



المدونة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

# **République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique**

**Ecole Nationale Polytechnique**  
**Département de Génie de l'Environnement**

**Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement**

**Mémoire de Master**

## **Thème**

**Etude de l'effet du traitement par Plasma Argon sur les  
interactions contenu/contenant, cas des emballages  
destinés aux corps gras**

Réalisé par :

**MEBAUDJ ABDELNACER**

**Soutenu le 22/06/2014 devant le jury suivant :**

**Président de jury: Mr A. CHERGUI, MCA, ENP**

**Examineur: Mr Y.KERCHICH, MCB, Université de Médéa**

**Promoteurs: Mme N.BELHANECHÉ, Pr, ENP**

**Mr H.BALOUL, MAA, Université de Boumerdes**

**Promotion juin 2014**

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة إمكانية الحد من ظاهرة الهجرة بين القناني المصنوعة من البولي إيثيلين تيريفثالات (PET) و العبوات من البولي بروبيلين (PP) مع زيت الزيتون، بإستعمال تقنية معالجة السطوح بالبلازما الأرجون .

أجريت تجارب النزوح مع التحريك في درجة حرارة 20 و 40 درجة مئوية , في وسط مغذي (زيت الزيتون).

تم تحليل ظاهرة النزوح على أساس دراسة أولية, معتمدة على تغير كتلة عينات PET و PP . هذا بالإضافة إلى الأساليب التحليلية بإستعمال: تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و المجهر الإلكتروني الماسح .

**كلمات مفتاحية:** PET, PP , بلازما الأرجون , الهجرة , الإمتصاص , زيت الزيتون .

## Résumé

Ce travail à pour objectif d'étudier la possibilité de réduire le phénomène de migration entre des emballages plastiques à base de polyéthylène téréphtalate (PET) et de polypropylène (PP) avec l'huile d'olive, par l'application d'un procédé de traitement de surface au plasma argon .

Des essais de migration sont effectués à 20 et 40 °C avec agitation dans un milieu simulateur (huile d'olive) .

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PET et de PP. Cela, en plus des méthodes analytiques à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique a balayage (MEB).

**Mots clés :** PET, PP, plasma argon, migration, absorption, huile d'olive.

## Abstract

This work aims to study the possibility of reducing the phenomenon of migration between the bottles made out of polyethylene terephthalate (PET) and containers in polypropylene (PP) with olive oil, by applying a method of surface treatment with argon plasma.

Migration tests are performed at 20 and 40°C with agitation in a simulator environment (olive oil).

The migration phenomenon is studied based on a preliminary analysis based on the change in mass of the test pieces of PET and PP. This, in addition to analytical methods namely: infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords:** PET, PP, argon plasma, migration, absorption, olive oil.

## *Remerciements*

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je remercie Dieu pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais pu voir lumière de ce jour.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à **Mme BELHANECHÉ** et **Mr BALOUL** pour leurs aides et leurs précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire et l'intérêt qu'ils ont toujours témoigné à l'égard de mon travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie **Mr A.CHERGUI**, maître de conférence A à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury, ainsi que **Mr KERCHICHE** qui m'a fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je remercie *Madame S. BELHOUS* *attaché de recherche* au CRNA de *m'avoir donné l'occasion de faire des analyses IRTF au sein de leur centre.*

Je remercie aussi **Mr. R. TADJINE**, Chargé de Recherches au CDTA et **Mr. M. ALIM**, Attaché de Recherches au CDTA qui m'a autorisé à accéder au laboratoire où j'ai effectué le traitement par Plasma Argon.

Je remercie tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, trouvez ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Et enfin j'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille et tous mes amis qui m'ont été d'une grande d'aide durant les années passées à l'école.

# Dédicaces

Je dédie ce travail avec ma grande gratitude et ma profonde affection

A mes très chers parents, que j'aime tant pour leur encouragement et leur grand soutien, que dieu vous protège et vous prête longue vie ;

A mes frères : HICHAM et MOHAMMED;

A mes sœurs: AFAF, WAFA, ZAHRA et ses enfants AYOUB et DOAA;

A mes amis;

A toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à ce travail.



# **Table des matières**

## **Liste des abréviations**

## **Liste des figures**

## **Liste des tableaux**

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### **Chapitre I: Etudes Bibliographiques**

I.1. Approches pour diminuer la migration des additifs.....	3
I.1.1. Modification de surface .....	3
I.1.2. Utilisation de plastifiants permanents .....	5
I.1.3. Utilisation d'un mélange de deux plastifiants.....	5
I.1.4. Utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères .....	6
I.2. Introduction au plasma.....	6
I.2.1.Méthodes de production.....	7
I.3. Effets du traitement plasma.....	9

### **Chapitre II: Méthodologie expérimentale**

II.1. Produits utilisés .....	11
II.1.1. Eprouvettes de PET .....	11
II.1.2. Eprouvettes de PP.....	12
II.1.3. Simulant alimentaire.....	12
II. 2. Traitement par le plasma argon.....	13
II. 2. 1. Dispositif expérimental.....	13
II. 2. 2. Mode opératoire du traitement au plasma argon .....	15
II.3. Mode opératoire des essais de migration .....	16
II.4. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier .....	17
II.4.1. Matériel utilisé .....	17

II.4.2. Mode opératoire .....	18
-------------------------------	----

### **Chapitre III: Résultats et discussions**

III.1. Mesure de la variation de masse.....	19
III.1.2.Evolution du taux de variation de masse .....	19
III.1.2.1. Effet du traitement par plasma argon.....	19
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier .....	22
III.2.1. Analyse des spectres des films du PP avant et après traitement plasma ..	22
III.2.2. Analyse des spectres des films du PP traités avec plasma après contact avec l'huile d'olive.....	23
III.2.3. Analyse des spectres des films de PET avant et après traitement plasma	25
III.2.4. Analyse des spectres des films du PET traités avec plasma après contact avec l'huile d'olive.....	26
III.4. Conclusion .....	30
Conclusion générale.....	31

### **Références Bibliographiques**

## **Liste des abréviations**

**PET** : polyéthylène téréphtalate

**PP** : polypropylène

**IFTR** : Infrarouge à Transformée de FOURIER

**RF** : radiofréquence

## **Liste des Tableaux**

**Tableau II.1** : Propriétés du PET utilisé.....11

**Tableau II.2** : Propriétés de PP utilisé.....12

**Tableau II.3**: Dimensions des éprouvettes en PET et en PP.....16

## **Liste des figures :**

<b>Figure I.1:</b> Représentation de réacteurs plasma pour le traitement de surface et selon divers types de décharges.....	9
<b>Figure II.1:</b> Bouteilles d'huile de tournesol (Elio).....	11
<b>Figure II.2 :</b> Barquette de margarine (MATINA).....	12
<b>Figure II. 3 :</b> Schéma représentatif du dispositif plasma argon.....	13
<b>Figure II.4:</b> Schéma représentatif de la source inductive.....	14
<b>Figure II.5 :</b> Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.....	16
<b>Figure II.6:</b> Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	17
<b>Figure III.1:</b> Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes du PP traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 20°C.....	20
<b>Figure III.2:</b> Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes du PP traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 40°C.....	20
<b>Figure III.3:</b> Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 20°C.....	21
<b>Figure III.4:</b> Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 40°C.....	21
<b>Figure III.5:</b> Spectres infrarouges des éprouvettes du PP avant et après traitement plasma.....	22
<b>Figure III.6:</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.....	23
<b>Figure III.7:</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C.....	23

<b>Figure III.8</b> : Evolution du rapport d'absorbance A 1600 / A 1374 (C=O).....	24
<b>Figure III.9</b> : Evolution du rapport d'absorbance A 1166 / A 1374 (-C-O).....	24
<b>Figure III.10</b> : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET avant et après traitement plasma.....	25
<b>Figure III.11</b> : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C.....	26
<b>Figure III.12</b> : Spectres infrarouges des éprouvettes du PET traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C.....	26
<b>Figure III.13</b> : Evolution du rapport d'absorbances A 1074 / A 1409 (C-O).....	27
<b>Figure III.14</b> : Evolution du rapport d'absorbances A 1475 / A 1409 (CH <sub>2</sub> ).....	28
<b>Figure III.15</b> : Evolution du rapport d'absorbances A 1725 / A 1409 (C=O).....	28
<b>Figure III.16</b> : Evolution du rapport d'absorbances A 2971 / A 1409 (OH).....	29
<b>Figure III.17</b> : Evolution du rapport d'absorbances A 3054 / A 1409 (CH).....	29
<b>Figure III.18</b> : Evolution du rapport d'absorbances A 3639 / A 1409 (OH).....	30



# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. Parmi eux, les emballages en matière plastique sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification.

Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastiques et aliments sont inévitables, mais elles entraînent parfois des défauts de qualité.

Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants technologiques qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments.

En effet, la grande diversité de formulation des polymères pose le problème de contact alimentaire et oblige les utilisateurs à faire des études d'interactions spécifiques pour chaque aliment. Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant. Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit.

De nombreux chercheurs de par le monde se sont intéressés à ce phénomène de transfert entre l'emballage et l'aliment, et plus particulièrement, à la migration des additifs contenus dans un emballage.

Dans le cadre des travaux réalisés pour l'obtention du diplôme d'ingénieur, nous avons montré que des interactions ont lieu entre les emballages en PET et en PP utilisés pour le conditionnement des matières grasses (huile de tournesol et margarine).

Aussi, dans le cadre du présent travail, nous cherchons à diminuer ce phénomène migratoire en modifiant la surface du polymère par réticulation en utilisant une source plasma froid avec l'argon comme gaz plasmagène.

Cette méthode vise à rapprocher les chaînes de polymère en augmentant sa cohésion et en diminuant ainsi le volume libre et en créant un réseau tridimensionnel qui jouera le rôle d'une barrière empêchant ainsi les additifs contenus dans l'emballage de migrer vers l'aliment et l'aliment de ne pénétrer dans l'emballage.

Le traitement par plasma froid dépend de quatre paramètres importants :

- La puissance du plasma ;
- Le temps d'exposition des échantillons au plasma ;
- La pression à l'intérieur du réacteur plasma ;
- La distance entre la source et l'échantillon.

Dans notre étude, nous avons choisi à des paramètres de traitement constants pour tous les échantillons.

En fait, notre travail a consisté à étudier l'influence de plasma froid avec l'argon comme gaz plasmagène afin de réduire le phénomène de migration des additifs contenus initialement dans le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polypropylène (PP), des essais de migration ont été effectués avec agitation continue à 20°C et 40°C durant 12 jours avec l'huile d'olive comme milieu simulateur.

Le phénomène de migration a été analysé en se basant sur la variation de masse des éprouvettes de PP et PET en contact avec l'huile d'olive et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Le présent mémoire est organisé de la manière suivante :

- La première partie consiste en une étude bibliographique sur les différentes approches utilisées concernant la diminution des interactions existantes entre l'emballage et l'aliment ainsi qu'un bref aperçu sur les plasmas, et la techniques d'analyses utilisée ;
- La seconde partie est consacrée à la description de la méthodologie expérimentale suivie, du matériel et des produits utilisés, et enfin l'ensemble des résultats obtenus et leur interprétation;
- Une conclusion générale résumant l'essentiel de ce travail est donnée.

