

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement

CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES
Division Milieux Ionises et Lasers



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat Génie de l'Environnement

**Etude de méthodes pour diminuer la
contamination des aliments à partir des
emballages alimentaires à base de PVC plastifié
(Plasma Argon)**

Présenté par : Bahia Jedjiga Hadj-Ali

Composition du jury :

Président :	A. CHERGUI	MCA ENP
Examineur :	H. GRIB	MCA ENP
Promoteur (s) :	M. O. BOUSSOUM	MAA U. Tiaret
	N. BELHANECHÉ	Pr ENP
Invité (s) :	R. TADJINE	Chargé de Recherches (CDTA)
	M. ALIM	Attaché de Recherches (CDTA)

PROMOTION 2011

REMERCIEMENTS

« La reconnaissance est la mémoire du coeur »
Henri LACORDAIRE

Tout au long de mon projet de fin d'études, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes qui ont contribué de près ou de loin à son bon déroulement ; espérant n'oublier personne je tiens à les remercier.

Je remercie sincèrement Mme. N. BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP et Mr. M. O. BOUSSOUM, Doctorant à l'ENP de m'avoir fait confiance et de m'avoir laissé la liberté nécessaire pour l'accomplissement de mes travaux tout en y gardant un oeil bienveillant.

Profonde gratitude et grande reconnaissance à Mr. R. TADJINE, Chargé de Recherches au CDTA et Mr. M. ALIM, Attaché de Recherches au CDTA pour avoir cru en moi et m'avoir donné la chance de travailler sous leur direction, à eux ainsi qu'à toute l'équipe plasma à décharge qui m'ont initiée et guidée sur les traces du plasma et ses mystères, et pour cela, ils ont dû me corriger et m'orienter plus d'une fois, merci pour le temps et la patience qu'ils m'ont accordé et surtout merci pour leur conseils bienveillants toujours motivants.

A Mr. A. CHERGUI qui en présidant le jury me fait un très grand honneur. Je remercie aussi Mr. H. GRIB qui n'a pas hésité à examiner mon mémoire et me fait un honneur étant donné l'estime que je lui porte. Je remercie les membres du jury de répondre présent et d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont ensuite à Mr. MOALI, Directeur de l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable qui m'a autorisé à accéder au laboratoire où j'ai effectué les analyses FTIR et SAA de ce mémoire, ainsi qu'à l'ensemble des ingénieurs, pour leur disponibilité à tout moment ainsi qu'à Mme. L. BECHEUR, Responsable Emploi/ Formation à COGRAL/Spa d'avoir bien voulu m'autoriser à caractériser l'huile d'olive brute au sein de leur laboratoire.

Je ne peux oublier mes camarades et amis, pour les échanges positifs que l'on a pu avoir et encouragements mutuels dans les moments de doute.

Un grand merci à toutes personnes rencontrées sur mon chemin et qui m'on fait partagé un peu de leurs lumières avec une pensée particulière à Mr. F. SISERIR, Chercheur au CDTA et Mr. HASNAOUI, Professeur à la faculté de physique à l'USTHB.

Pour leur amour et soutien continu, je remercie ma famille et mes amis. A ma mère qui m'a toujours donné la force d'aller plus loin, à ma grand-mère qui a toujours une prière pour moi !
À mes deux soeurs qui, par leur humour, m'apportent le rayon de soleil quand il fait gris, à tous mes proches, amis d'ici ou d'ailleurs pour leur énergie positive et vitale qu'ils me transmettent.

Et merci à tous ceux qui ont cru en moi, et à ceux qui ne l'ont pas fait et qui finalement me donnent la force de leur prouver le contraire.

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale 1

CHAPITRE I

I. 1. L'emballage alimentaire à base de polymère	3
I. 2. Historique	5
I. 3. Production du PVC	5
I. 3. 1. Production du monomère	5
I. 3. 2. Polymérisation	6
I. 3. 2. a. En suspension	6
I. 3. 2. b. En micro suspension	6
I. 3. 2. c. En émulsion	7
I. 3. 2. d. En masse	7
I. 4. Mise en oeuvre	7
I. 5. Adjuvants	7
I. 5. 1. Stabilisants	8
I. 5. 2. Lubrifiants	8
I. 5. 3. Plastifiants	9
I. 5. 4. Charges et renforts	9
I. 5. 5. Colorants et pigments	9
I. 5. 6. Autres adjuvants	9
I. 6. Propriétés du PVC	10
I. 6. 1. Propriétés Physiques	10
I. 6. 1. a. Masse volumique	10
I. 6. 1. b. Indice de viscosité	10
I. 6. 2. Propriétés chimiques	11

I. 6. 2. a. Résistance aux agents chimiques	11
I. 6. 2. b. Résistance photochimique	11
I. 6. 3. Propriétés thermiques	11
I. 7. Toxicité du PVC	11
I. 7. 1. Toxicité dûe au monomère	12
I. 7. 2. Toxicité dûe aux additifs	12

CHAPITRE II

II. 1. Etude des interactions contenant/contenu	13
II. 2. Etude du phénomène de migration	16
II. 3. Réglementation et migration	16
II. 3. 1. Essais de migration	17
II. 3. 2. Choix des milieux simulateurs	17
II. 3. 3. Conditions d'essai de migration (durée et température)	18

