qu'on peut résumer en deux étapes :

- **Première étape : pré-polymérisation**

A une température de 270-295°C sous vide, on aura la production du monomère bi-hydroxyéthyl- téréphtalate par estérification de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol,

accompagné par une élimination de molécule d'eau. Il aura un aspect amorphe similaire à du verre (M. Coniglio *et al.*,2020).

- La figure 2 représente la réaction de polymérisation du PET.

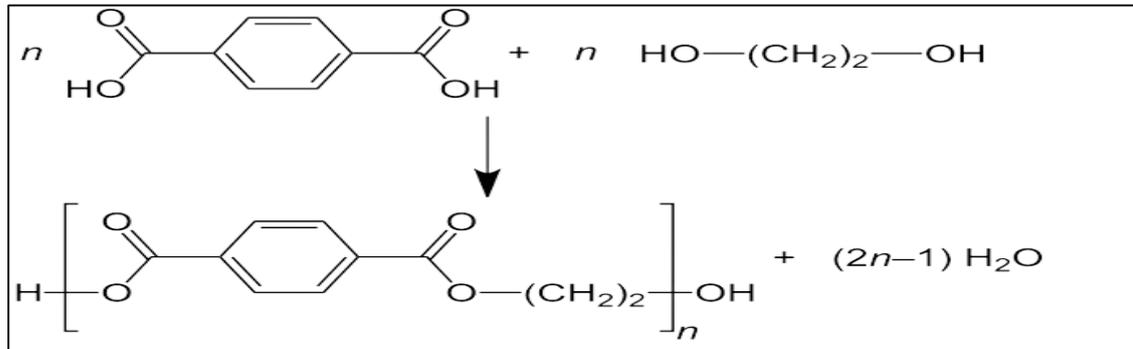


Figure 2. Réaction de polycondensation du PET

Figure 2. Réaction de polycondensation du PET

➤ Deuxième étape : polymérisation à l'état solide

Contrairement à la première étape, elle se déroule sous vide ou sous tension à l'azote, à des températures allant de 220-235°C. A ce stade une élimination de tous les sous-produits tels que l'eau et les acétaldéhydes par l'intervention des catalyseurs sera effectuée (C. Bach *et al.*,2011).

Le catalyseur le plus utilisé est l'antimoine (Sb) à faible teneur, mais également le titane et le germanium. N'empêche que leurs utilisations peuvent favoriser les phénomènes de dégradation de notre polymère.

3.2 Mise en forme de la bouteille en PET

Le façonnage des bouteilles en PET se résume en trois étapes : écoulement, moulage et soufflage.

Avant la plastification, le polymère va être séché pendant des heures à l'étuve sous vide afin d'éviter que notre matériau se détériore lors du processus d'étirage (la présence d'un faible taux d'humidité va briser les chaînes) (L. Chevalier *et al.*, 2001).

Le PET en forme de granulés sont entraînés à une température de fusion (T_f) dans une machine extrudeuse, favorisée par des mouvements de rotation afin de rentrer dans le domaine plastique.

La matière fondue bien malaxée sera injectée dans une moule pour obtenir ce qu'on appelle « une préforme ».

On termine par l'étape de soufflage où les préformes réchauffées à des températures entre (110-125°C) vont être soumises dans un moule où la forme finale de la bouteille dépendra de celui-ci.

La figure (20) de l'**annexe II** résume les processus d'étirage, pré-soufflage et soufflage.

3.3 Propriétés du PET

L'utilisation du PET comme matériau d'emballage est très répandue grâce à ces caractéristiques avantageuses : Il est rigide, résistant aux chocs mécaniques, transparent (s'il est amorphe) et translucide (s'il est semi-cristallin), ce qui apporte aux consommateurs la possibilité de voir le contenu des bouteilles (R. Nistico, 2020).

Le taux de cristallinité est le paramètre qui influence fortement sur les propriétés mécaniques, physico-chimiques et thermiques du PET.

➤ Propriétés thermiques

La mise en évidence des propriétés thermiques des polymères se fait par des analyses thermiques tels que la DSC, celle-ci démontre la présence de trois transitions essentielles :

La première est la température de transition vitreuse (T_g), à une température de 80°C qui se traduit par des variations de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. Si le taux de cristallinité est inférieur à 50% cette transition va se manifester à des températures plus élevées (J. Chauchard et G. Lachemal, 1983).

Dans le cas où la température est en dessous de celle de la T_g , le PET est fixé par des liaisons physiques fortes (absence de mouvements). Cependant, dans le cas où la température est supérieure à celle de la T_g , la dynamique des molécules va augmenter ce qui va permettre l'absorbance de l'énergie par conséquent ses propriétés élastiques vont s'élever (le matériau devient moins rigide).

En ce qui concerne la deuxième transition, à une température qui s'élève à 145°C le pic qui correspond à la température de cristallisation atteint son maximum (le PET passera de l'état amorphe vers l'état cristallin).

La troisième transition se manifeste par la fusion des cristallites à la T_f (260°C- 270°C) qui se développe lors des traitements thermiques que subit le polymère. Les cristallites se

constituent de grandes chaînes moléculaires qui peuvent être partiellement ou irrégulièrement repliées (J. Chauchard et G. Lachemal, 1983).

➤ Propriétés chimiques et barrières

Le PET est le plus utilisé dans les emballages des boissons gazeuses grâce à sa faible perméabilité aux gaz tels que le CO_2 , O_2 et l'azote dans le cas de l'oxygène elle peut être estimée à $1,5 \text{ cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ jour atm}$ comparant avec le polypropylène (PP), qui s'élève à $70 \text{ cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ jour atm}$. La cristallinité influence sur ces propriétés (plus la cristallinité est élevée plus le taux de perméabilité est faible) (R. Nistico, 2020).

➤ Propriétés mécaniques

La mise en forme des bouteilles en PET influence les propriétés de ce dernier, qui présente une résistance aux chocs assez importante avec un module de Young près de 3,0 GPa (R. Nistico, 2020). Une étude a été menée afin d'étudier le comportement et le changement des propriétés mécaniques d'un PET lors de l'étirage en utilisant la méthode de traction accompagnée par une relaxation. Cette expérimentation a montré qu'un matériau constamment sous contrainte, sa cristallisation ne cesse d'évoluer même au cours de la relaxation (L. Chevalier *et al.*, 2001).

R. Nistico a noté la différence des propriétés mécaniques entre l'état amorphe et cristalline du PET dans le tableau III ci-dessous.

Tableau III. Propriétés mécaniques du PET (R. Nistico)

Etat du PET	Propriétés mécaniques		
	E(GPa)	$\sigma \text{ max}$ (GPa)	ϵ_b (%)
Amorphe	2,8-3,0	55-60	280-320
Semi-cristalline	2,8-3,1	70-75	65-75

E : module de Young, $\sigma \text{ max}$: résistance ultime à la traction. ϵ_b : élongation à la rupture

4. Interaction contenu-contenant (Eau/PET)

L'emballage sert à protéger l'aliment contre toutes attaques étrangères. Cependant, il existe des éventuels phénomènes qui peuvent détériorer les propriétés mécaniques et altérer la composition chimique du produit à consommer ce qui causera des toxicités qui nuisent à la santé du consommateur (F. Guerfi, 2017).

Parmi ces phénomènes, le transfert de matière entre l'emballage et l'aliment : Adsorption et la migration.

4.1 Adsorption

L'adsorption est l'infiltration des constituants d'un aliment dans la paroi de l'emballage plastique. Ce phénomène engendre des changements de propriétés du polymère utilisé (propriétés mécaniques), les caractéristiques organoleptiques (saveur différente) ils peuvent être causés par la pénétration de quelques composés lipophiles (A. Alarcon et al.,2007).

4.2 Migration

Contrairement à l'adsorption, la migration est un transfert de composants de l'emballage vers les denrées alimentaires. Il peut s'agir d'additifs technologiques (catalyseurs, antioxydants, plastifiant), monomères résiduels, oligomères, pigments, solvants d'encre d'imprimerie (L. Al Rayes, 2013).

Dans le cas des plastifiants et stabilisants ajoutés lors de la synthèse et la mise en forme des bouteilles PET où ils sont liés à la chaîne du polymère par des liaisons faibles seront plus aptes à migrer vers l'aliment (L. Al Rayes, 2013).

4.3 Facteurs influençant la migration

La diffusion directe des molécules présente dans l'emballage revient à des facteurs internes et externes (figure 3).

Les facteurs internes font référence aux propriétés intrinsèques des molécules et des matériaux diffusants (la nature chimique des substances présentes dans le plastique) et l'état structurel et la morphologie du polymère. Le contact alimentaire (composition chimique) et les conditions d'exposition ou d'utilisation des matériaux sont des facteurs externes qui affectent la diffusivité (F. Guerfi, 2017).

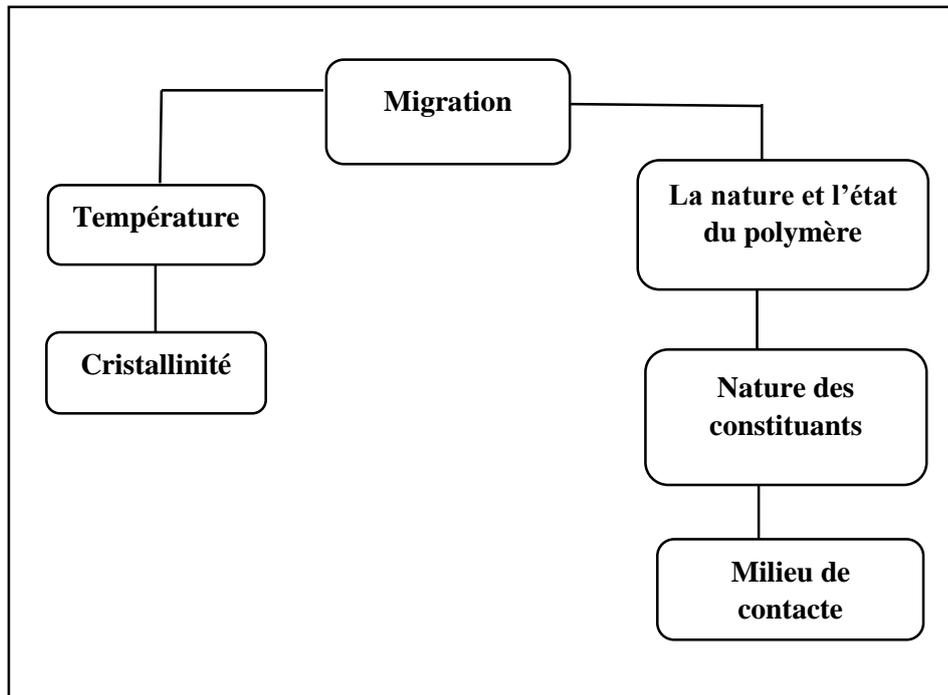


Figure 3. Facteurs influençant sur la migration

4.4. Potentiels migrants des bouteilles en PET

L'interaction des bouteilles en polyéthylène téréphtalate et l'eau minérale sous l'effet d'une source de dégradation, va provoquer la migration de certains composés chimiques dits « Substances Ajoutées Non Intentionnellement » ou NIAS qui peuvent être des additifs et plastifiants ajoutés lors de la fabrication du matériau. On trouve des composés organiques volatiles (xylène), des phtalates et des aldéhydes (acétaldéhydes et formaldéhydes) qui majoritairement avec un faible taux ne présentent pas un risque pour la santé humaine (M. Coniglio et *al.*, 2020).