**Chapitre I:**  
**Etudes Bibliographiques**

## **I.1. Approches pour diminuer la migration des additifs**

La migration des additifs à partir des emballages vers les aliments entraîne une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celles-ci. En vue de diminuer ce phénomène, différentes approches ont été développées, parmi elles on cite [1] :

### **I.1.1. Modification de surface**

La modification de la surface des polymères a reçu une grande attention dans le domaine de la recherche en biomatériaux car elle permet d'améliorer la biocompatibilité du polymère sans modifier ses propriétés mécaniques. Cette technique a aussi été utilisée pour réduire la migration des plastifiants. Comme procédés on peut citer :

- **La réticulation extérieure**

Dans ce cas, la surface du plastique réticulée agit comme une barrière au transfert des molécules à l'interface.

Les irradiations UV sont connues pour induire une réticulation en surface, celles-ci peuvent faire diminuer la migration des plastifiants de 50% sans changer le pourcentage de plastifiants [2]. Cependant, cette réticulation est accompagnée d'un effet de dégradation, ces deux actions dépendent de la dose d'irradiation i.e. le temps d'irradiation. La réticulation confère une certaine insolubilité quant à la réaction de dégradation, elle provoque un jaunissement du polymère [3].

La réticulation en surface (par plasma) permet aussi de réduire l'attachement, l'adhésion et la prolifération des cellules microbiennes sur la surface du polymère plastifié [4] .

Il a été trouvé aussi qu'avec un traitement au plasma argon, le pourcentage de migration des plastifiants a diminué avec l'augmentation du temps d'exposition.

**• La modification de la surface hydrophile/ lipophile**

La nature de la surface du polymère régit souvent l'interaction avec certains milieux liquides.

La migration des plastifiants du polymère vers les milieux liquides peut donc être contrôlée en modulant les caractéristiques de la surface. Ce procédé a surtout été testé dans le domaine des biomatériaux. Ainsi, comme techniques de modification, le greffage de groupements spécifiques sous l'action de radiations ionisantes ou des substitutions nucléophiles des atomes ont été testées.

**• Le revêtement extérieur**

La migration du plastifiant de la surface du polymère peut être réduite en enduisant la surface du polymère par un matériau non migrant. Mais ces enduits sont habituellement épais et peuvent souvent causer une réduction de la flexibilité des matériaux polymères. Comme technique de modification, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur qui est généralement employé pour enduire les substrats complexes comme les fibres ou les surfaces intérieures des tubes. Cependant, cette technique nécessite d'opérer à haute température, ce qui la rend impossible à pratiquer sur les substrats thermosensibles [5].

**• L'extraction à partir de la surface**

C'est un procédé simple et efficace qui permet de réduire et de diminuer considérablement les transferts de matière. Il se déroule en deux étapes dont la première consiste à tremper le matériau dans un liquide comme le n-heptane dans des conditions bien déterminées de temps et de température et la deuxième est de le sécher. Ce traitement donne un polymère avec une distribution de plastifiant non uniforme et une surface rigide qui va bloquer le phénomène de migration à l'interface. Les liquides de prétrempage doivent solubiliser le plastifiant sans dissoudre le polymère et doivent également s'évaporer facilement [6].

### **I.1.2. Utilisation de plastifiants permanents**

Les plastifiants permanents présentent un grand avantage du fait de leur faible volatilité.

Actuellement, ils sont étudiés comme alternative des plastifiants traditionnels. Ils sont conçus de façon à être compatibles avec le polymère, et permettent de réduire de façon significative les problèmes de migration posés lors de l'utilisation de plastifiants traditionnels.

Ce sont des copolymères, qui présentent des poids moléculaires nettement plus élevés (en moyenne cinq fois supérieurs à ceux des plastifiants) leur migration se voit donc réduite [7].

En effet, il a été prouvé que les phénomènes de diffusion et de migration sont directement liés aux poids moléculaires des plastifiants utilisés.

Outre leur coût élevé, ces plastifiants permanents présentent des propriétés plastifiantes moindres par rapport aux plastifiants traditionnels, réduisant ainsi la flexibilité du polymère. Ils sont donc en général utilisés en combinaison avec les plastifiants traditionnels, ce qui permet de réduire la migration du plastifiant, mais aussi la migration des autres additifs en augmentant la cohésion au sein de la molécule rendant la diffusion des additifs plus difficile [8].

Un remplacement partiel des plastifiants par ces copolymères permet donc de réduire les interactions contenant-contenu tout en conservant les propriétés du polymère.

### **I.1.3. Utilisation d'un mélange de deux plastifiants**

L'incorporation d'un mélange de deux plastifiants diminue la migration. En effet, les interactions créées entre les deux plastifiants sont si fortes qu'ils ne diffusent pas aussi facilement vers le milieu avec lequel ils sont en contact. Le plastifiant qui diffuse le plus rapidement est retenu par le plus lent. Il a été démontré que l'utilisation d'un mélange de deux plastifiants diminue de 100 à 1000 fois la migration par rapport à des pastilles contenant un seul plastifiant [9].

### I.1.4. Utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères

Des travaux de recherche sont en cours notamment dans le domaine des applications médicales. Le problème demeure le manque d'informations toxicologiques pour ces nouveaux produits.

Dans ce mémoire, nous avons choisi comme méthode de diminution du phénomène de migration **la réticulation de surface** en utilisant une source plasma froid (plasma à décharge). Des notions sur le plasma sont présentées dans ce qui suit.

## I.2. Introduction au plasma

Le terme **plasma** fut introduit par Langmuir pour désigner le gaz ionisé produit dans une décharge électrique et caractérisé par le comportement des particules chargées (électrons et ions) [10].

Les plasmas sont le quatrième état de la matière et représentent près de 99 % de l'univers, au laboratoire. Ils sont généralement produits par des décharges électriques. Ce sont des gaz contenant des atomes, des molécules et des ions dans l'état fondamental ou dans un état excité, des électrons et des photons qui proviennent de la désexcitation des états excités.

Les électrons, particules très légères par rapport aux ions et aux neutres, sont fortement accélérés par les champs électriques et/ou magnétiques et jouent un rôle tout particulier. Il existe de très nombreuses variétés de plasmas qui dépendent de la densité des électrons et de la température (ou énergie) de ces derniers. Ils se distinguent en fait par différents critères [11]:

- leur état d'ionisation, qui peut aller de très faible (quelques électrons dans un « océan » de neutres) à totalement ionisés (il n'y a plus que des électrons et des ions) ;
- les collisions entre les particules les composant, avec des plasmas relevant de la cinétique classique et de l'équation de Boltzmann. Là encore, on peut les séparer,

d'une part, en **plasmas thermiques** où les collisions sont très nombreuses (pression au voisinage de la pression atmosphérique) et l'ionisation due à un effet thermique et, d'autre part, en **plasmas de décharges** où la distance parcourue entre deux collisions est suffisamment importante pour que l'ionisation puisse se faire par collision directe ;

- les **plasmas sans interactions** (ou pratiquement sans collisions) où les particules chargées se déplacent sous l'effet des champs électriques et magnétiques (atmosphères où les pressions sont très faibles  $< 0,1$  Pa) ;
- les **plasmas relativistes** où les vitesses des particules se rapprochent de celle de la lumière ;
- les **plasmas très denses et entièrement ionisés** qui se comportent comme des solides ou des liquides (particules submicroniques chargées) ;
- les **plasmas relevant des statistiques quantiques** comme celle de Fermi-Dirac, par exemple un gaz d'électron.

### I.2.1.Méthodes de production

Très souvent deux catégories de plasmas sont définies : les plasmas naturels et les plasmas créés par l'homme. Ils sont produits dans une gamme de pression si importante qu'on les caractérise généralement en fonction de la température des électrons  **$T_e$**  et de la densité des électrons  **$n_e$** .

Les **plasmas naturels** composent 99 % de l'Univers et les premiers connus furent la foudre et les aurores boréales.

Les **plasmas peuvent être générés** en faisant passer un courant électrique à travers un gaz. Comme les gaz à température ambiante sont d'excellents isolants, il convient de générer un nombre suffisant de porteurs de charge pour rendre le gaz conducteur. Cela est connu sous le nom de phénomène de **claquage électrique** et peut être accompli de différentes manières (le claquage crée un chemin conducteur entre une paire d'électrodes et induit une décharge dans le gaz).

Un plasma peut être défini comme un gaz excité, de charge neutre, constitué de molécules, d'atomes, d'ions, d'électrons, de rayonnement ultraviolet, en particulier du rayonnement, noté VUV dans la littérature sur les plasmas.

Schématiquement, un appareil de production de plasma est composé de trois modules [12]:

- une source d'excitation (ondes électromagnétiques, décharge électrique...). Les fréquences les plus utilisées sont soit du type radiofréquence (RF) de 13,56 MHz, soit du type micro-onde (MW) de 2,45 GHz. Avec cette dernière fréquence, il a été montré que l'efficacité de production des paires e<sup>-</sup>/ions est plus grande pour une même densité de puissance absorbée dans le plasma;
- un groupe de pompage (100 à 10<sup>-4</sup> Pa) ;
- un module de réaction, constitué des systèmes d'introduction de gaz et de contrôles (débitmètres, vannes...), et de l'enceinte dont le volume peut aller de 1 cm<sup>3</sup> à plusieurs mètres cubes.

Les plasmas à pression ambiante sont généralement appelés [13]:

- décharges couronnes (ou encore corona). Ce type de plasma est très utilisé depuis plusieurs décennies pour le traitement des films plastiques. Il est aussi développé pour des objets à trois dimensions ;
- décharges à barrière diélectrique initiant de véritables phases plasma homogènes à pression atmosphérique. Leur développement industriel est encore limité.

Techniquement, l'amorce du plasma est créée par un arc électrique entre deux électrodes ou entre des électrodes en séries. Toutes sortes de configurations existent s'adaptant à des objets de géométries plus ou moins complexes (figures I.1a et I.1b). Cependant le traitement d'objets plans ou filiformes est privilégié [13].

Concernant les plasmas sous vide partiel, généralement primaire (quelques Pa), les configurations sont nombreuses (figures I.1 c et I.1 e). Ces plasmas se font en réacteur fermé. L'équipement comprend un bloc de pompage, une enceinte étanche (en verre, en alliage métallique non magnétique) et un émetteur d'ondes électromagnétiques (radiofréquence (13,56 MHz, figure I.1 c), microondes (254 MHz, figure I.1 e) voire à l'aide de bobines magnétiques (figure I.1 d)) [13].

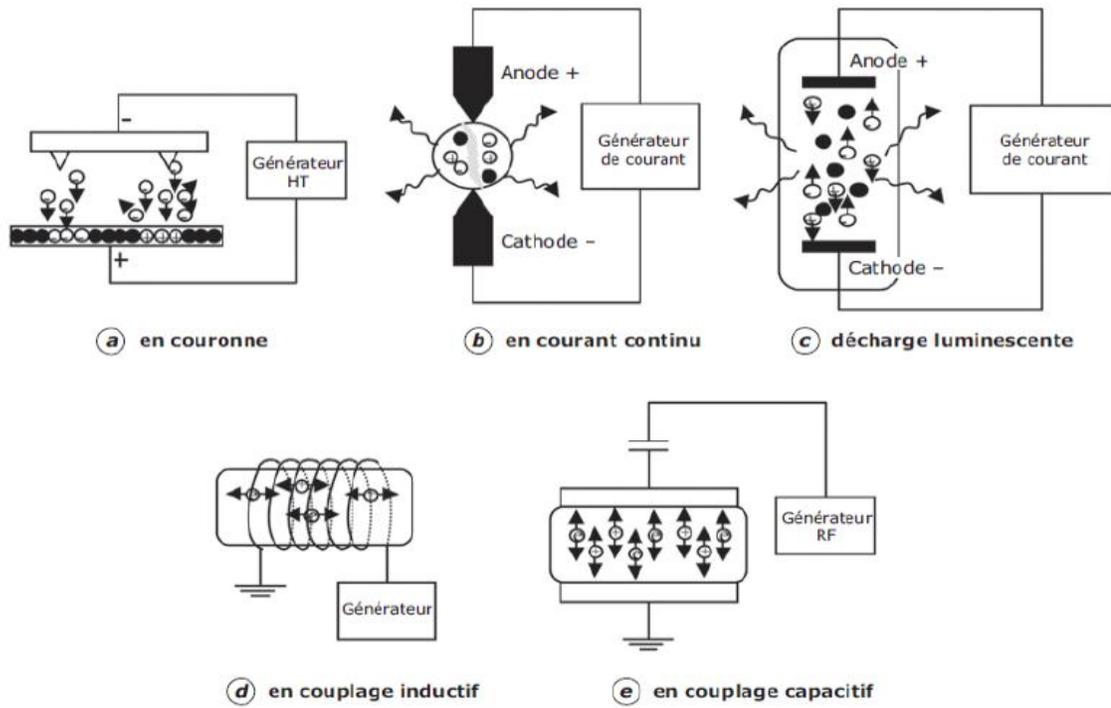


Figure I.1: Représentation de réacteurs plasma pour le traitement de surface et selon divers types de décharges [13]

### I.3. Effets du traitement plasma

Lors du traitement plasma, **quatre effets importants** sont observés [14]:

- **le nettoyage de la surface**, par le retrait des contaminants organiques et des produits de basse masse molaire (comme les additifs de la surface) ; c'est une des plus importantes actions d'amélioration des surfaces traitées plasma. Les autres procédures de nettoyage laissent une couche de contaminants organiques. Il est très difficile et cher d'obtenir des solvants ou de l'eau en quantité industrielle, qui contiennent moins de 10 ppm. de produits non volatils, ce qui entraîne qu'une surface nettoyée avec des liquides reste contaminée.

- **l'ablation ou l'attaque du polymère** qui peut créer une forte rugosité de la surface ; elle se distingue du nettoyage par la quantité de matériau enlevé. L'érosion est nécessaire sur les polymères extrêmement contaminés. Pour les matériaux semi-cristallins, la partie amorphe est attaquée plus vite que la partie cristalline, une rugosité apparaît où les zones amorphes sont en creux ;
- **la réticulation** des couches de surface ; **la réticulation** : le CASING (*Crosslinking via Activated Species of Inert Gases* ) a été le premier effet reconnu d'un traitement plasma. Comme le suggère l'acronyme, le CASING intervient lorsque le polymère est exposé à un plasma de gaz noble (He, Ar...) qui peut créer des radicaux libres, mais n'ajoute pas de nouvelles fonctions chimiques. Les radicaux libres créés peuvent réagir avec des radicaux de la surface ou avec d'autres chaînes du polymère par une réaction en chaîne. Si le radical peut migrer le long de la chaîne, il peut y avoir recombinaison, ramification ou réticulation.
- **la modification de la composition chimique** qui peut intervenir durant le traitement ou lors de la remise à l'air.

Dans tous les cas, l'énergie des espèces créées va de quelques eV à une dizaine d'eV. Cette énergie est transférée à la surface du matériau par bombardement, ce qui induit alors une modification chimique de la surface sur une épaisseur de quelques couches moléculaires.

## **Chapitre II:**

### ***Méthodologie expérimentale***

## II.1. Produits utilisés

### II.1.1. Eprouvettes de PET

Nous avons découpé nos échantillons de PET à partir des bouteilles d'huile de tournesol de marque **Elio** fabriquées dans le complexe industriel agroalimentaire CEVITAL de BEJAIA.



**Figure II.1: Bouteilles d'huile de tournesol (Elio)**

Quelques caractéristiques des bouteilles de PET sont données ci dessous :

**Tableau II.1: Propriétés du PET utilisé [15]**

Aspect	Granulés sphériques et ou cylindriques de forme homogène
Température et temps de Séchage	160 / 170 °C – 04 / 05 h
Point de fusion	247 ± 2 °C
Température de moulage	270 / 290 °C
Densité	1,39 ± 0,01 gr/cm <sup>3</sup>
Indice de viscosité	0,8 ± 0,02 dl/gr
Teneur en eau (humidité)	< 0,2 (% Pondéral)
Impuretés (Poussière)	< 0,02 (% Pondéral)
Point de cristallisation	250 ± 5 °C
Poids de 100 granulés	1,4 ± 0,1 gr

### II.1.2. Eprouvettes de PP

Ces dernières sont déchouées a partir de barquettes de margarine MATINA fabriquées au niveau du complexe CEVITAL.



Figure II.2 : Barquette de margarine (MATINA)

Le tableau ci-dessous résume quelques caractéristiques du propylène :

Tableau II.2 : Propriétés de PP utilisé [35]

Caractéristiques	Valeur
Point de fusion (°C)	165
Résistance a la tractation (MPa)	25
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0.905
Indice de fluidité (g/10 min)	55

### II.1.3. Simulant alimentaire

L'huile d'olive brute est utilisée comme simulant alimentaire de corps gras pour les essais de migration pour les deux polymères (PP et PET).

## II. 2. Traitement par le plasma argon

### II. 2. 1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure II.3 , est composé :

- d'une *enceinte sphérique* en acier inoxydable de 1 m de diamètre muni d'un hublot en quartz et de 18 flasques qui permettent d'accéder à l'intérieur de la chambre. Celle-ci est raccordée à un système de pompage (primaire et secondaire) destiné à évacuer l'air jusqu'à atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar.

- Une *source inductive* composée d'un tube en pyrex entouré d'une bobine en cuivre refroidie par un système de pompage d'eau. La création du plasma se fait grâce au champ électrique E dû à la différence de potentiel entre les spires de la bobine et au champ magnétique dû à la variation alternative du courant de la bobine. Le réglage de la puissance se fait par un générateur radiofréquence RF (13.56 MHz) via un adaptateur d'impédance de marque SAIREM, le rôle de ce dernier étant de minimiser, voire annuler, la puissance réfléchie et ainsi protéger le générateur et le manipulateur.

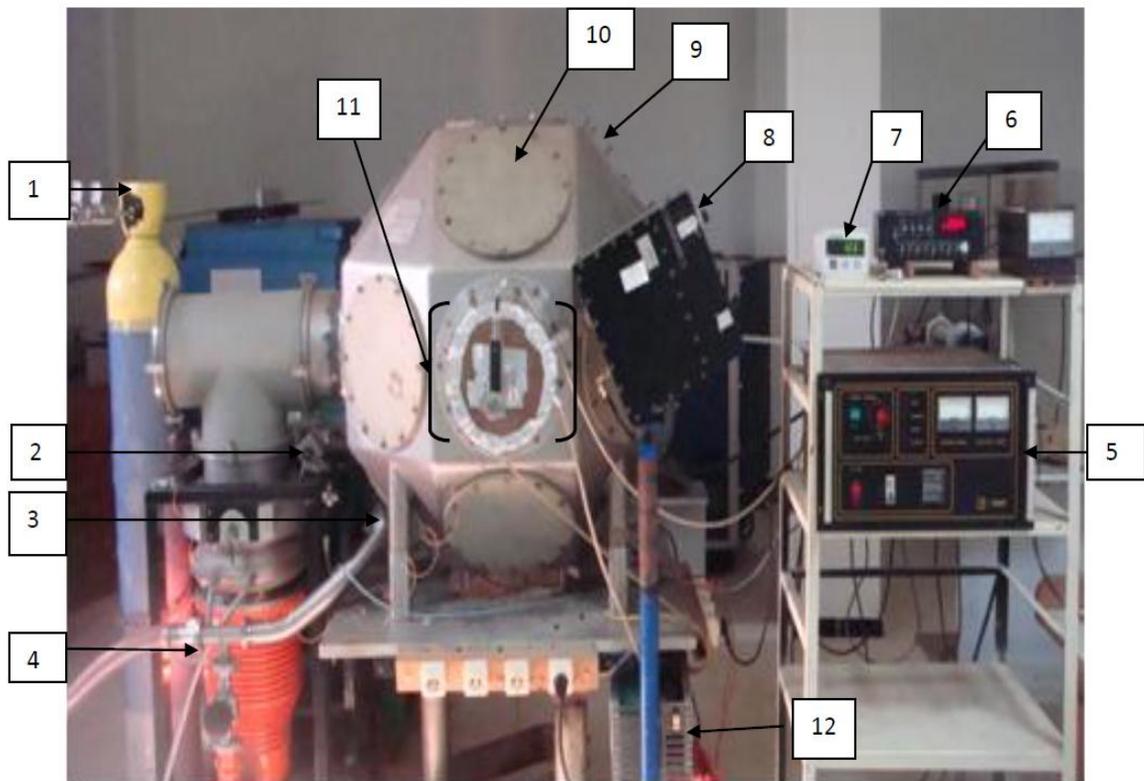


Figure II. 3 : Schéma représentatif du dispositif plasma argon

- 1- Bouteille gaz Argon ;
- 2- Vanne pour casser le vide ;
- 3- Vanne pour remettre le vide ;
- 4- Pompe secondaire ;
- 5- Source RF ;
- 6- Débit mètre ;
- 7- Baromètre
- 8- Adaptateur ;
- 9- Réacteur ;
- 10- Flasque ;
- 11- Source ;
- 12- Refroidisseur.

L'introduction du gaz argon pur à 99,9999 % se fait à travers un capillaire en cuivre. Un débit mètre (MKS type 247 D) contrôle la quantité injectée. Un support en verre d'une longueur de 1,50m et d'un diamètre de 12 mm sert de porte-échantillon.

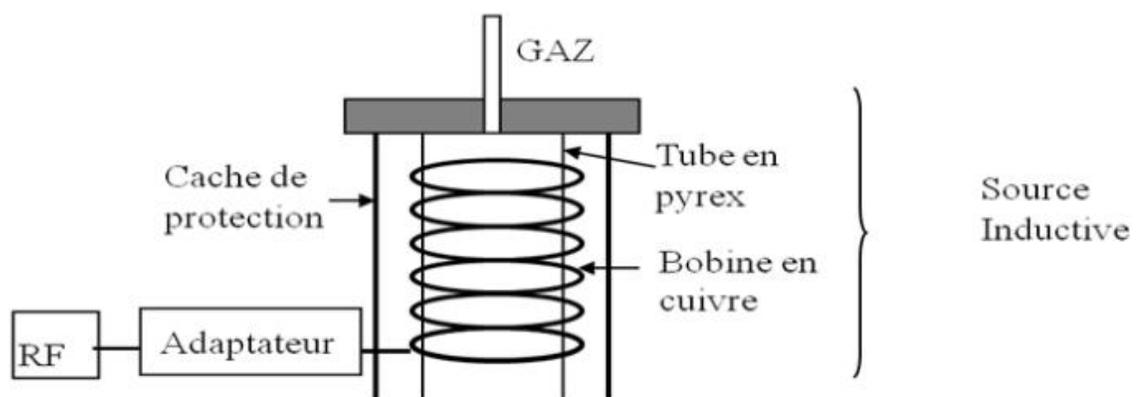


Figure II.4: Schéma représentatif de la source inductive

Le phénomène que nous étudions dépend de 4 paramètres importants: la puissance, la pression, le temps d'exposition et la distance entre la source et l'échantillon. Dans notre étude, nous avons utilisé une puissance de 60 W, un temps d'exposition de 1 minute, une pression  $1,1 \cdot 10^{-1}$  mbar et une distance entre la source et l'échantillon de 1cm.