➤ Antimoine

Le Sb_2O_3 est majoritairement le catalyseur le plus commun dans la synthèse du PET (C. Bach *et al.*, 2014). Une étude a été réalisée par S. Carneado et ses collègues afin de déterminer l'influence de la température du stockage dans la migration du Sb présent dans des bouteilles d'eau minérale en PET avec trois couleurs différentes, pour une durée allant de 15 jours à 220 jours stockées à différentes températures (4-20°C et 40-60°C). Le taux de Sb a été analysé et quantifié par la méthode HPLC- ICP-MS (S. Carneado *et al.*, 2015).

Leurs résultats ont dévoilé un taux de migration important de Sb dans les bouteilles exposées à une température de 40°C qui ne dépasse pas la norme exigée par l'EU qui est égale à $5 \mu\text{L}^{-1}$. Cependant, après seulement 30 jours de stockage à 60°C les échantillons subissent une forte migration qui s'identifie par la dominance du Sb (V) en dépassant la limite fixée comme le montre les deux figures 4 et 5 (S. Carneado *et al.*, 2015).

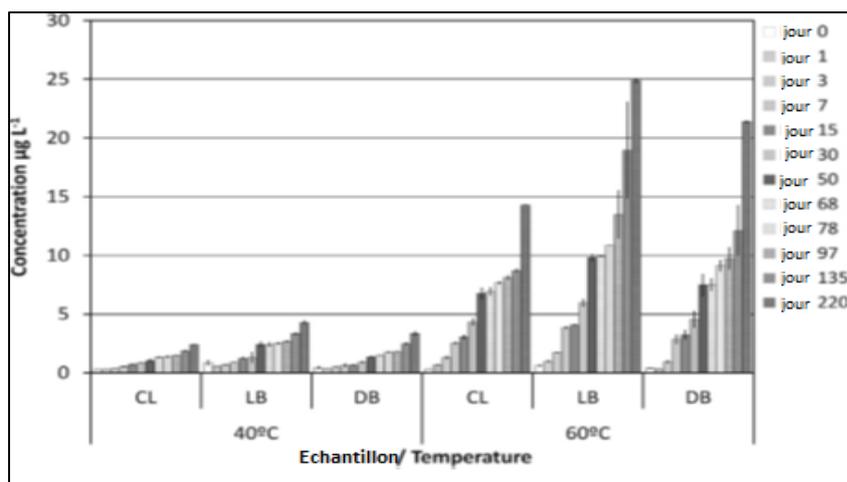


Figure 4. Evolution du Sb des bouteilles minérales stockées à 40 et 60°C pendant 220 jours

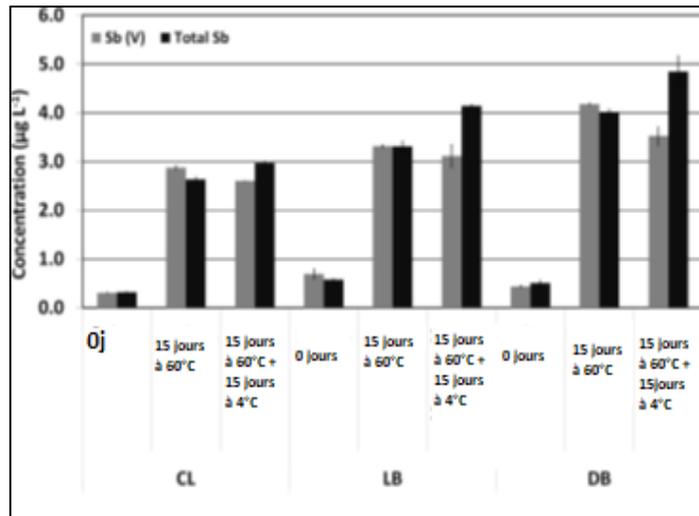


Figure 5. Concentration du Sb total et Sb (V) dans les trois échantillons de bouteilles d'eaux minérales en trois couleurs différentes

CL : Clair (transparent) / LB : Bleu claire / DB : Bleu foncé

➤ Phtalates

Le phtalate est un plastifiant qui est ajouté dans la fabrication des emballages et matériaux plastiques afin d'améliorer leur résistance et souplesse (tels que le PVC). Toutefois, dans certains cas il peut être considéré comme un potentiel migrant mais pas forcément à l'origine du PET lui-même mais des résines de scellement des bouchons ou des contaminations lors des processus de traitements de l'eau (M. Coniglio et al., 2020).

➤ Composés carbonyles

Dans les études de migration, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont les composés carbonyles les plus identifiés dans l'eau (M. Coniglio *et al.*, 2020 ; S. Gerassimidou *et al.*, 2022).

Ils représentent des sous-produits issues du processus de dégradation thermique lors de la production des préformes en bouteilles (S. Gerassimidou *et al.*, 2022) ou sous l'effet d'autres paramètres environnementaux tels que la lumière du soleil ou les UV (M. Coniglio *et al.*, 2020).

Comme l'exige la directive 2002/72/CE, le taux de migration du formaldéhyde et l'acétaldéhydes ne doit pas dépasser respectivement 15 mg/kg et 6 mg/kg.

A noter aussi que la présence de ses deux composés altère le caractère organoleptique du produit, un goût sucré et fruité dans le cas des boissons embouteillées (M. Coniglio *et al.*, 2020).

4.5 Types de dégradations du PET

➤ Dégradation thermique

La dégradation thermique est une dégradation causée par une température élevée en absence d'oxygène. Elle crée différents types de groupements terminaux sur la chaîne polymère tels que les carboxyles, ce qui implique la formation des acétaldéhydes (R. Nistico, 2020).

➤ Photo-dégradation

Le PET subit une photo-dégradation lorsqu'il est exposé à une lumière proche de l'ultraviolet. Cette action va provoquer une réticulation au sein de la structure chimique perdant ainsi ses propriétés physiques et mécaniques et virant au jaune foncé (S. Venkatachalam *et al.*, 2012 ; R. Nistico, 2020).

Les groupes terminaux hydroxyle et carboxyle ainsi que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont les principaux produits de la photo-dégradation.

➤ Dégradation hydrolytique

L'hydrolyse des polyesters implique le clivage chimique des liaisons ester de la chaîne principale par l'eau. Chaque rupture de chaîne consomme une molécule d'eau et forme un groupe carboxyle terminal. Cette réaction peut donc être surveillée en mesurant l'augmentation du nombre de terminaisons carboxyles au fil du temps à l'aide d'une analyse de routine des groupes terminaux (E. Pirzadeh *et al.*, 2007).

➤ Dégradation thermo-oxydative

L'oxygène représente l'agent principale qui cause la réaction de dégradation thermo-oxydative des polymères. Ce processus engendre la formation des hydro-peroxydes thermiquement instables au niveau des groupements méthylènes (R. Panowicz *et al.*, 2021).

Chapitre II : Matériel et méthodes

1. Vieillissement accéléré de la bouteille de Lalla Khedidja

1.1. Chambre de vieillissement accéléré (photo-oxydation)

Cette méthode permet d'étudier les modifications des propriétés d'un matériau en soumettant le produit à des conditions climatologiques (rayonnement solaire, température et humidité) accélérées pendant une période déterminée selon l'ISO 4892-1 (Tableau IV)

Ces conditions ont été suivi selon les instructions du fournisseur (Tableau V).

Tableau IV. Programme de la durée d'exposition du produit

Echantillon	Durée d'exposition (h)	Equivalence en temps réels (jours)
E0	0	0
E1	48	96
E2	96	192
E3	180	360
E4	225	450

Tableau V. Conditions de la chambre accélérée

Appareillage	SUNTEST XLC
Type du filtre	Store light
Eclairage	470 W/ m ²
CHT	22 – 23 °C
BST	45°C
Refroidissement	SUNCOOL

1.2. Vieillissement à l'étuve (thermo-oxydation)

Selon l'ISO 10640 :2011, cette méthodologie permet d'évaluer le vieillissement du polymère. Dans notre cas, 12 bouteilles (02 bouteilles/ échantillon) ont été mises dans une étuve ventilée programmée à une température 40°C maintenue tout au long de l'expérience. Le prélèvement se faisait chaque 15 jour pendant trois mois (Tableau VI).

Tableau VI. Programme d'exposition des échantillons de l'étuve

Echantillon	Durée d'exposition
E'0	/
E'1	15jours
E'2	1 mois
E'3	1 mois + 15 jours
E'4	2 mois
E'5	2 mois + 15 jours
E'6	3 mois

2. pH mitrée et conductimétrie

➤ Détermination du potentiel hydrogène (pH)

Principe : La valeur du pH dépend de la concentration des ions hydrogènes [H⁺] présents dans l'eau.

Matériels

- pH-mètre HACH HQ40D ;
- Bécher ;

Mode opératoire

- Rincer l'électrode avec l'eau distillée puis avec l'eau à analyser ;
- Remplir le bécher avec l'eau à analyser ;
- Plonger la sonde du pH-mètre dans le bécher ;
- Après la stabilisation, on lit le résultat affiché ;

➤ Détermination de la conductivité

Principe : la conductivité électrique permet de mesurer la capacité d'une eau à conduire le courant entre deux électrodes maintenues en parallèle.

Matériels

- Conductimètre HACH HQ40D ;
- Becher ;

Mode opératoire

- Rincer la sonde de l'appareil avec l'eau distillée puis avec l'eau à analyser ;
- Plonger la sonde de l'appareil dans le bécher avec l'eau à analyser ;
- Attendre quelques secondes et lire le résultat.