## **II. 2. Mode opératoire du traitement au plasma argon**

D'importantes étapes ont été suivies pour le bon déroulement du traitement :

- Placer l'échantillon sur le support et faire entrer le support à l'intérieur de l'enceinte ;
- Enclencher le système de pompage primaire jusqu'à atteindre une pression résiduelle de  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar ;
- Ouvrir la bouteille de gaz et injecter le gaz argon et attendre que la pression à l'intérieur du réacteur se stabilise ;
- Allumer la RF, augmenter la puissance jusqu'à une valeur voulue tout en faisant attention que les ondes électromagnétiques réfléchies restent nulles.

Après traitement,

- Eteindre la source excitatrice RF ;
- Stopper l'injection du gaz vecteur ;
- Casser le vide pour faire entrer l'air ;
- Retourner l'échantillon ou le changer ;
- Réenclencher le vide.

Les échantillons de PP et PET ont été traités des deux cotés vu que les deux faces sont mises en contact avec le milieu simulateur.

Le temps d'attente pour atteindre un vide résiduel de  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar est d'une heure et demie à peu près.

### II.3. Mode opératoire des essais de migration

Le mode opératoire est simple et consiste à découper de fines éprouvettes en PET et en PP, et dont les dimensions sont données dans le tableau II.3.

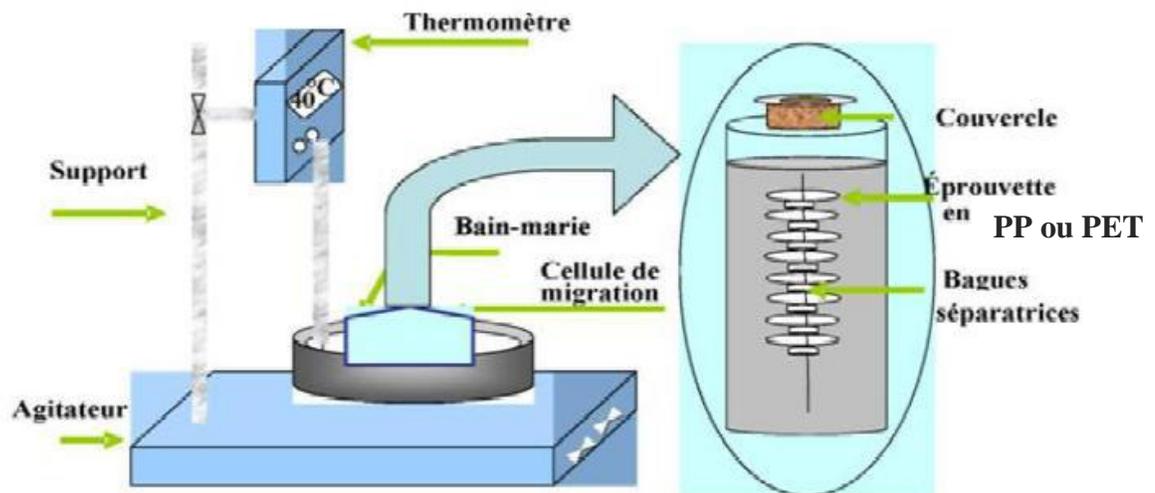
**Tableau II.3: Dimensions des éprouvettes en PET et en PP**

Eprouvette en PP	Eprouvette en PET
- Diamètre : $1 \pm 0,1$ cm	- Coté : $1 \pm 0,1$ cm
- Epaisseur : $0,05 \pm 0,0001$ cm	- Epaisseur : $0,036 \pm 0,0001$ cm

Pour chaque polymère, les essais de migration se sont étalés sur 12 jours, avec agitation continue et à deux températures (20 et 40°C), afin de montrer l'effet des conditions de contact sur les phénomènes d'interactions entre les éprouvettes et l'huile d'olive.

La cellule de migration est en verre et contient quatre éprouvettes immergées dans un volume d'huile de 40 cm<sup>3</sup>, insérées dans une tige en acier inoxydable et séparées par des bagues en verre pour .

Les essais de migration ont été réalisés séparément pour chaque polymère (PET et PP). La figure II.5 illustre le dispositif expérimental utilisé.



**Figure II.5 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration**

Afin d'étudier la migration, on suit la variation de masse par un prélèvement chaque trois jours des pastilles, ainsi qu'un prélèvement de 10 ml du simulateur (huile d'olive).

Les pastilles sont prélevées puis essuyées, puis pesées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0.0001 mg. matérielle

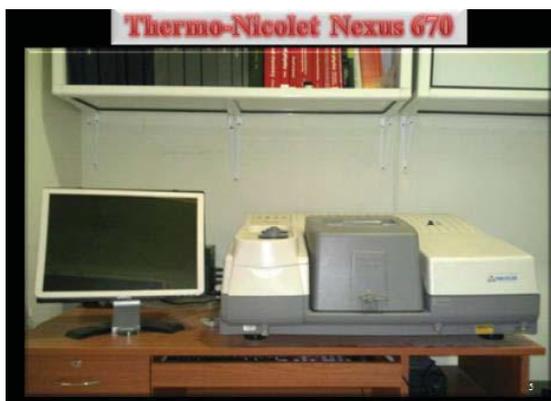
## II.4. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

Cette méthode est utilisée dans le but de faire une étude qualitative, en identifiant les espèces qui ont migré.

### II.4.1. Matériel utilisé

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre **Thermo-Nicolet « Nexus » 670**. Les mesures sont effectuées avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et 32 balayages. Le logiciel **ESSENTIAL FTIR** est utilisé pour les traitements des spectres (correction de ligne de base, normalisation,...) et les déconvolutions.

Le spectromètre FT-IR fonctionne sous les mêmes principes qu'un simple spectromètre. Ses mécanismes sont logés dans deux compartiments: Banc optique et le compartiment de l'ordinateur comme le montre la figure II.6.



b) le compartiment de l'ordinateur



a) Bac optique

Figure II.6: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

## **II.4.2. Mode opératoire**

L'analyse a été faite sur des éprouvettes de PET et PP qui ont subi les tests de migration et pour cela on a procédé comme suit :

Les éprouvettes en PET ont été analysées telles quelles vu leur transparence tandis que pour le PP, l'analyse a directement été effectuée selon le mode ATR.

# **Chapitre III:**

## **Résultats et discussions**

### III.1. Mesure de la variation de masse

L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps a été suivie. Elle est calculée selon la relation suivante :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = \left[ \frac{m_t - m_0}{m_0} \right] * 100$$

Sachant que :  $m_t$  est la masse de l'échantillon essuyé et pesé plusieurs fois jusqu'à stabilisation de la masse et  $m_0$  la masse initiale.

Cette mesure a pour but d'identifier le phénomène qui se produit lors du contact entre les éprouvettes et le milieu simulateur.

En effet, s'il y a augmentation du taux de variation de masse, cela indique une pénétration du milieu simulateur dans la pastille de PP, c'est le phénomène de sorption. Par contre, s'il y a une diminution du taux de variation de masse, cela indique une perte de masse, donc migration des additifs du PP vers le milieu simulateur.

#### III.1.2. Evolution du taux de variation de masse

Des études préliminaires ont montré l'existence de deux phénomènes qui peuvent avoir lieu dans le cas d'interaction contenu/contenant qui sont :

- Le phénomène de sorption
- Le phénomène de migration

##### III.1.2.1. Effet du traitement par plasma argon

Les figures III.1 , III.2 , III.3 et III.4 montrent l'évolution du taux de variation de masse dans le cas des deux polymères PP et PET traités avec plasma et non traités à différentes températures (20°C et 40°C).

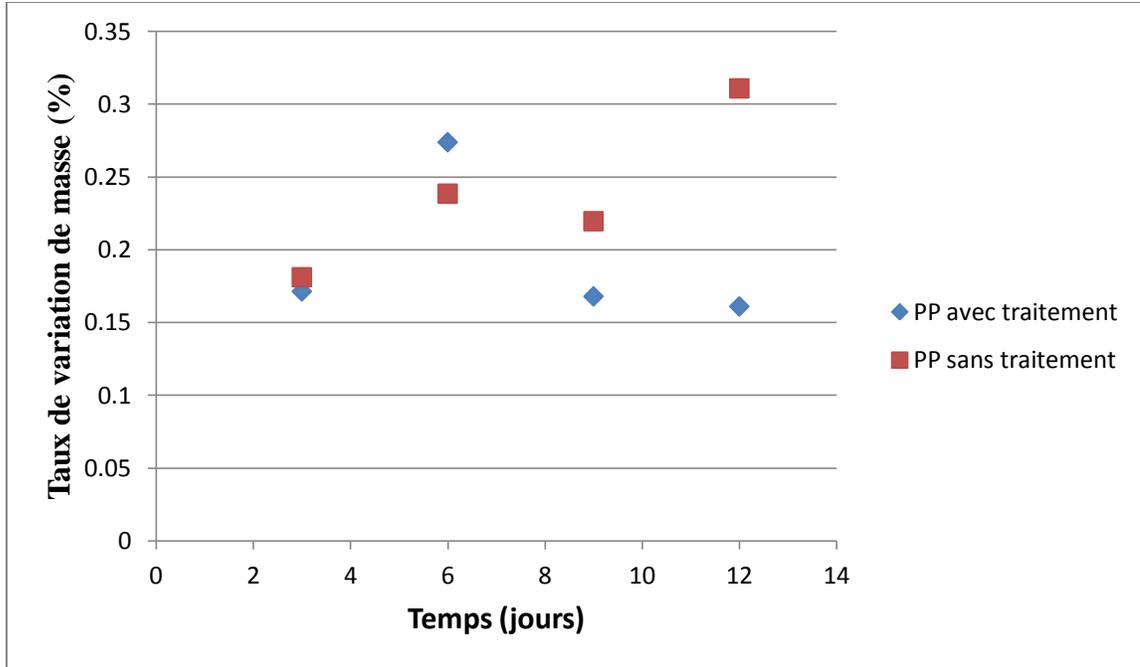


Figure III.1: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes du PP traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 20°C

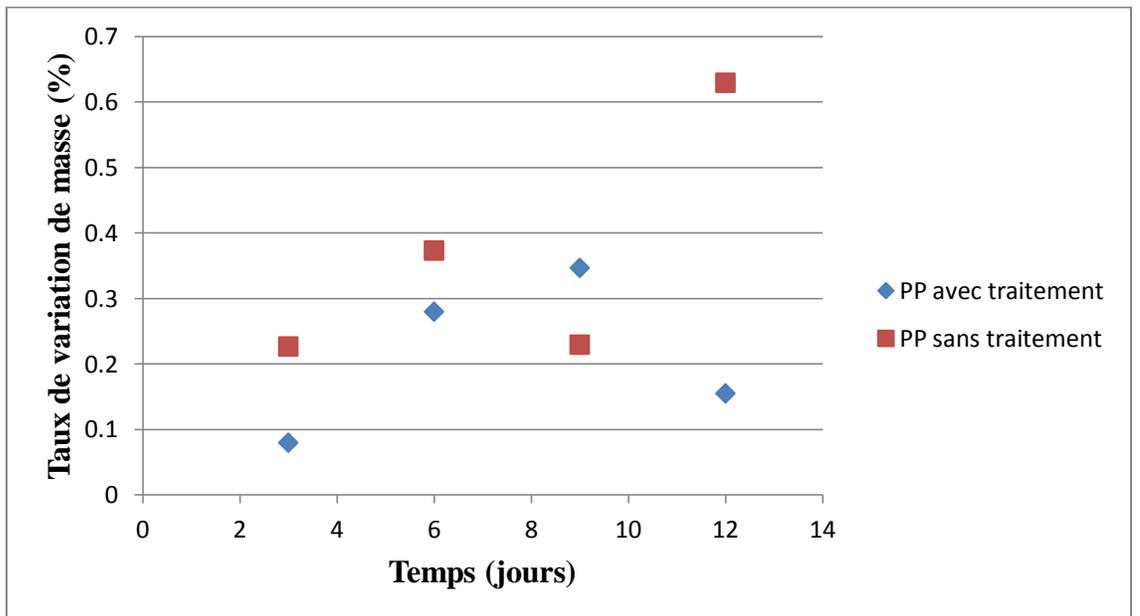


Figure III.2: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes du PP traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 40°C

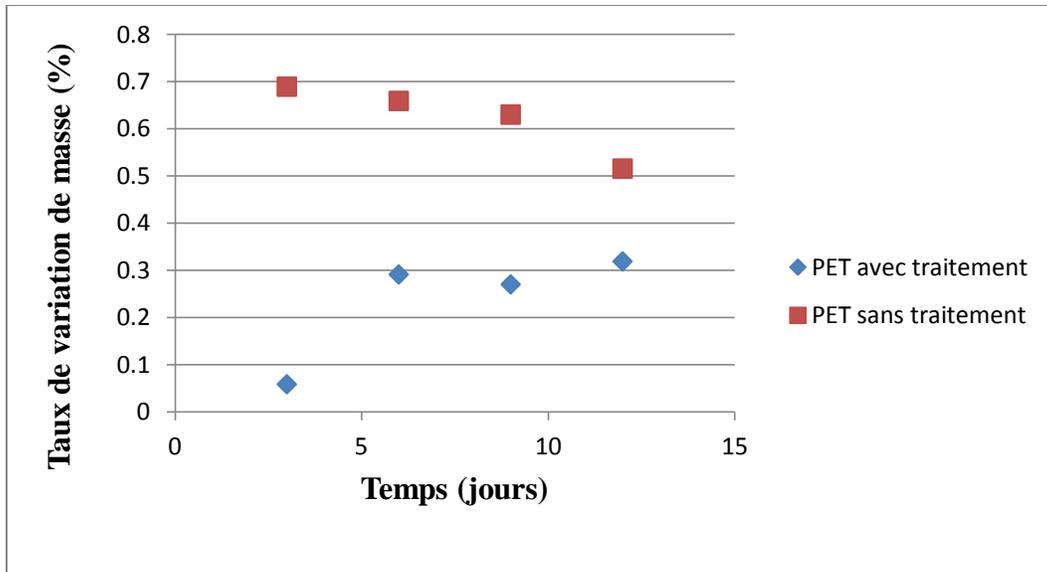


Figure III.3: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 20°C

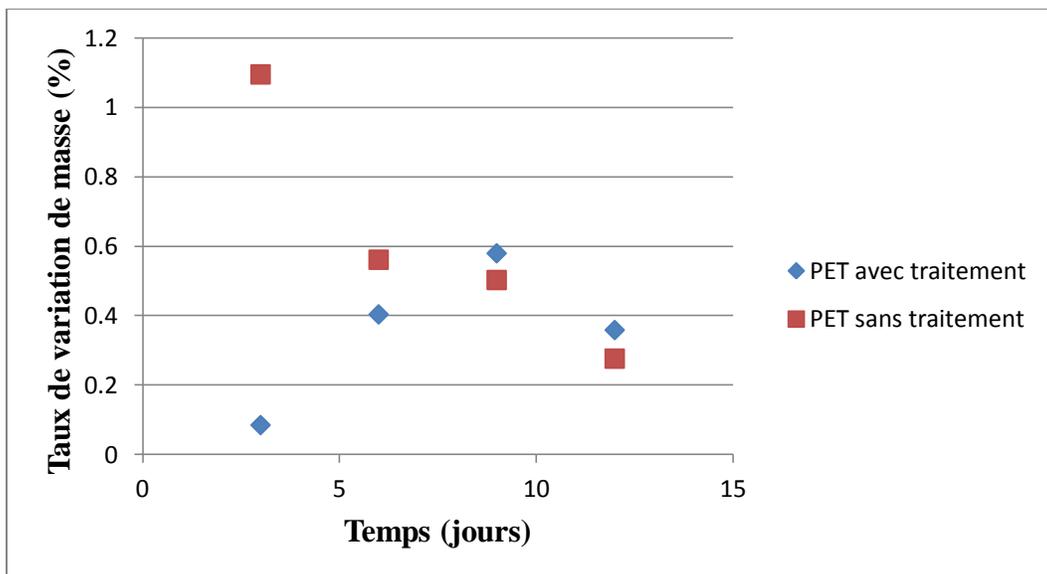


Figure III.4: Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes de PET traitées et non traitées avec plasma en fonction du temps à 40°C

Globalement, on remarque, à partir des courbes, que le taux de variation de masse en fonction du temps est moins important pour les éprouvettes de PET et PP traitées avec plasma que celles non traitées, à 20 et 40 °C.

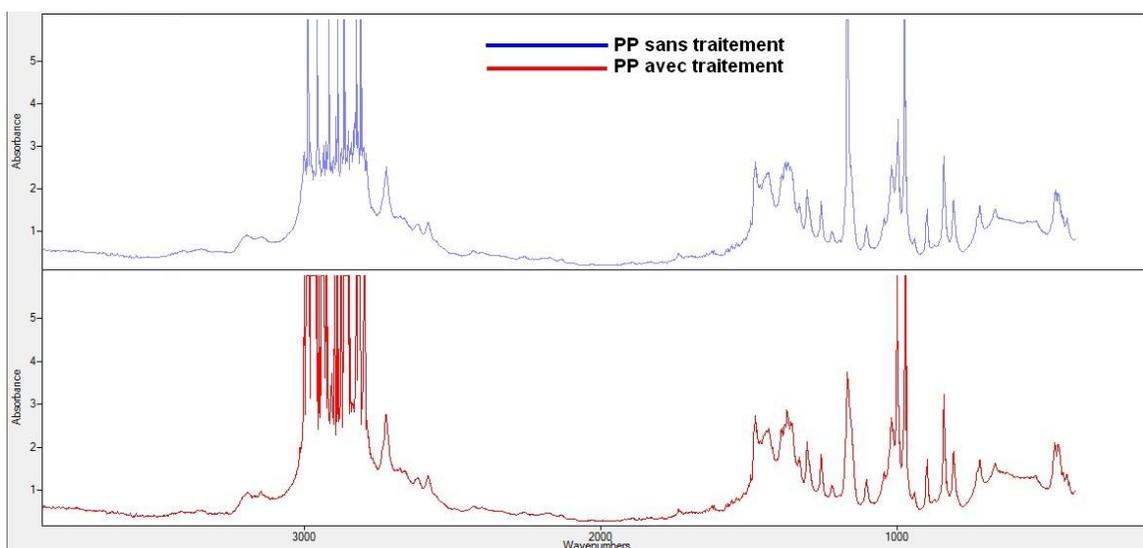
Ainsi les résultats obtenus montrent que le traitement par plasma argon influe sur la variation de masse dans le milieu simulateur considéré d'une façon positive car les phénomènes de migration et de sorption sont moins importants.

Par ailleurs, il peut être noté que les écarts des taux de variation de masse sont plus notables entre les éprouvettes de PET traitées et non traitées en comparaison avec celles en PP. ces résultats indiquent que le PET est plus sensible au traitement que le PP.

## III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

### III.2.1. Analyse des spectres des films du PP avant et après traitement plasma

La figure III.5 illustre la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PP avant et après traitement plasma.



**Figure III.5: Spectres infrarouges des éprouvettes du PP avant et après traitement plasma**

Globalement, nous remarquons que les spectres infrarouges sont pratiquement identiques.

### III.2.2. Analyse des spectres des films du PP traités avec plasma après contact avec l'huile d'olive

Les figures III.6 et III.7 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PP ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40 °C, respectivement pendant 9 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