3. Dosages des composés minéraux :

➤ Détermination de la dureté totale ou bien titre hydrométrique (TH)

Principe : Le titrage molaire des ions (Ca^{++} et Mg^{++}) avec l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) et la solution Noir Erychrome T (NET) qui est utilisé comme indicateur coloré (donne une couleur violette) en présence des ions calcium et magnésium.

Matériel

- Erlenmeyer 250 ml.
- Eprouvette 50 ml.
- Pipette.

Réactif

- EDTA, avec une normalité de 0.02 N.
- Solution tampon ammoniacal pH=10.
- La solution NET.

Mode opératoire

- A l'aide d'une éprouvette prendre 50 ml de l'eau à analyser, puis la verser dans un Erlenmeyer.
- Ajouter 3 gouttes de la solution tampon Ammoniacal (qui sert à stabiliser le pH durant le titrage) ;
- Ajouter quelques gouttes de NET et mélanger
- Titrer le mélange avec une liqueur hydrométrique d'EDTA à 0,02N jusqu'au virage de la coloration violette vers le bleu vert.

Expression des résultats

$$TH = V_{eq} \times 2^{\circ}F$$

V_{eq} : le volume total de la solution titrante versée pour atteindre l'équivalence

➤ Titre alcalimétrique simple (TA)

Principe : La détermination de TA se base sur la neutralisation d'une quantité d'eau par un acide minéral dilué en présence de phénolphtaléine (qui joue un rôle d'un indicateur coloré).

Matériel :

- Erlenmeyer 250 ml ;
- Eprouvette 50 ml ;
- Pipette.

Réactifs

- Indicateur de phénolphtaléine ;
- Acide chlorhydrique HCL avec une normalité de 0.1N.

Mode opératoire :

- A l'aide d'une éprouvette prendre 50 ml d'une eau à analyser, puis la verser dans un erlenmeyer ;
- Ajouter deux à trois gouttes d'indicateur de Phénolphtaléine ;
- Si la solution reste incolore, le TA est considéré comme nul ($TA = 0$), et cela indique que le pH est inférieur à 8,3.
- Si une couleur rose apparaît on titre avec du HCL jusqu'à la disparition de la couleur rose.

➤ Titre alcalimétrique complet (TAC)

Principe : La détermination du titre alcalimétrique se base sur la neutralisation d'une quantité d'eau déjà utilisée (dans la détermination de TA) par un acide minéral dilué en présence du méthyle orange (qui est utilisé comme indicateur coloré).

Matériels

- Erlenmeyer 250 ml ;
- Eprouvette de 50 ml ;
- Pipette.

Réactifs

- Acide sulfurique (H_2SO_4) avec une normalité de 0.02 N.
- Méthyle orange.

Mode opératoire

- Prendre le même échantillon pour l'analyse du TA et ajouter quelques gouttes du Méthyle Orange.
- Une coloration jaune doit apparaître.
- Titrer avec l'acide (H_2SO_4) jusqu'au virage d'une coloration jaune vers l'orange.

Expression des résultats

$$TAC = V_{eq} \times 2^{\circ}F$$

V_{eq} : le volume total de la solution titrante versée pour atteindre l'équivalence

➤ Dosage des chlorures

Principe : Les ions chlorure et argent réagissent pour former du chlorure d'argent insoluble, qui précipite quantitativement.

Matériels

- Eprouvette 50ml ;
- Erlenmeyer 250 ml ;
- Pipette.

Réactifs

- Nitrate d'argent, $AgNO_3$ (0,02mol/l) ;
- Chromate de potassium K_2CrO_4 .

Mode opératoire

- A l'aide d'une éprouvette prendre 50 ml d'une eau à analyser, puis la verser dans un erlenmeyer ;
- Ajouter 03 gouttes de K_2CrO_4 ;
- Titrer avec le $AgNO_3$ (0,02N) jusqu'au virage d'une coloration rouge brique.

Expression des résultats

$$[Cl^-] = V_{eq} \times 2^{\circ}F$$

V_{eq} : le volume total de la solution titrante versée pour atteindre l'équivalence

➤ Détermination des bicarbonates

Principe : L'alcalinité de l'eau correspond à sa capacité de réagir avec les ions hydrogène (H^+) grâce à la présence d'ions bicarbonate (HCO_3^-), carbonate (CO_3^{2-}) et hydroxyde (OH^-).

Matériels

- Eprouvette 50ml ;
- Erlenmeyer 250 ml ;
- Pipette.

Réactifs

- Acide chlorhydrique de normalité 0,1N.
- Rouge de méthyle.

Mode opératoire

- A l'aide d'une éprouvette prendre 50 ml d'une eau à analyser, puis la verser dans un erlenmeyer ;
- Ajouter quelques gouttes de méthyle d'orange ;
- Titrer avec l'acide chlorhydrique (0,1 N) jusqu'au virage d'une coloration rose.

➤ Détermination de la dureté calcique ($THCa^{++}$)

Principe : On utilise le NaOH pour précipiter le magnésium, on ajoute le murexide comme indicateur coloré et on titre avec EDTA pour inhiber les ions calcium ainsi une couleur bleue.

Matériels :

- Eprouvette 50ml ;
- Erlenmeyer 250 ml ;
- Pipette.

Réactifs :

- NaOH ;
- Murexide $NH_4C_8H_4N_5O_6$;
- EDTA avec une normalité de 0,02N.

Mode opératoire :

- A l'aide d'une éprouvette prendre 50 ml d'une eau à analyser, puis la verser dans un erlenmeyer ;
- Ajouter 20-25 gouttes de la solution NaOH avec une normalité de 2N.
- Ajouter une petite quantité du murexide.
- Titrer avec la solution d'EDTA jusqu'au virage d'une coloration bleue.

Expression des résultats

$$THCa^{++} = V_{eq} \times 2^{\circ F}$$

V_{eq} : le volume total de la solution titrante versée pour atteindre l'équivalence

➤ Détermination de la dureté magnésienne ($THMg^{++}$)

$$THMg^{++} = TH - THCa^{++} (^{\circ}F)$$

➤ Les résidus secs

Matériels

- Capsule en verre.
- Balance analytique.
- Etuve réglable.

Mode opératoire

- Evaporer progressivement 50 ml d'eau filtrée au bain-marie à 180°C dans une capsule tarée.
- Une fois toute l'humidité évaporée, les capsules sont placées dans une étuve à 105°C pendant 4 heures
- Refroidies dans un dessiccateur pendant 1/4 d'heure et pesées rapidement sur la balance analytique.

Expression des résultats

$$RS = \frac{M_0 - M_1}{V} \times 10^6$$

- M_0 : masse de la capsule à vide (mg)
- M_1 : masse de la capsule avec résidus secs (mg)
- V : volume de l'échantillon versé (ml)
- Le poids des résidus sec est exprimé en mg/l

4. Spectroscopie FTIR / IRTF

La IRTF permet pour notre étude l'identification de la structure chimique des macromolécules du polymère étudié (PET). Les spectres sont obtenus en transmission grâce à un spectrophotomètre FTIR modèle IRAffinity-1 et enregistrés dans le domaine d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Préparation des échantillons : les films (PET) découpés de la partie inférieure de la bouteille ont été séché à l'air libre.

5. Analyses statistique

L'analyse des résultats physico-chimiques a été réalisée par le logiciel XLSTAT afin de réaliser une étude des corrélations et une analyse des composantes principales (ACP) afin de détecter des possibles liaisons entre des variables étudiées (L. lamine *et al.*).

Chapitre III : Résultats et discussion

1) Résultats des analyses physico-chimiques

Les résultats obtenus des analyses physico-chimiques sont résumés dans les tableaux VII et VIII.

Tableau VII. Valeurs obtenues par les analyses physico-chimiques des différents échantillons de vieillissement photo-oxydatif

Paramètre physico-chimique	Résultats pendant les 225 heures= 15mois				
	E0	E1	E2	E3	E4
pH	7,69	7,75	7,73	7,69	7,76
Conductivité (µs/cm)	290	290	290	290	286
Calcium (mg /l)	50	48,8	48	57,6	57,6
Magnésium(mg/l)	7,2	6,72	4,8	3,48	3,84
Résidu sec à 180°(mg/l)	187	191	189	183	190
Bicarbonate(mg/l)	168,36	168,36	170,8	170,8	170,8
TH °F	16	15	14	15,2	16
TAC °F	14,4	13,8	13,5	13,6	14
TA °F	0	0	0	0	0
Chlorure °F	5	1,6	1,7	1,6	2,6

Tableau VIII. Valeurs obtenues par les analyses physico-chimiques des différents échantillons de vieillissement thermo-oxydatif

Paramètre physico-chimique	Résultats pendant les 3mois					
	E0	E1'	E2'	E3'	E4'	E5'
pH	7,69	7,68	7,78	7,68	7,68	7,70
Conductivité(µs/cm)	290	302	305	305	305	305
Calcium (mg /l)	50	48	48	48	48	48
Magnésium(mg/l)	7,2	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
Résidu sec à 180°(mg/l)	187	189	179	180	177	178
Bicarbonate(mg/l)	168,36	170,8	172,02	172,02	172,02	172,02
TH °F	16	16	16	16	16	16
TAC °F	16	16	15,5	15,5	15,5	15,5
TA °F	0	0	0	0	0	0

a) Potentiel d'hydrogène (pH), et Conductivité

Selon les figures ci-dessous (6 et 7) représentent les résultats du Ph et la conductivité de l'eau minérale naturelle Lalla Khedidja conditionnée aux vieillissement photo-oxydatif et thermo-oxydatif. On remarque que :

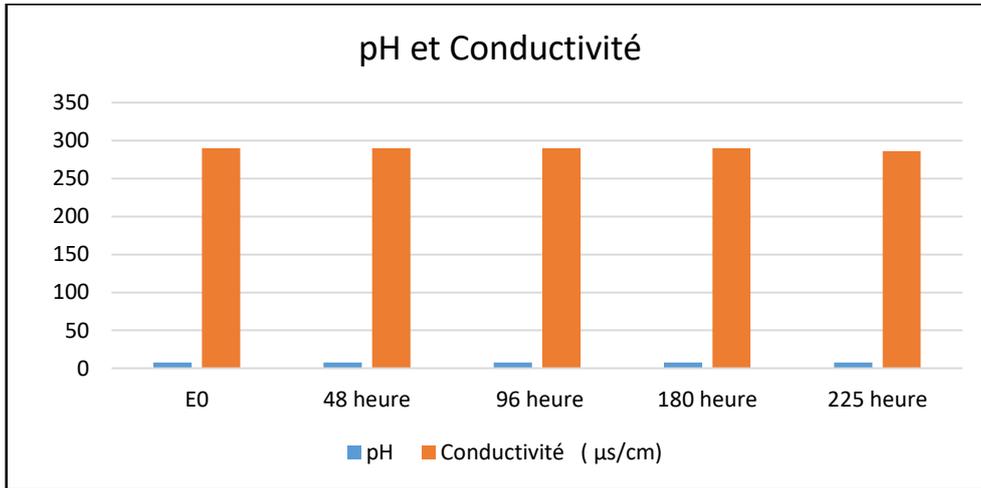


Figure 6. Histogramme de pH et conductivité du vieillissement photo-oxydatif

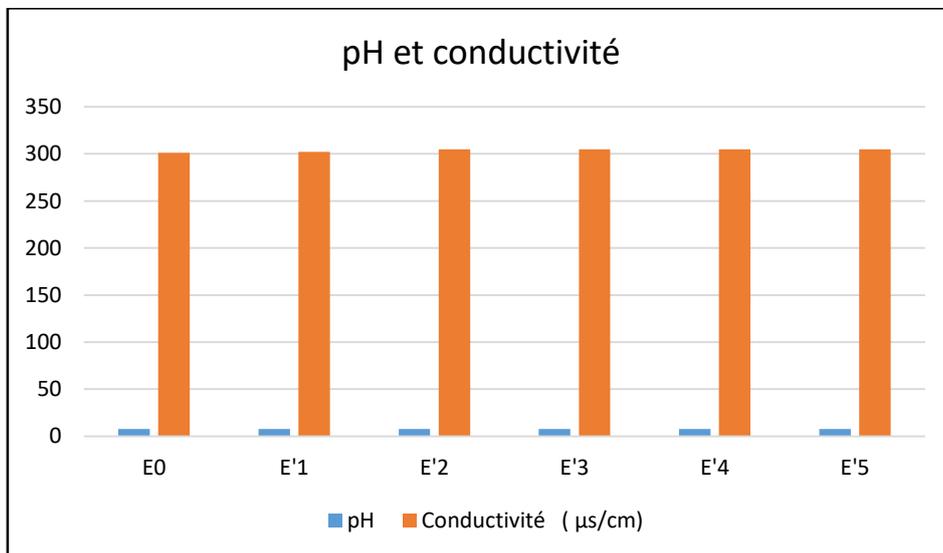


Figure 7. Histogramme de pH et conductivité du vieillissement thermo-oxydatif

- L'eau minérale de Lalla Khedidja a montré une stabilité dans le pH et la conductivité tout au long du vieillissement photo-oxydatif. Dans le temps réel elle correspond à une durée de 15 mois.
- Durant le vieillissement thermo-oxydatif l'eau minérale lalla Khedidja a montré une stabilité dans le pH et une légère augmentation dans la conductivité par rapport à notre échantillon de référence.

b) Teneurs en Calcium, Magnésium, Résidus secs et Bicarbonate

Selon les figures ci-dessous (8 et 9) représentent les résultats du Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, bicarbonate et résidus secs de l'eau minérale naturelle Lalla Khedidja conditionnée aux vieillissement photo-oxydatif et thermo-oxydatif. On remarque que :

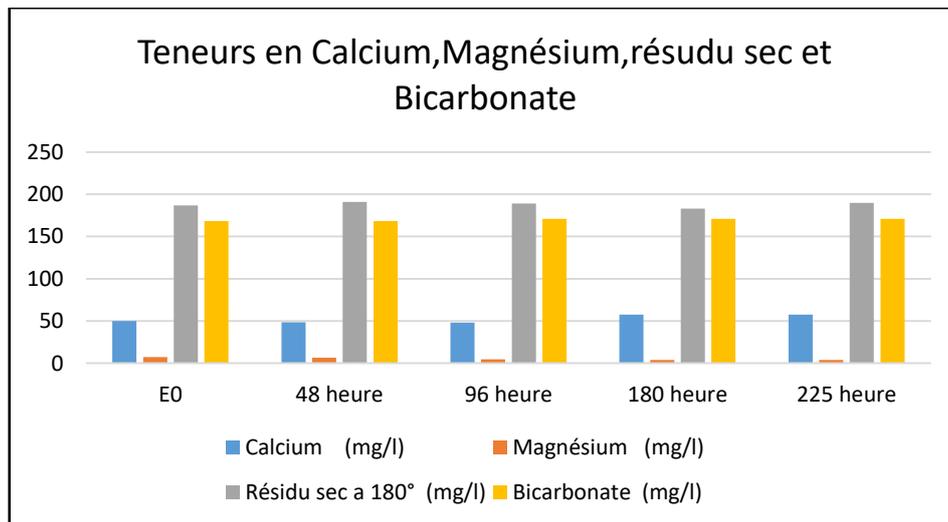


Figure 8. Histogramme des teneurs en Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, bicarbonate et résidus secs du vieillissement photo-oxydatif

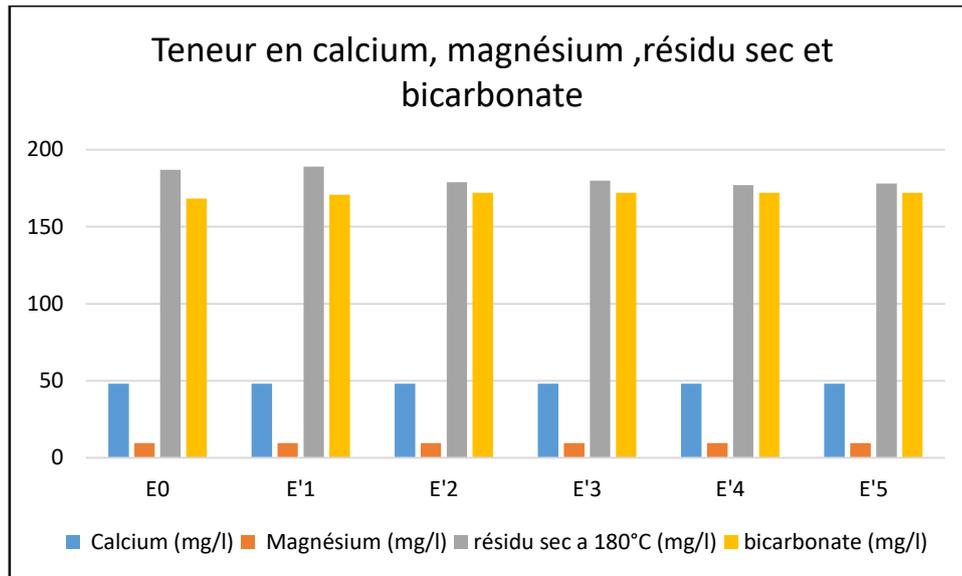


Figure 9. Histogramme des teneurs en Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, bicarbonate et résidus secs du vieillissement thermo-oxydatif

❖ **Teneur en calcium et magnésium de vieillissement photo-oxydatif**

- La teneur en calcium obtenue des échantillons varie dans l'intervalle (48mg/l-57,6mg/l). On constate une légère différence par rapport à notre échantillon de référence.
- La teneur en magnésium obtenue varie entre 7,2mg/l et 3,48mg/l on observe une diminution au cours de la durée d'exposition par rapport à notre échantillon de référence E0.

❖ **Teneur en calcium et magnésium de vieillissement thermo-oxydatif**

- ❖ L'eau minérale lalla Khedidja a montré légère diminution dans la teneur en calcium et une légère augmentation dans la teneur en magnésium par rapport à notre échantillon de référence.

❖ **Teneur en Résidu sec de vieillissement photo-oxydatif**

- Les valeurs de la teneur en Résidu sec obtenus varient dans l'intervalle (183mg/l-191mg/l). On constate une légère diminution au cours de la durée d'exposition par rapport à E0.

❖ **Teneur en Résidu sec de vieillissement thermo-oxydatif**

- ❖ L'eau minérale lalla Khedidja a montré légère diminution dans la teneur en résidu sec par rapport à notre échantillon de référence.

D'après nos résultats, on peut classer l'eau minérale naturelle embouteillée Lalla Khedidja comme étant une eau oligo-minérale (Tableau IX).

Tableau IX. Classification des eaux minérales en Algérie en fonction des résidus secs (A. Hazzab,2010)

Classe	Teneur en résidus secs
Eaux faiblement minéralisés	$\leq 50 \text{mg/l}$
Eaux oligo-minérales	$50 \leq \text{résidus secs} \leq 500 \text{ mg/l}$
Eaux modérément minéralisés	$500 \leq \text{résidus secs} \leq 1500 \text{ mg/l}$
Eaux riches en sels minéraux	Résidus secs $> 1500 \text{ mg/l}$

❖ **Teneur en Bicarbonate**

Les valeurs de la teneur en bicarbonate obtenues lors des analyses des eaux minérales naturelles lalla khedidja conditionnée dans le vieillissement photo-oxydatif et thermo-oxydatif sont approximativement stables au cours de la durée d'exposition.

c) Teneurs en dureté totale (TH), titre alcalimétrique complet (TAC),

Titre alcalimétrique simple (TA) et chlorure

- La teneur en TA est nulle avant et après les deux vieillissements, ce qui implique l'absence total des carbonates et hydroxyles dans notre eau minérale.
- ❖ **Teneur en dureté totale et titre alcalimétrique complet de vieillissement photo-oxydatif**
 - La teneur en dureté totale TH et le titre alcalimétrique complet varient respectivement entre (14- 16°f) et (13,5-14 °f). Cette teneur ne représente pas un changement significatif par rapport à E0
- ❖ **Teneur en dureté totale et titre alcalimétrique complet de vieillissement thermo-oxydatif**
 - L'eau minérale Lalla Khedidja a montré une stabilité dans la teneur en dureté totale tout au long de la durée d'exposition.

- Une légère diminution dans la teneur en titre alcalimétrique complet à partir de la durée d'exposition d'un mois.