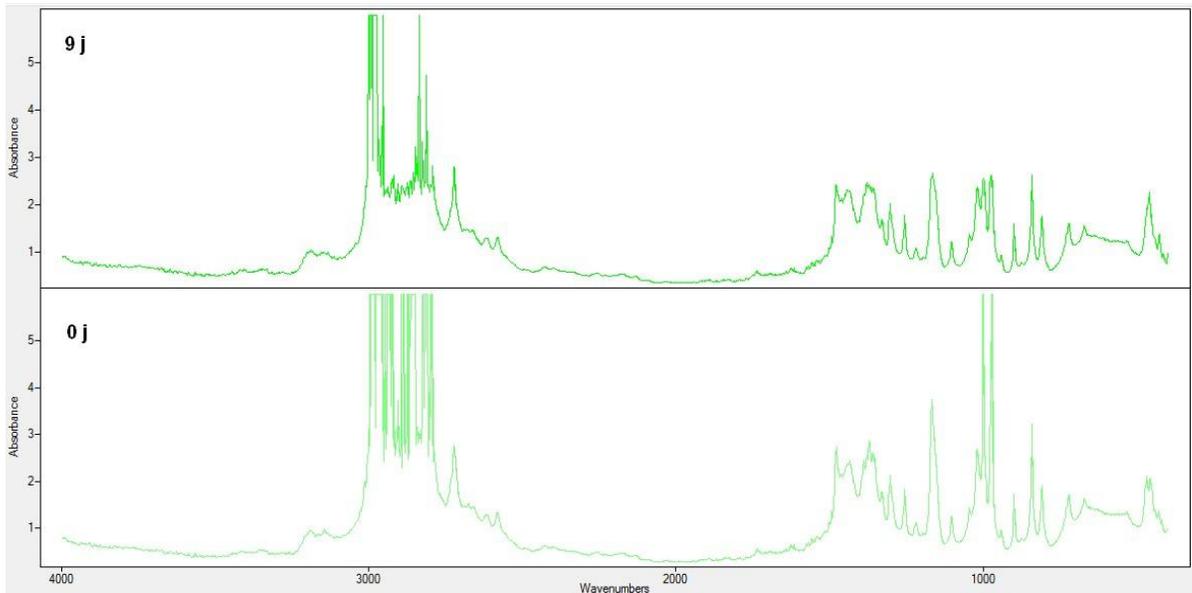


Figure III.6: Spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C

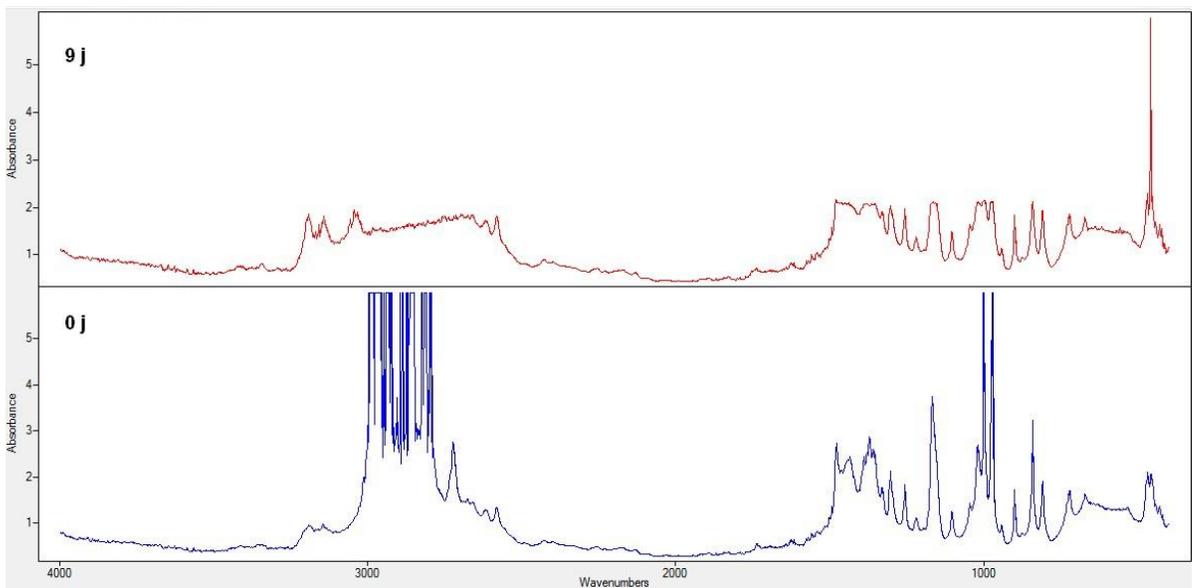


Figure III.7: Spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C

Une estimation semi quantitative de la migration des additifs s'avère nécessaire car les différents spectres obtenus ont montré qu'il y a effectivement un changement des bandes de vibration. Pour cela on prend comme bande de référence le pic à  $1374\text{ cm}^{-1}$  puis on calcule les rapports d'absorbances suivants :

-migration des constituants contenant C=O:  $A_{1600} / A_{1374}$

-migration des constituants contenant -C-O:  $A_{1166} / A_{1374}$

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les figures III.8 et III.9 :

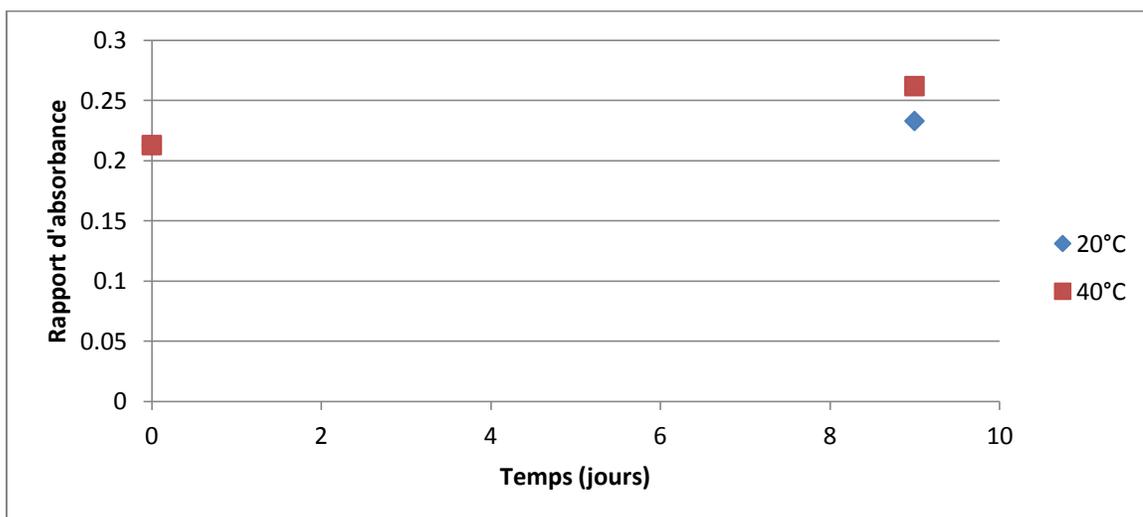


Figure III.8 : Evolution du rapport d'absorbance  $A_{1600} / A_{1374}$  (C=O)

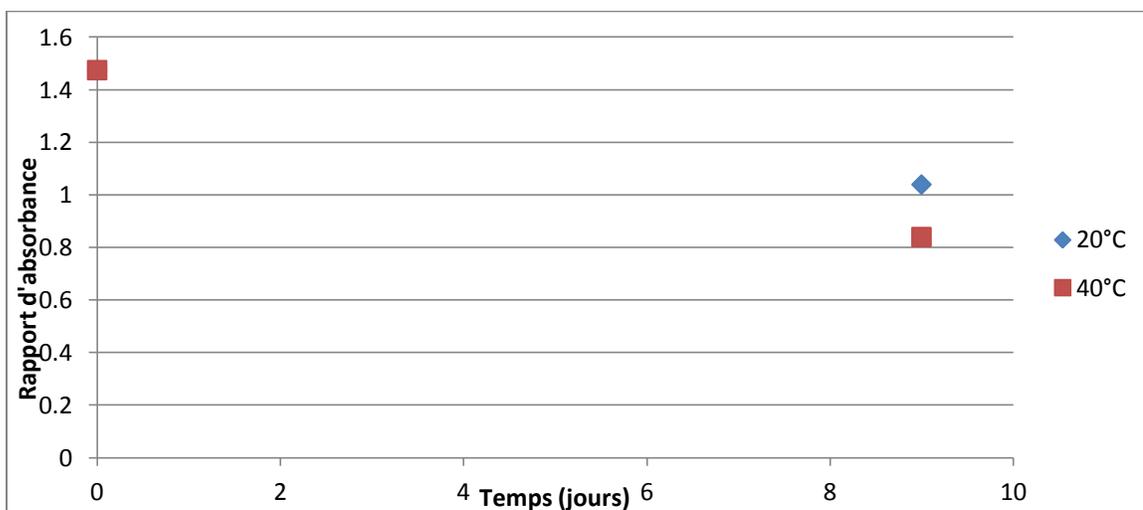


Figure III.9 : Evolution du rapport d'absorbance  $A_{1166} / A_{1374}$  (-C-O)

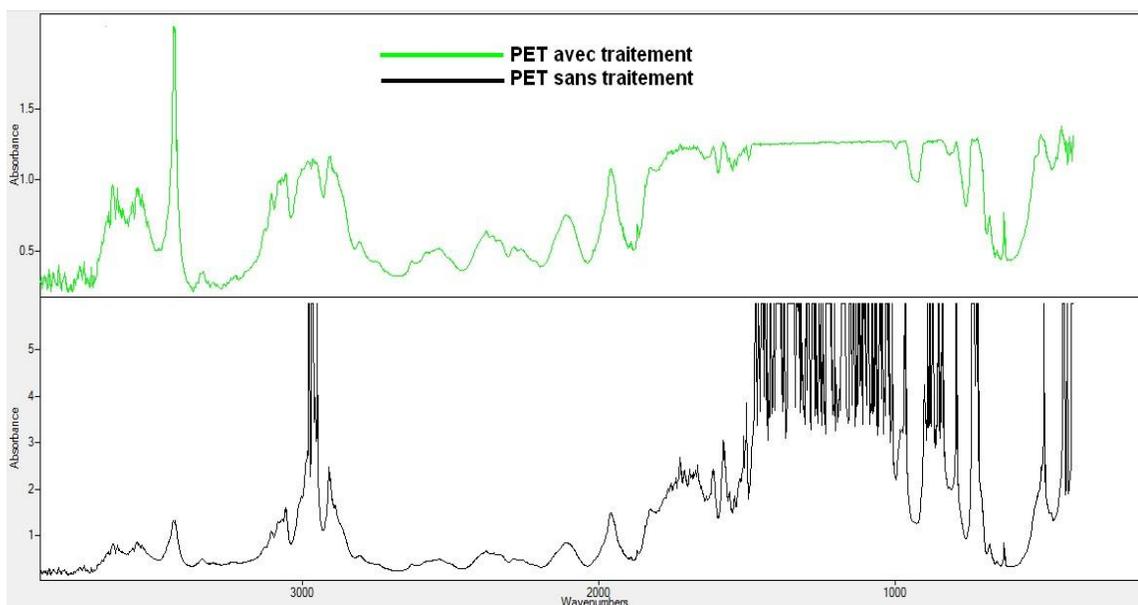
D'après l'évolution des courbes correspondant aux rapports d'absorbances obtenus dans le cas de PP :

On note qu'il y a une légère variation qui s'explique par le fait qu'il y ait des interactions et qui sont amplifiées par la température.

Cette variation est plus faible par rapport aux résultats obtenus dans le cas des échantillons non traités [17] avec plasma, se qui confirme qu'il ya un effet plutôt positive du traitement.

### III.2.3. Analyse des spectres des films de PET avant et après traitement plasma

La figure III.10 illustre la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PET avant et après traitement plasma.