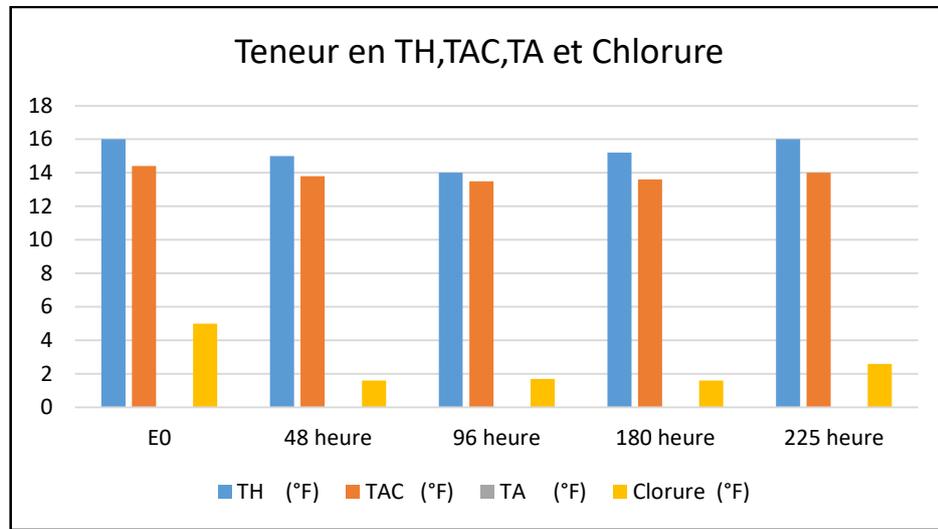


Figure 10. Histogramme comparatif des teneurs en TH, TAC et chlorure du vieillissement photo-oxydatif

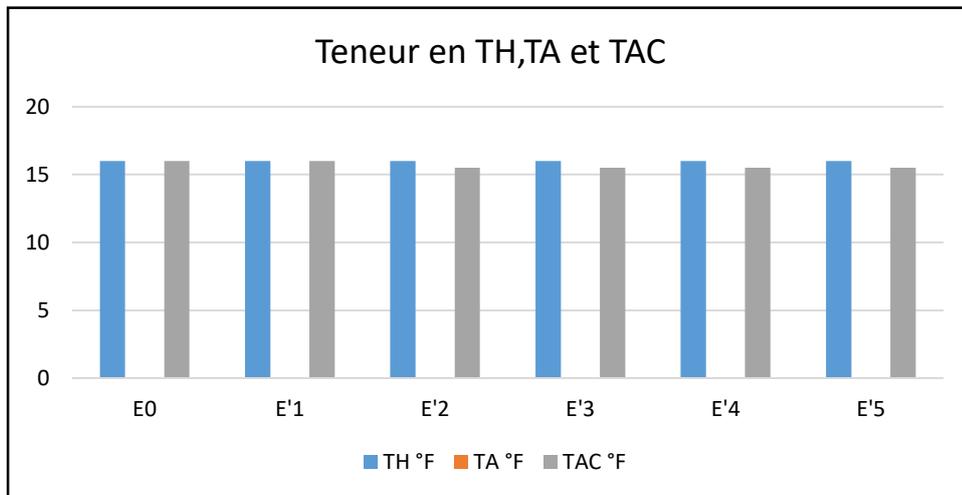


Figure 11. Histogramme comparatif des teneurs en TH, TAC du vieillissement thermo-oxydatif

d) Teneur en chlorure

La teneur en chlorure avant vieillissement se mesurait à 5°f. Durant le vieillissement, on observe une diminution de la concentration du chlorure qui varie entre (1,6 et 2,6 °f).

Cette différence peut être liée à une erreur de manipulation, le matériel utilisé ou la mauvaise précision des résultats car on a prélevé 50 ml d'échantillon pour effectuer cette analyse.

2) Analyse statistique : analyse aux composants principales (ACP)

L'analyse de corrélation entre les différents paramètres physico-chimiques de l'eau des bouteilles qui diffère selon leurs durées d'exposition au vieillissement, est réalisée à l'aide du logiciel de XLSTAT.

En constate que 70,70% de la variance totale est représentée sur les axes 1 et 2 dont 37.62% dans l'axe 1 et 33,02 % dans l'axe 2 (figure 12).

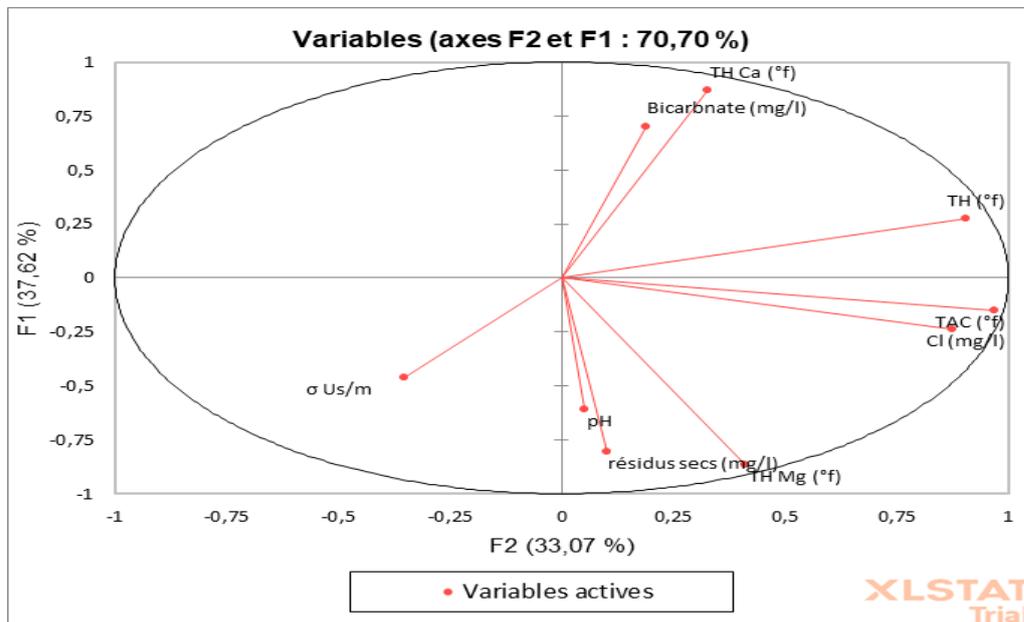


Figure 12. Cycle de corrélation

Tableau X. Valeurs propres

	F1	F2	F3	F4
Valeur propre	3,386	2,977	1,924	0,713
Variabilité (%)	37,624	33,073	21,381	7,923
% cumulé	37,624	70,697	92,077	100,000

La figure 13, représente un histogramme qui regroupe les valeurs propres et accumulées.

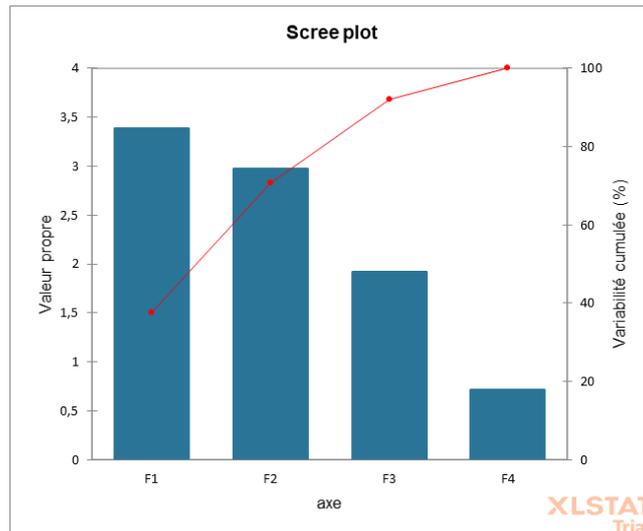


Figure 13. Histogramme des valeurs propres et accumulées

D'après le cercle de corrélation illustré dans la figure (12) :

- Par rapport à l'axe horizontale et en comparant les différents angles des vecteurs, les variables de la dureté calcique et le bicarbonate sont positivement corrélés. D'autre part, ses deux variables sont significativement non-corrélées avec la dureté totale.
- Par rapport à l'axe verticale, on distingue une forte corrélation entre :
 - Le titre alcalimétrique et le chlorure.
 - Le pH et les résidus secs.
- Il n'y pas une relation entre les deux paramètres TAC et chlorure et les paramètres résidus secs, le TH Mg et le pH.
- L'axe 2 est lié aux variables TH, TH Ca et le bicarbonate.

3) Interprétation des résultats de l'analyse IRTF :

3-1) Structure chimique du polymère étudié :

L'analyse FTIR, est associée aux étirements et flexion des liaisons comprises dans un échantillon.

Les pics caractéristiques du PET de l'échantillon (E0) sont représentés dans la figure 14, les bandes fondamentales probables, leurs intensités et leurs affectations sont indiquées dans le tableau (XI) :

- Les bandes de fréquences allant de 3600cm^{-1} à 2500cm^{-1} montre les vibrations d'étirement C-H et O-H de différents types de liaisons H.
- la bande de 1680cm^{-1} à 1430cm^{-1} représente des vibrations de doubles bondes C=C et vibrations du méthylène CH₂ (T. Steckenreiter et al.,1997).

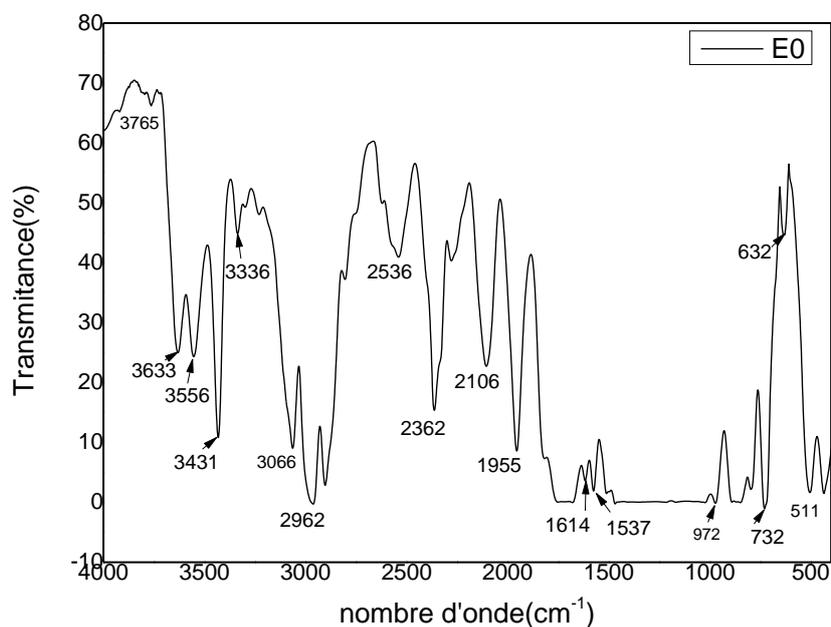


Figure 14. Spectre IR du film de bouteille Lalla Khedidja avant vieillissement

Tableau XI. Bandes du film PET E0 et leurs attributions.

Nombre d'ondes cm^{-1}	Intensité	Affectation
3431	Forte	Etirement et flexion O-H de groupement terminaux d'éthylène glycol
3066	Moyenne	Etirement asymétrique C-H / étirement aromatique C-H
2962	Moyennement large et forte	C-H aliphatique / étirement symétrique C-H
2802	Très faible	Etirement symétrique CH ₂
2106	Forte	Etirement C≡C
1614	Faible	Etirement C=C de l'anneau aromatique
972	Très faible	C-O du glycol

800	Faible	Flexion asymétrique OCH
732	Très faible	Flexion C-C du cycle et vibration C-H du cycle hors plan benzène
631	Moyennement faible	Flexion de l'anneau C-C-C
511	Faible	Courbure C-C / Courbure asymétrique C-C-O
475	Très faible	Déformation C-C-O / courbure symétrique C-C-O

- Les bandes de vibrations liées aux étirement C-H sont les plus fortes comportant des atomes de carbones et d'hydrogènes, qui se manifestent dans plusieurs groupes fonctionnels.
- De nombreuses liaisons ont été distinguées notamment les C-C, C-H, C=O, OCH et les anneaux aromatiques, démontrant ainsi la structure du PET étudié.

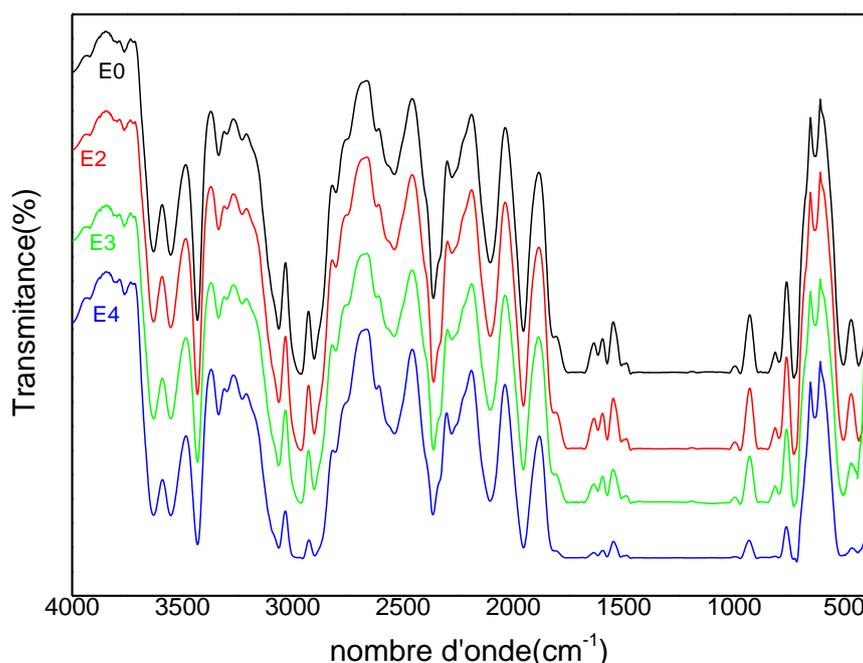


Figure 15. Spectres Ir des films des échantillons de vieillissement photo-oxydatif

En analysant et en comparant les différents spectres superposés qui sont représentés dans la figure (15), on distingue que :

- L'intensité des bandes allant de $3765 - 3431\text{ cm}^{-1}$ garde une certaine stabilité dans le temps. Cependant, une diminution de celle-ci est remarquée dans plusieurs d'autres bandes de vibrations.

- Dans la région $3500-2800\text{cm}^{-1}$ qui regroupe les étirements du méthylène et liaisons symétriques C-H (Z. Chen *et al.*,2012). Le pic 3066cm^{-1} commence à diminuer légèrement en intensité, après 180heurs dans la chambre de vieillissement accéléré (qui est équivalent a 360 jours en temps réel).
- En remarque aussi la diminution progressive du pic à 2962cm^{-1} qui est attribuée au groupements aliphatiques, après 225h (équivalent de 450 jours en temps réel).
- Pour les bandes $1614-1430\text{cm}^{-1}$ il y'a une forte diminution d'intensité, notamment la disparition quasi-totale des pics 1614cm^{-1} et 1537cm^{-1} du cycle phényle aromatiques C=C.
- Le pic à 972cm^{-1} qui correspond à la liaison C-O du groupe ester , son intensité diminue et finit avec une intensité très faible après 450 jours en temps réel.
- Le pic 800cm^{-1} renvoi au liaisons -OCH du carboxyle à qui son intensité a diminué jusqu'à disparition dans le dernier échantillon (E4).

La figure (16) met en évidence les pics disparus au bout de 450jours d'exposition.

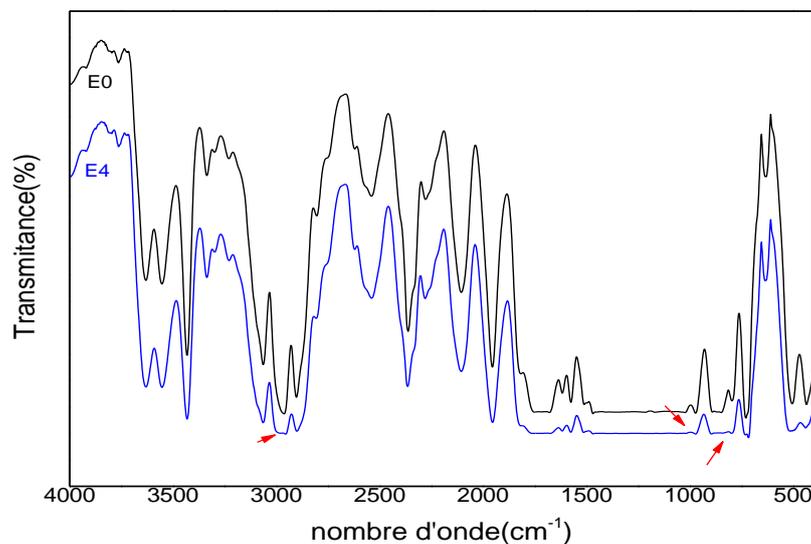


Figure 16. Superposition des spectres IR de E0 et E4

Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de l'étuve thermo-oxydative à 40°C pour les films en PET ont été effectuées en transmission et sont présentés dans la Figure (17).

- Les spectres des échantillons (E'1, E'2, E'3, E'4, E5' et E'6) n'ont montré aucun changement d'intensités des différentes bandes de vibrations sauf dans le pic 475cm^{-1} qui représente une courbure symétrique de liaisons C-C-O.

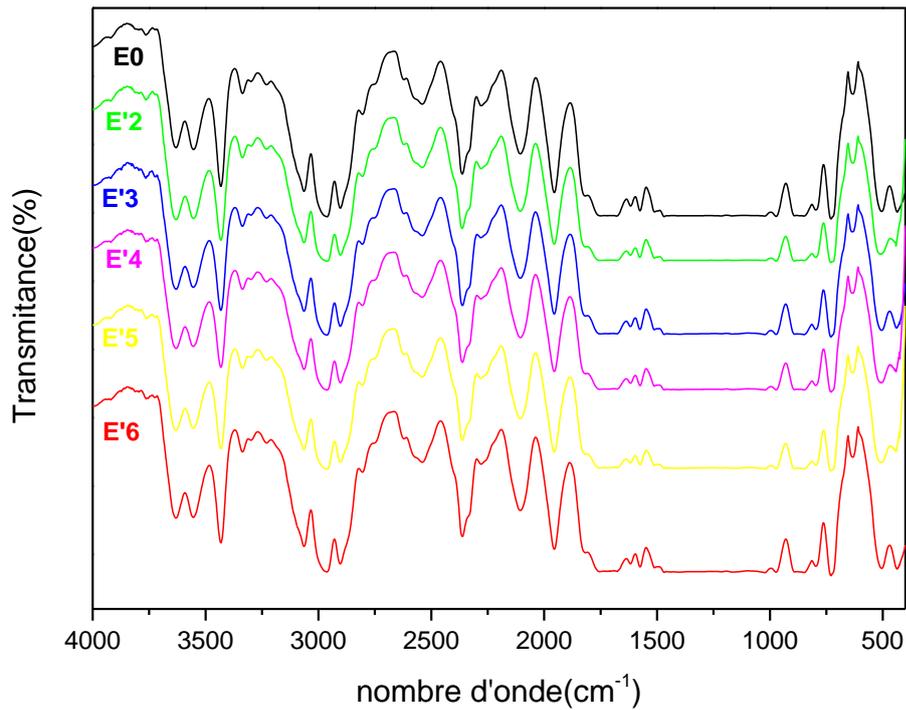


Figure 17. Spectres des films d'échantillons de l'étuve thermo-oxydative

3-2) Structure chimique de l'eau étudié :

Les spectres infrarouges des échantillons d'eau minérales de vieillissement photo-oxydatif et thermo-oxydatif sont illustrés respectivement dans les figures (18 et 19), l'affectation des différentes bandes (Tableau XII).

Tableau XII. Affectation des bandes présentes dans les spectres de l'eau

Nombre d'onde cm^{-1}	Affectation	intensité
3500	Etirement O-H	Bande large et intense

2012	Bande combinée	Moyenne
1630	Mode de flexion fondamental des molécules d'eau	Intense

- La bande 3500cm^{-1} , est la plus intense et peut être attribuée aux étirements O-H fondamental des molécules d'eau. La différence de distribution de force entre les liaisons -H et d'autres espèces moléculaires peut expliquer la largeur de cette bande (M. Mcintosh et al.,2017).
- Après l'analyse des spectres de la figure (16), qui désignent les échantillons d'eau minérales des bouteilles stockées aux vieillissement photo-oxydatif, on ne constate aucun changement dans l'intensité des différentes bandes identifiées.