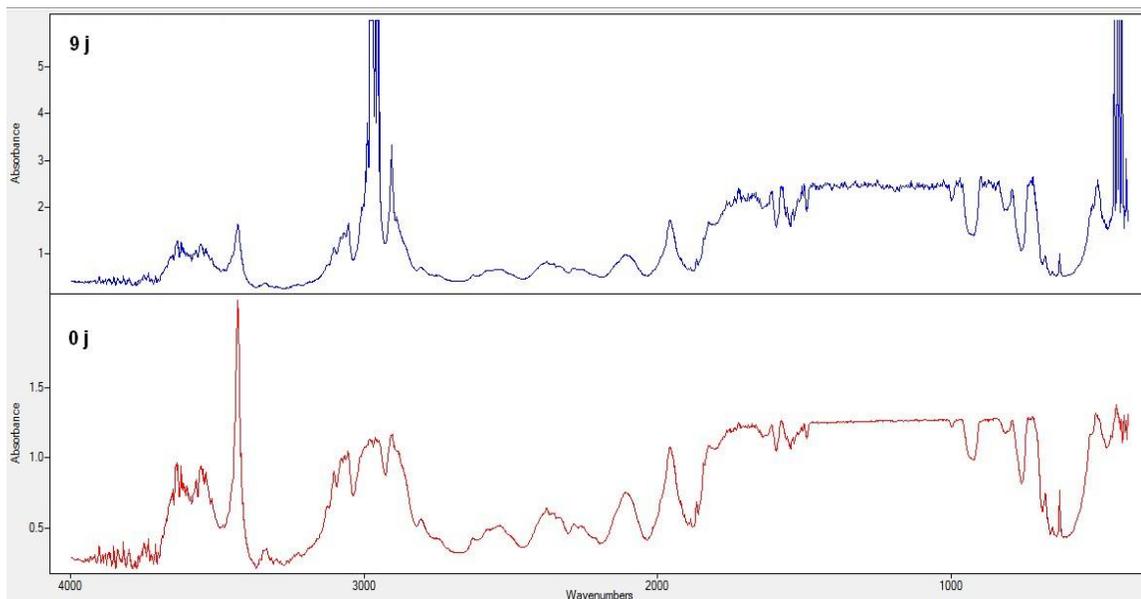


**Figure III.10: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET avant et après traitement plasma**

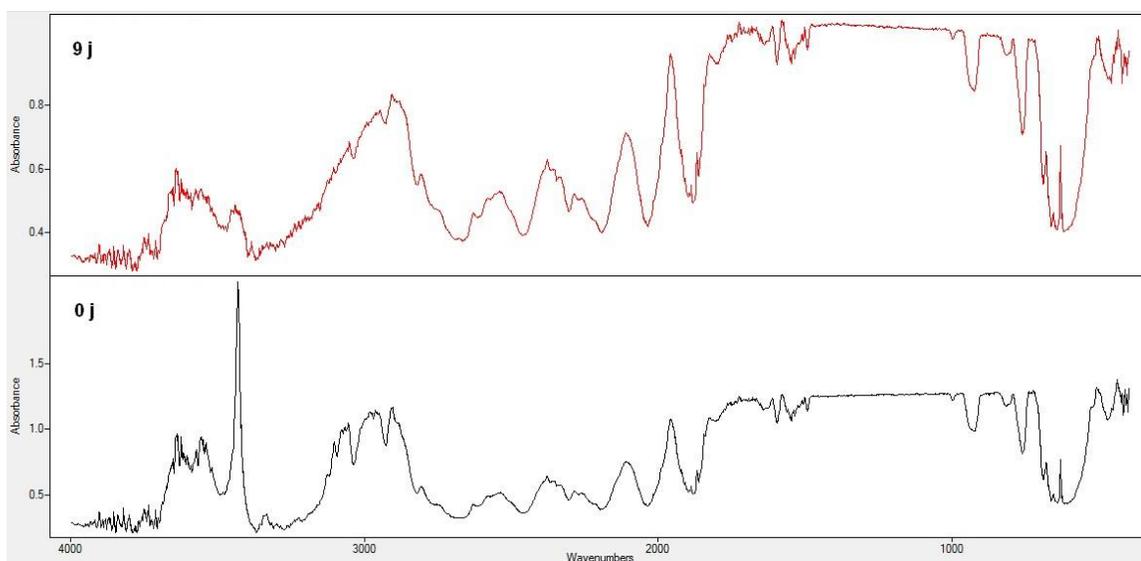
Globalement, nous remarquons que l'absorbance diminue dans le cas des pastilles traitées au plasma argon.

### III.2.4. Analyse des spectres des films du PET traités avec plasma après contact avec l'huile d'olive

Les figures III.11 et III.12 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PET ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 et 40 °C, respectivement pendant 9 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).



**Figure III.11: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 20 °C**

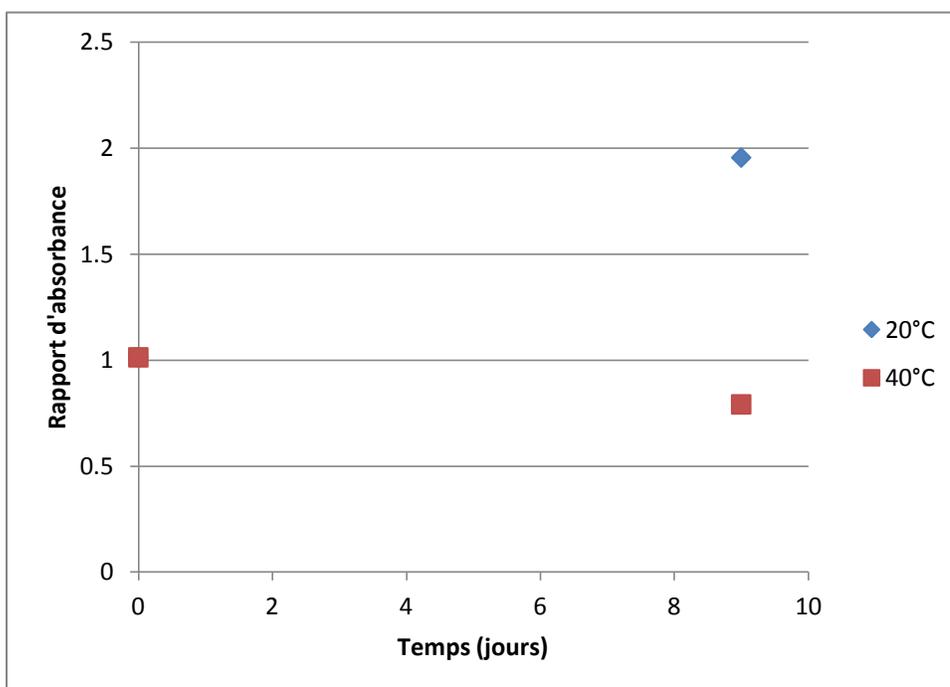


**Figure III.12: Spectres infrarouges des éprouvettes du PET traitées avec plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive à 40 °C**

Dans le but d'une estimation semi quantitative, on doit calculer les rapports d'absorbance de quelques groupements caractéristiques principales par rapport à une bande caractéristique fixe que l'on pose nous même, qui correspond au pic  $1409\text{ cm}^{-1}$ , puis on calcul les rapports d'absorbance suivants :

- migration des constituants contenant -O A  $1074 / A 1409$
- migration des constituants contenant  $\text{CH}_2$  A  $1475 / A 1409$
- migration des constituants contenant C=O A  $1725 / A 1409$
- migration des constituants contenant OH A  $2971 / A 1409$
- migration des constituants contenant CH A  $3054 / A 1409$
- migration des constituants contenant OH A  $3639 / A 1409$

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les figures III.13 à III.18:



**Figure III.13: Evolution du rapport d'absorbances A 1074 / A 1409 (C-O)**

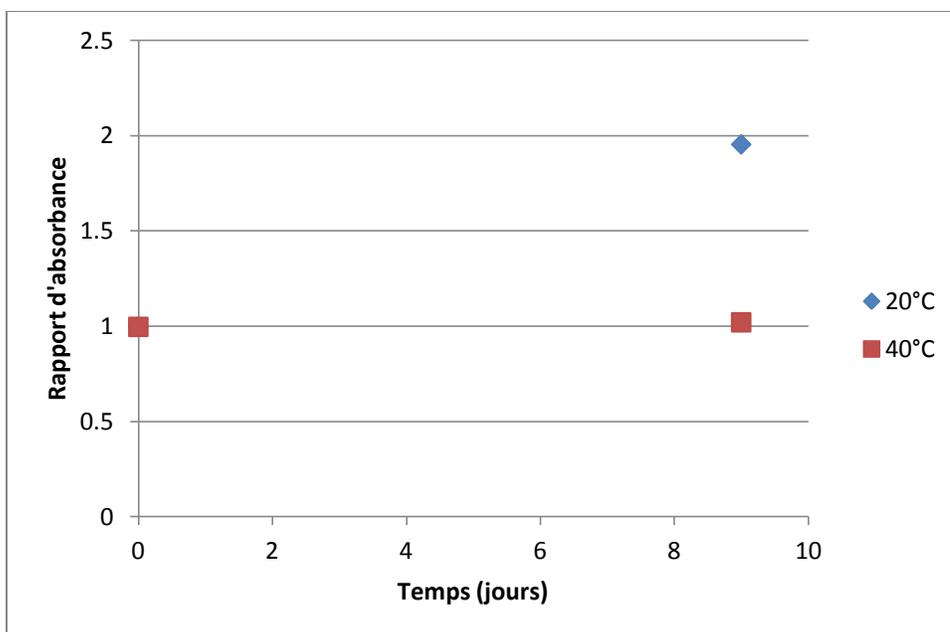


Figure III.14 : Evolution du rapport d'absorbances A 1475 / A 1409 (CH<sub>2</sub>)

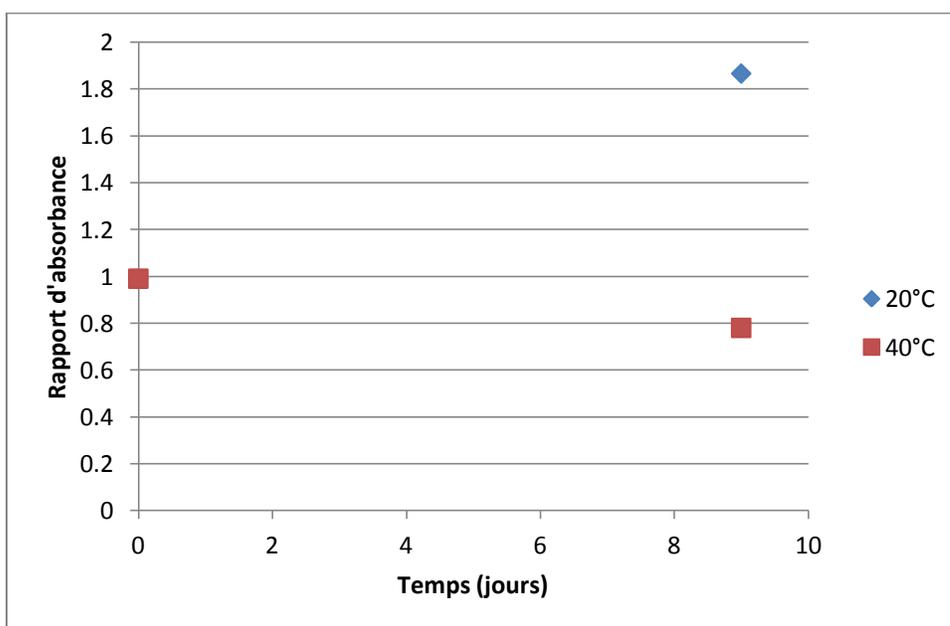


Figure III.15 : Evolution du rapport d'absorbances A 1725 / A 1409 (C=O)

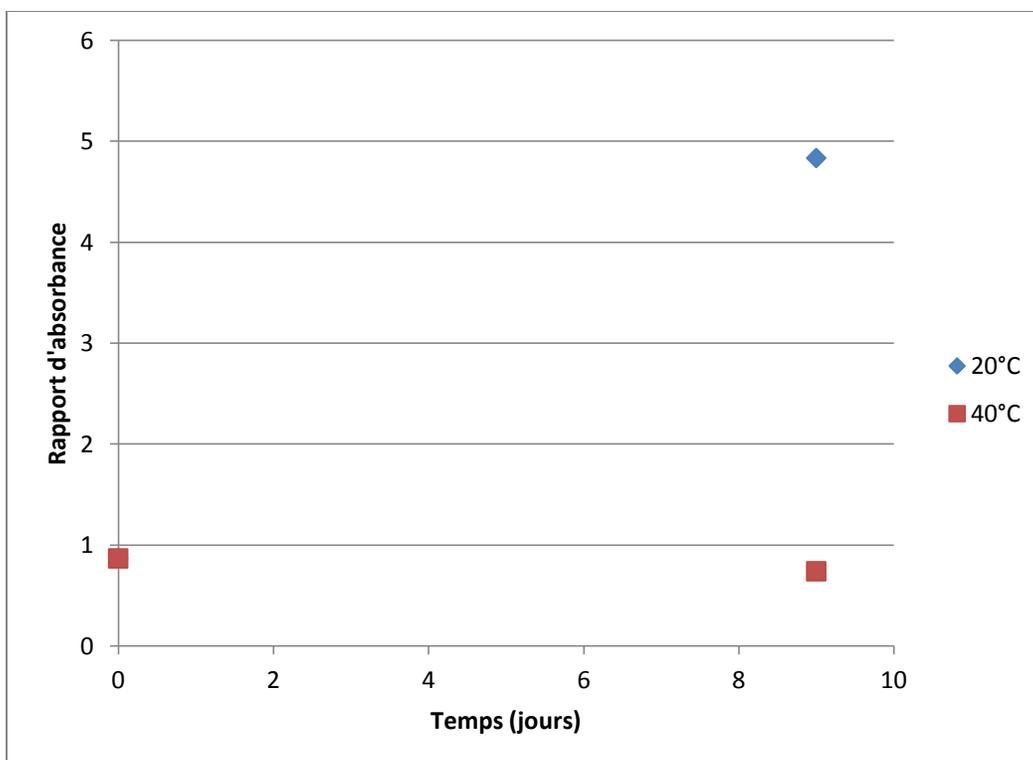


Figure III.16 : Evolution du rapport d'absorbances A 2971 / A 1409 (OH)