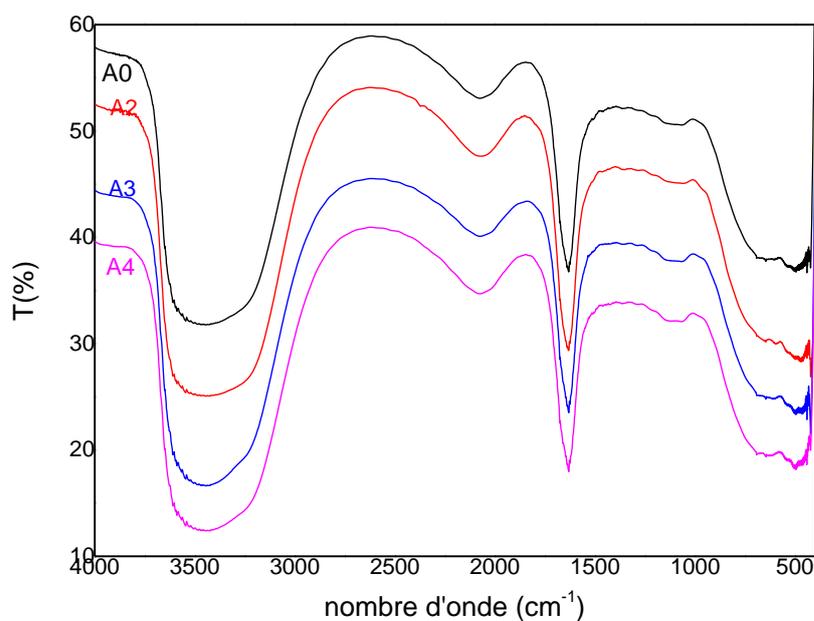


Figure 18. Spectres IR des échantillons d'eaux du vieillissement photo-oxydatif

- Contrairement aux échantillons stockés dans l'étuve thermo-oxydative :
 - L'intensité des bandes commence à se réduire à partir de 30 jours de stockage à l'étuve 40°C . Après 45 jours, on remarque un effet inverse, l'intensité des trois bandes 3500cm^{-1} , 1630cm^{-1} , et 2012cm^{-1} augmente et sera accompagnée par l'apparition de trois pics 2374cm^{-1} , 1080cm^{-1} , et 505cm^{-1} , avec une intensité très faible.

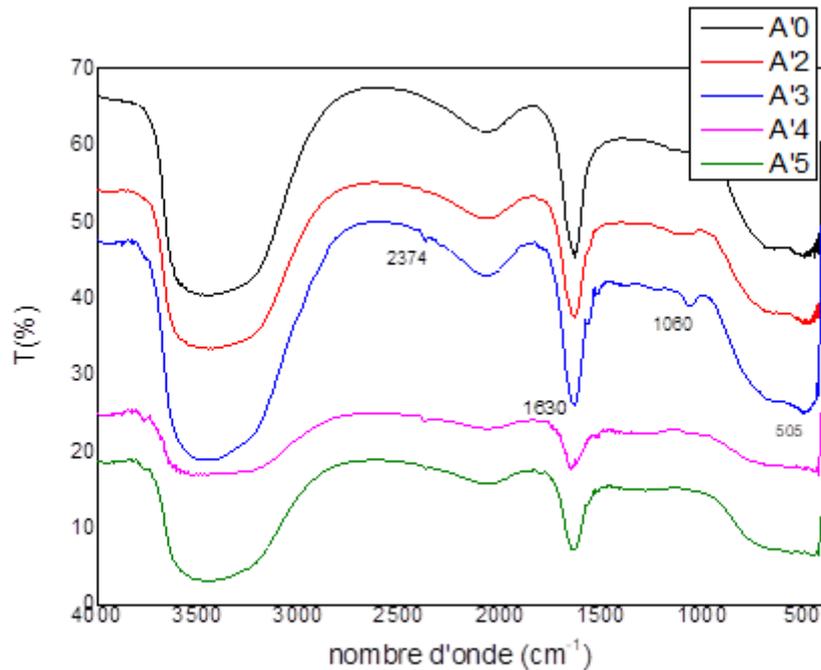


Figure 19. Spectres d'eaux du vieillissement thermo-oxydatif

Discussion :

- En premiers lieux, l'analyse du film PET de l'échantillon de référence par la IRTF a montré une abondance concernant les différentes liaisons C-H et O-H dans les bandes allant de 3431 cm^{-1} à 2961 cm^{-1} et l'absence du pic 1725 cm^{-1} qui représente des vibrations C=O des groupements ester. La forte présence des C-H et O-H on suppose qu'elle est liée à une dégradation thermique (Alzuhairi *et al.*, 2016) lors de la mise en forme des bouteilles
- Dans le cas des échantillons de vieillissement photo-oxydative, on remarque que l'intensité des trois bandes 3500 cm^{-1} , 2012 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} reste stable tout au long de la durée d'exposition (450 jours au temps réel). Contrairement à ceux de l'étuve où après 15 jours de stockage, on remarque déjà un changement :

- L'intensité de La bande 3500cm^{-1} , qui représente des étirements O-H augmente après 45 jours et il y'a apparition de nouveau pics 2374cm^{-1} et 1800cm^{-1} avec une intensité très faible.
- L'analyse des différents spectres fournis par la IRTF a montré un changement dans l'intensité des bandes des films PET étudiés. La diminution de l'intensité des différents pics peut être justifiée par une dégradation qui entraîne un phénomène de migration.
- En tenant compte des conditions de la chambre où nos échantillons de bouteilles ont été stockés (rayonnement d'UV, ventilation, humidité...) on suppose que cette dégradation est liée à :
 - **Une détérioration photochimique** : selon T. Steckenreiter *et al.*, un polymère affecté par des rayonnements d'UV a des ondes à grandes échelles donnera naissance à des composés non-volatiles (T. Steckenreiter *et al.*, 1997). L'exposition d'un film PET à des irradiations modérées ou faibles peuvent provoquer une dégradation assez remarquable (P. Blais *et al.*, 1973).
 - **Une Cristallisation** : en comparant nos résultats avec ceux Z. Chen *et al.*, on peut supposer que la disparition des pics et le changement d'intensité peuvent être causés par une transformation de phase lié au développement de la cristallinité du polymère (Z. Chen *et al.*, 2012).

Avec le temps d'exposition il y'aura un développement de cristallinité celui-ci implique le changement de configuration du groupe éthylène glycol et les liaisons carbonyles entraînant par la suite des changements de positions des bandes d'absorption qui sont attribuées à des isomères de rotations (cis/Trans) et un déplacement de pic (Z. Chen *et al.*, 2012).

- **Dégradation par oxydation** : Une légère augmentation a été constatée pour les bandes 2536cm^{-1} et 2362cm^{-1} qui sont attribuées une déformation axiale du CO_2 (Pereira *et al.*, 2017). Cela peut être dû au déclenchement d'une réaction d'oxydation lors des processus de fabrication des bouteilles et l'augmentation de l'intensité après le vieillissement accéléré nous laisse supposer qu'une autre réaction d'oxydation a eu lieu (T. Steckenreiter *et al.*, 1997).

Comparaison entre le PET et l'eau minérale :

❖ **PET et eau du vieillissement photo-oxydatif :**

Lors de l'analyse des films PET (figure 14) on a conclu une légère modification structurale (disparition des pics 1614cm^{-1} et 1537cm^{-1}). Comme aucun changement n'a été observé dans la structure de l'eau (figure 16) on suppose qu'il n'y ait pas eu de migration des composés de l'emballage vers l'eau.

❖ **PET et eau du vieillissement thermo-oxydatif (40°C) :**

La caractérisation des films PET soumis à une température de 40°C dans une étuve ventilée n'a montré aucun changement, sa structure chimique reste stable. Donc on présume que le changement de l'intensité des échantillons de l'eau n'est pas causé par une migration des molécules du polymère vers notre eau.

Conclusion :

La présente étude avait pour but de déterminer l'effet d'un vieillissement accéléré sur les propriétés physico-chimiques d'un emballage. Les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont permis de conclure que l'exposition d'un emballage fabriqué à partir du polyéthylène téréphtalate a des conditions tels que des rayonnements d'UV, humidité ou un changement de température provoque une dégradation qui est liée à la modification structurale du polymère et par suite des changements dans les propriétés chimiques du matériau.

L'utilisation des deux méthodes de vieillissement, a montré que le vieillissement dans la chambre de vieillissement accéléré, qui implique une dégradation par photo-oxydation, est une des meilleures démarches à suivre pour étudier et caractériser l'évolution d'un produit alimentaire emballé.

L'analyse des paramètres physico-chimiques indique que l'eau minérale de Lalla Khedidja continue d'être conforme au norme de consommation, même après avoir dépassé sa date limite de consommation causé par un vieillissement accéléré.

Liste des références bibliographiques

A.

Al Rayes. L. Th (2013). Etude des interactions PET-eau minerale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires. Chimie analytique. Université Lyon, 189p.

Alarcon. A, Barcelo. B, Caire-Mairisier. F, Delaire. M, Feuilloy.M , Genot. S, Lacaze. C, Pisarik. L, Smati. C.2007. Interaction contenant-contenu, II. Methodologie. S.T.P.Pharma pratique,17 :143-160.

B.

Bach C., Chagnon M., Etienne S., Dauchy. 2011.chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottle: A source of controversy reviewed. Water research,45: 517-583.

Bach C., Dauchy X., Severin I., Munoz J.F., Etienne S., Chagnon M.C.2014. Effect of sunlight exposure on the release of intentionally and/or non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and in vitro toxicity. Food chemistry, 162 :63-71. [https://doi-org.snd11.arn.dz/10.1016/j.foodchem.2014.04.020](https://doi.org/snd11.arn.dz/10.1016/j.foodchem.2014.04.020)

Bencheikh .W., Hattab.Z,Berredjem .Y., Louis.J.2021.Quality Assesment of Various Bottled Water in Algeria : Health-Related Effects Annals of R .S.C.B, 25:15152-15162

C.

Carneado S., Hernandez-Nataren E., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A.2015. Migration pf antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. Food chemistry, 166 :544-550. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.041>

Chaisupakitsin.M, Chairat-utai.P, Jarusiripot.C.2019. degradation of polyethylene terephthalate bottles after long sunlight exposure.Songklanakarin J.Sci. Technol , 41(2) : 259-264.

Chauchard J., Lachenal G.1983. Etude par mesures thermomécaniques et analyse thermique différentielle du comportement thermique de films de polyterephthalique d'éthylène. Thermochemica Acta. 62 :53-64.

Chen. Z, Hay. J.H, Jenkis. M. J. 2012. FTIR spectroscopic analysis of poly (ethylene terephthalate) on crystallization. European polymer journal, 48 : 1586-1610.

Chevalier L., Marco Y., Regnier G.2001. Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET. Med.Ind. 2 :229-248.

Coniglio M.A, Fioriglio C, Laganà P.2020. Non-Intentionally added substances in PET-Bottled mineral water [en ligne]. Chemistry of foods. Jordan .54p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-39134-8>

D.

Dahmani B., Hadji F., Allal F.2002. Traitement des eaux du bassin hydrographique de la Tafina (N-W Algeria). Desalination,152 :113-124.

Décret exécutif n° 04-196 du 15 juillet 2004 relatif à l'exploitation et la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de source.

Directive 2002/72/CE, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.

G.