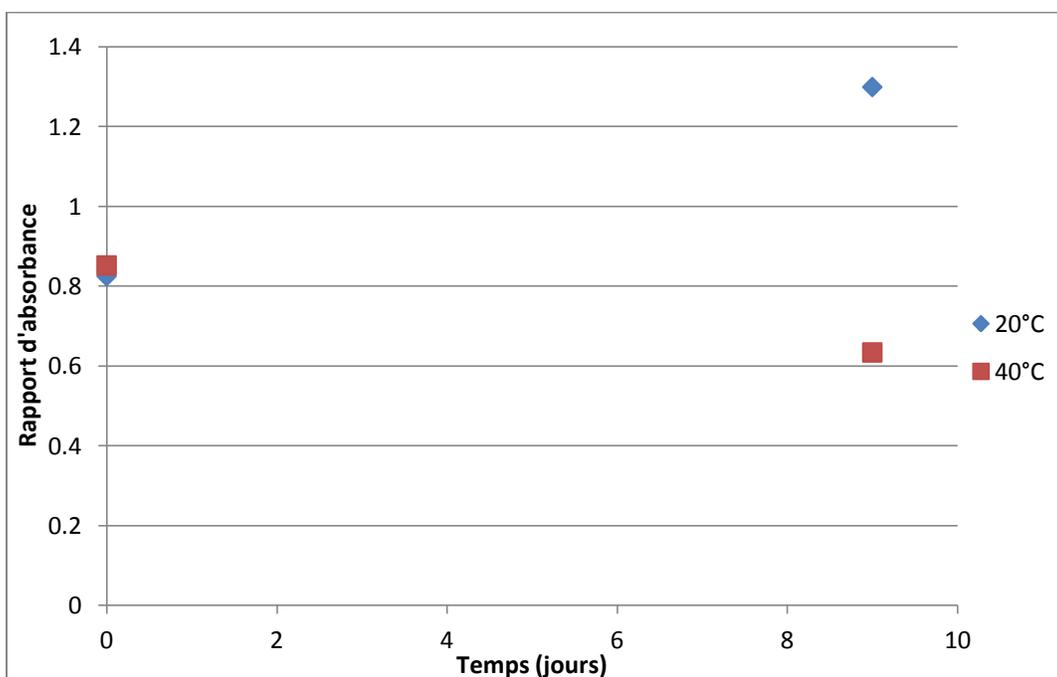
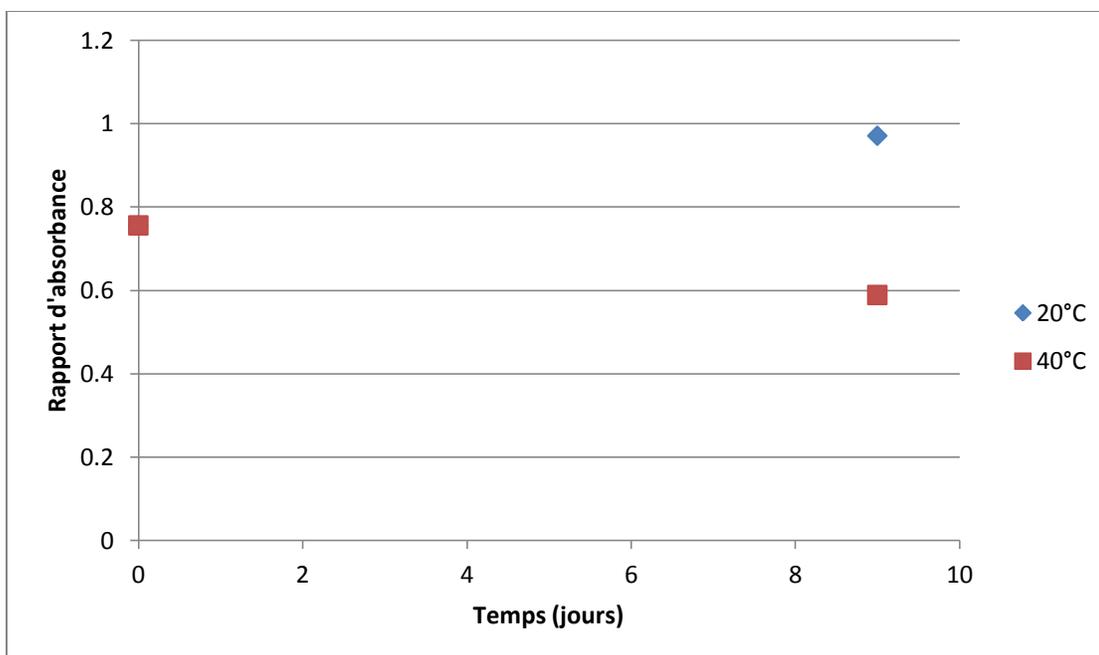


Figure III.17 : Evolution du rapport d'absorbances A 3054 / A 1409 (CH)



**Figure III.18 : Evolution du rapport d'absorbances A 3639 / A 1409 (OH)**

D'après les courbes des différents rapports d'absorbances obtenues dans le cas du PET: on note qu'il y a variations des absorbances des bandes à 20°C et à 40°C, qui s'explique par le fait qu'il y ait deux phénomènes qui se produisent; la sorption des composés qui contiennent ces fonctions à et leurs migrations.

Cette variation est plus faible par rapport au résultats obtenus dans le cas des échantillons non traités avec plasma [17], se qui confirme qu'il ya éventuellement un effet positif du traitement .

### III.4. Conclusion

Les résultats de la spectroscopies IRTF confortent les résultats obtenus lors de l'étude de la migration basée sur la variation de masse.

## **Conclusion générale**

Les matériaux d'emballage doivent vendre ce qu'ils protègent et protéger ce qu'ils vendent en constituant une barrière inerte entre l'aliment et l'environnement extérieur. Cependant, de nombreuses substances volontairement incorporées dans les emballages sont susceptibles de migrer vers l'aliment affectant ainsi les propriétés mécaniques du plastique et entraînant des modifications des denrées alimentaires les rendant nocives pour la santé dans certaines circonstances.

Dans ce contexte, le présent travail tend à développer une approche visant à réduire les interactions contenant/contenu, en traitant la surface du polymère avec une source plasma froid avec de l'argon comme gaz vecteur.

Pour se faire, les essais de migration ont porté sur des éprouvettes en PP et PET en contact avec un milieu simulateur gras, à savoir, l'huile d'olive brute, sur une durée de 12 jours avec agitation continue et à des températures de 20 et 40 °C.

L'étude du phénomène de migration a compris :

- Une étude basée sur la variation du taux de masse des pastilles qui met en évidence le phénomène de migration et éclaire sur le comportement des pastilles traitées PP et PET vis-à-vis du milieu simulateur et qui a permis de donner une idée sur l'évolution de la migration globale.
- Des analyses par spectroscopie IRTF pour confirmer l'étude basée sur la variation du taux de masse.

L'ensemble des résultats obtenus permet de dire que les pastilles traitées au plasma argon présentent des migrations plus faibles, ce qui montre l'efficacité de cette approche surtout dans le cas du PET.

Pour cela des études plus approfondis (analyses des éprouvettes et de l'huile avec GC/MS ou LC/MS) sont nécessaires pour confirmer les résultats obtenus et pour préciser les différents paramètres qui influent sur le traitement.

## **Références bibliographiques**

- [1] M.Rahman, C.S. Brazel, « The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research to meet new challenges », Prog.Polym.Sci 29 (2004), PP 1223-1248.
- [2] S. BROUILLET., J. L. FUGIT. « Solutions to reduce release behaviour of plasticizer out of PVC made equipments binary blends of plasticizers and thermal treatment ». Polymer Bulletin, 2009, 62, 6, PP (843-854).
- [3] C. D. PAPASPYRIDES. « Flexible Poly(vinyl chloride) sheets : Interrelation between Ultra-Violet irradiation and plasticizer migration into alcohols ». Polymer, 1986, 27, 12, PP (1967-1970).
- [4] M. T. KHORASANI., H. MIRZADEH. « Effect of oxygen plasma treatment on surface charge and wettability of PVC blood bag in vitro assay». Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76, 6, PP (1011-1016).
- [5] J.L.Fugit, J.L.Taverdet, « Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 952, PP 301-312, (2000).
- [6] René Karthäuser , « Les besoins de recherche sur les emballages alimentaire », INRA Reims , novembre 2005
- [7] L.Castle, J. Mercer, J.Gilbert, « Migration from plasticized films into foods. 4. Use of polymeric plasticizers and lower levels of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer in PVC films to reduce migration into foods », Food additives and contaminants, (2000).
- [8] M.Rahman, C.S. Brazel, « The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research to meet new challenges », Prog.Polym.Sci 29, PP 1223-1248, (2004).
- [9] S.Brouillet, J.Fugit, « Solutions to reduce release behavior of plasticizers out of PVC made equipments: binary blends of plasticizers and thermal treatment », (2009).
- [10] A. M. POINTU., J. PERRIN., J. JOLLY. « Plasmas froids de décharge. Propriétés électriques ». Techniques de l'Ingénieur, 1998, D 2 830, PP (1-23).
- [11] P. FAUCHAIS. « Gaz ionisés et plasmas ». Techniques de l'Ingénieur, 2000, AF 3 560, PP (1-27).
- [12] E. DARQUE-CERETTI., E. FELDER., J. M. HAUDIN. « Etude et analyse des surfaces de polymères ». Techniques de l'Ingénieur, 2003, AM 3 279, PP (1-22).
- [13] A. M. RIQUET., J. M. HERRY., F. PONCIN-EPAILLARD., G. LEGEAY., M. N. BELLON-FONTAINE. «Développement de matériaux plastiques à surfaces modifiées et maîtrise de la biocontamination». Techniques de l'Ingénieur, 2008, RE 103, PP (1-10).

[14] E. DARQUE-CERETTI., E. FELDER., J. M. HAUDIN. « Etude et analyse des surfaces de polymères ». Techniques de l'Ingénieur, 2003, AM 3 279, PP (1-22).

[15] fiche technique du PET, CEVITAL 2009.

[16] fiche technique du PP, CEVITAL 2009.

[17] A. MEBAOUDJ , « Interactions contenu/contenant, cas des emballages destinés aux corps gras ( bouteilles d'huile de tournesol et barquettes de margarine ) », Mémoire de fin d'études en génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, juin 2014.