Gerassimidou S., Lanska P., Hahladakis J.N., Lovat E., Vanzetto S., Geueke B., Groh K.J., Muncke J., Maffini M., Martin O.V., Iacovidou E.2022. Unpacking the complexity of PET drink bottles value chain : A chemicals perspective. Journal of hazardous Materials. 430, p128410. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128410>

Guerfi, F. Th.(2017). Effect de l'emballage plastique en polyéthylène téréphtalate (PET) sur la qualité d'une huile d'olive extra vierge « chemlal ». Sc. Agronomiques : Ecole Nationale Supérieure Agronomique, alger,132p.

H.

Hazzab A. 2011. Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie. Académie des sciences. Institut de France. C.R Géoscience, 343 : 20-31

L.

Labadi. A.S, Hammache. H. 2016. Etude comparative des eaux minérales et des eaux de sources produites en Algérie. Larhyss Journal, 28 :319-342

Lalam.A.E, EL Oulati.A, Merzouki. M, Berrada. S, Bennani.L. 2014.Risque sanitaire liés à la consommation des eaux de boissons conditionnées et commercialisées dans la ville de Fès (Maroc). European journal of scientific research, 125 (2) : 193-206.

M.

McIntoshi. M.L,Nichols.R.L.A, Tani.K, LLeWellin.W.E.2017.Accounting for the species-dependence of the 3500 cm-1 H2O infrared molar absorptivity coefficient implications for hydrated volcanic glasses. American mineralogist, 102 : 1677-1689.

N.

Nguyen Ba, C.2020. Eau thermale : minéralité et autres composants. Annales de dermatologie et de vénéréologie, 147 :1S14-1S19.

Nistico R. 2020. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. Polymer testing, 90, p106-707. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>

P.

Panowicz. R, Konarzewski. M, Durejko. T, Szala. M, Lazinska. M, Czerwinska. M, Prasula. P. 2021. Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) after Thermo-Oxidative Aging. Materials, 14 :3833.

Pirzadeh. E, Zadhoush. A, Haghghat. M. 2007. Hydrolytic and Thermal Degradation of PET Fibers and PET Granule: The Effects of Crystallization Temperature and Humidity. Journal of Applied Polymer Science, 106 :1544–1549.

Rodier.J, Bazin.C, Broutin.J.P, Chambon.P,Rodi.L.1996. L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats. 8e édition. Paris : Dunod. p. 1359-1364.

S.

Sayad. L, Bourouga. M, Bourata. M.S, Chaabani. S, Louati. B, Belksier. M.S. Classification Hydrochimique et statistique des eaux minérales embouteées en algérie.uni : Badji mokhtar,Annaba.

Silaiman. G. M, Lawen. S.E, Shelear H. H. 2011. Effect of storage temperature and sunlight exposure on the physicochemical properties; of bottled water in Kurdistan Region –Iraq. Journal of Applied Science and Environmental Management, 15(1) :147-154

Steckenreiter.T, Balanzat.E, Fuess.H, Trautmann. C. 1997. Chemical modification of PET induced by swift heavy ions. Nuclear instruments and methods in physics research B, 131: 159-166.

V.

Venkatachalam. S, Shilpa. G. Nayak, Jayprakash V. Labde, Prashant R. Gharal, Krishna Rao and Anil K. Kelkar. 2012. Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). Reliance Industries Limited, MIDC, Maharashtra State, India.pp. 75-98. <http://dx.doi.org/10.5772/48612>

Annexe I

Tableau I. Produits commercialisés de cevital agro-alimentaire

Produit	Spécification
Sucre blanc	<ul style="list-style-type: none"> • 1kg doypack • 750 g en morceaux • 1kg, 2kg et 5 kg en sachets
Sucre roux	<ul style="list-style-type: none"> • 750g doypack • 750g en morceaux • 1kg en sachet
Mayonnaise fleurial	<ul style="list-style-type: none"> • Sans conservateur • Bouteille PEHD • Flacon
Ketchup Fleurial	<ul style="list-style-type: none"> • Sans conservateur • Bouteille PEHD
Moutarde fleurial	<ul style="list-style-type: none"> • Moutarde de Dijon pot 350g, 150g • Moutarde douce 230g
Sauce barbecue	<ul style="list-style-type: none"> • Flacon 250g, 470g et 250g • Sans conservateur • PET
Huile elio	<ul style="list-style-type: none"> • 1l , 2l et 5l
Huile fleurial	<ul style="list-style-type: none"> • 1.8l et 4l
Margarine fleurial	<ul style="list-style-type: none"> • En barquette : 250g et 500g • En plaquette : 250g
Margarine la parisienne	<ul style="list-style-type: none"> • Plaquette 500g
Matina	<ul style="list-style-type: none"> • Barquette 250g
Eau minérale lalla khedidja	<ul style="list-style-type: none"> • PET 1.5l et 0.5l
Jus tchina	<ul style="list-style-type: none"> • PET, 2l, 1l et 33cl
Confiture	<ul style="list-style-type: none"> • Abricot et fraise • Boite métallique • 400g et 800g

Annexe II

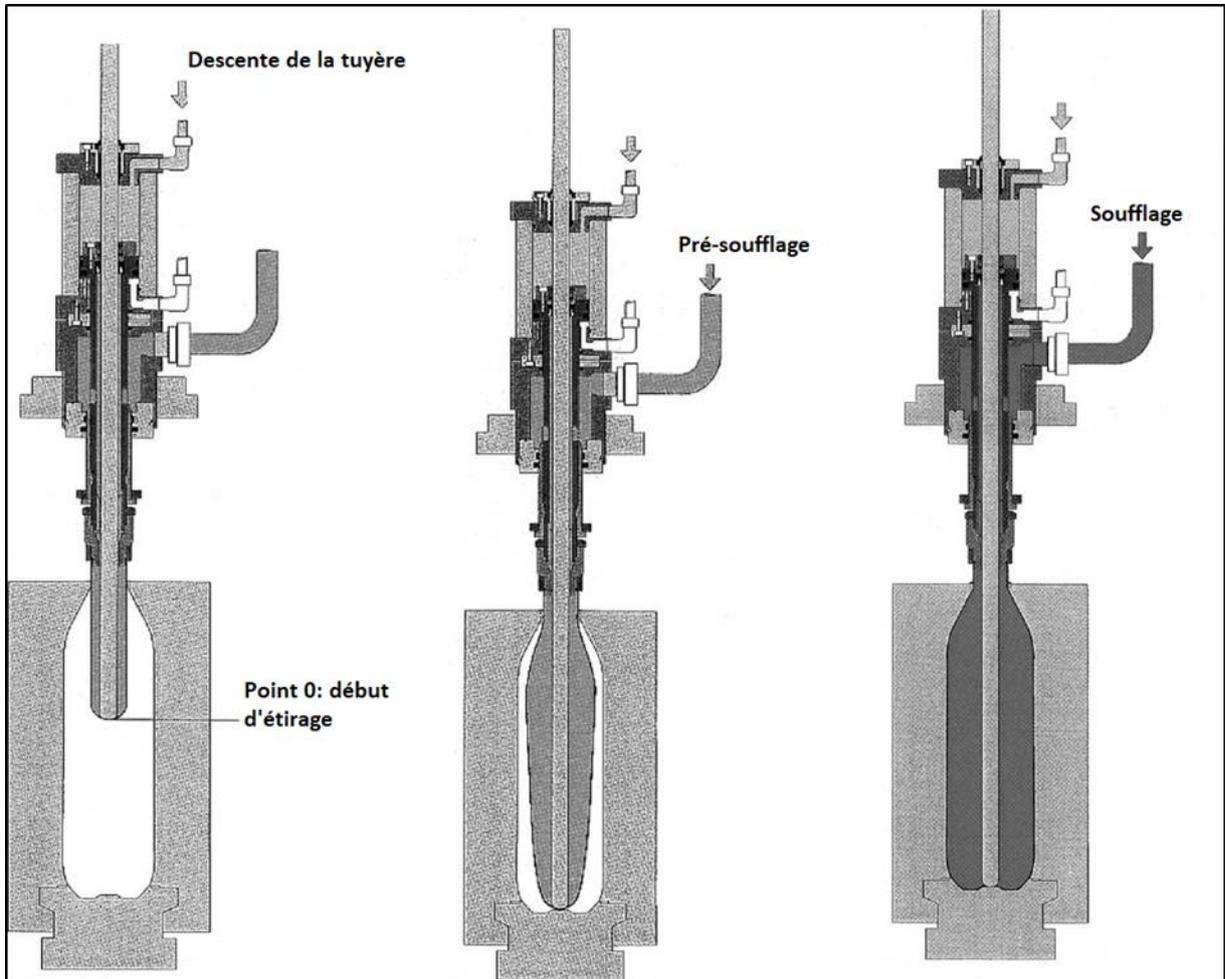


Figure 20. Etape d'étirage, pré-soufflage et soufflage (L. Chevalier et al)

Résumé :

Notre étude a été menée au Complexe Cevital, pour étudier les effets du vieillissement accéléré sur les propriétés physico-chimiques des bouteilles en eau minérale Lalla Khedidja. Les échantillons de bouteilles ont été stocker dans une chambre d'une durée de 225 heure. En parallèle, d'autres échantillons ont été mis dans une étuve ventilée à 40°C pendant trois.

L'analyse FTIR a permis de caractériser le changement de la structure chimique du PET, l'eau et le phénomène de migration causé par les deux méthodes de vieillissement accéléré.

Mots clés : Vieillissement accéléré, IRTF, PET, eau minérale, migration.

Abstract:

Our study was carried out at Complexe Cevital, to investigate the effects of accelerated ageing on the physico-chemical properties of lalla khedidja mineral water bottles. Bottle samples were stored in a chamber for 225 hours. At the same time, other samples were placed in a ventilated oven at 40°C for three hours.

FTIR analysis was used to characterize the change in the chemical structure of PET and water caused by the two accelerated ageing methods.

Key words: Accelerated ageing, FTIR, PET, mineral water, migration.

الملخص

أجريت دراستنا في مجمع سيفيتال لدراسة آثار الشيخوخة المتسارعة على الخواص الفيزيائية والكيميائية لزجاجات المياه المعدنية لالة خديجة. تم تخزين عينات الزجاجة في غرفة لمدة 225 ساعة. في الوقت نفسه، تم وضع عينات أخرى في فرن جيد التهوية عند 40 درجة مئوية لمدة ثلاثة.

جعل تحليل FTIR من الممكن توصيف التغيير في التركيب الكيميائي لـ PET والماء وظاهرة الهجرة الناجمة عن طريقتين من الشيخوخة المتسارعة.

الكلمات المفتاحية: الشيخوخة المتسارعة، PET FTIR، المياه المعدنية، الهجرة.