CHAPITRE III

III. 1. Approches pour diminuer la migration	20
III. 1. 1. La modification de surface	20
III. 1. 1. a. La réticulation extérieure en surface	20
III. 1. 1. b. La modification de la surface hydrophile/lipophile	21
III. 1. 1. c. L'enrobage de la surface/ le revêtement extérieur	21
III. 1. 1. d. L'extraction à la surface	21
III. 1. 2. L'utilisation des plastifiants polymériques dits permanents	21
III. 1. 3. L'utilisation d'autres plastifiants et polymères	22
III. 2. Introduction au plasma	22
III. 3. Méthodes de production	23
III. 4. Effets du traitement plasma	25

CHAPITRE IV

IV. 1. Introduction	27
IV. 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	27
IV. 2. 1. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge	27
IV. 2. 1. a. La source	27
IV. 2. 1. b. Détecteur	27
IV. 2. 1. c. Interféromètre	28
IV. 2. 2. Vibration de valence et vibration de déformation	28
IV. 3. Spectrométrie d'absorption atomique	29
IV. 3. 1. Éléments constituant le spectromètre	29
IV. 3. 1. a. Sources	29
IV. 3. 1. b. Cellules de mesure	30
IV. 4. Microscopie à balayage électronique	31
IV. 4. 1 Principe	31
IV. 4. 2 Appareillage	32

CHAPITRE V

V. 1. Préparation des plaques de PVC	33
V. 1. 1. Produits utilisés	33
V. 1. 1. a. La résine de PVC	33
V. 1. 1. b. Les additifs	33
V. 1. 2. Formulation et mise en oeuvre	34
V. 2. Traitement par le plasma argon	36
V. 2. 1. Dispositif expérimental	36
V. 2. 2. Mode opératoire du traitement au plasma argon	38
V. 3. Mode opératoire des essais de migration	39
V. 4. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute HOB	41
V. 4. 1. Indice de peroxyde	41
V. 4. 2. Indice d'acidité	41

V. 4. 3. Indice d'iode	41
V. 4. 4. Indice de saponification	41
V. 4. 5. Couleur	41
V. 4. 6. Densité	41
V. 5. Appareillage et méthodes d'analyse du phénomène de Migration	42
V. 5. 1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	42
V. 5. 1. a. Appareillage	42
V. 5. 1. b. Analyse des solides	42
V. 5. 1. c. Analyse des liquides	42
V. 5. 2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	43
V. 5. 2. a. Appareillage	43
V. 5. 2. b. Analyse des solides	43
V. 5. 3. Microscopie à Balayage Electronique	43

CHAPITRE VI

VI. 1. Introduction	44
VI. 2. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute	45
VI. 3. Etude de la migration globale basée sur les variations de masse	45
VI. 3. 1. Effet de la puissance sur le taux de variation de masse	46
VI. 3. 2. Effet de la pression sur le taux de variation de masse	47
VI. 3. 3. Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse	47
VI. 4. Estimation de la migration globale	51
VI. 5. Analyse morphologique par le MEB	52
VI. 6. Conclusion	54

CHAPITRE VII

VII. 1. Introduction	55
VII. 2. Analyse de la migration par spectrométrie d'absorption atomique	55
VII. 2. 1. Détermination de la teneur en métaux des additifs	55

VII. 2. 2. Détermination de la teneur en métaux des pastilles non traitées et traitées au plasma argon lors des essais de migration	56
VII. 3. Analyse de la migration par spectroscopie Infrarouge	58
VII. 3. 1. Identification des additifs à partir des films de PVC	58
VII. 3. 2. Etude de la migration à partir des pastilles ayant été en contact avec le milieu simulateur liquide	58
VII. 3. 3. Etude de la migration à partir du milieu simulateur liquide	65
VII. 4. Conclusion	66
Conclusion Générale	67
Références bibliographiques	69
Annexes	79

Liste des tableaux

Tableau I. 1. Quelques matières plastiques utilisées pour les emballages alimentaires [REYNE, 1991]	4
Tableau II. 1. Utilisation des simulateurs d'aliments selon la directive (97/48/CE)	17
Tableau II. 2. Conditions conventionnelles de contact selon la directive (97/48/CE)	18
Tableau II. 3. Conditions conventionnelles pour les essais de substitution	19
Tableau V. 1. Caractéristiques de la résine de PVC brute utilisée [Fiche technique 1, 2001]	33
Tableau V. 2. Caractéristiques du plastifiant DOP [Fiche Technique 2, 2001]	34
Tableau V. 3. Caractéristiques des stabilisants thermiques et lubrifiants utilisés. [Fiche Technique 3, 2009]	35
Tableau V. 4. La formulation réalisée (les teneurs sont exprimées en grammes par 100 grammes de PVC en résine)	35
Tableau VI. 1. Conditions de travail du réacteur plasma argon	44
Tableau VI. 2. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute utilisée	45
Tableau VI. 3. Valeurs des taux de migration globale en (mg.dm ⁻²) dans l'HOB	51
Tableau VII. 1. Teneurs en métaux des additifs utilisés	55
Tableau VII. 2. Teneurs en métaux dans le cas des pastilles PVC non traitées	57
Tableau VII. 3. Teneurs en métaux dans le cas des pastilles PVC traitées	57
Tableau VII. 4. Bandes caractéristiques dues aux additifs [SILVERSTEIN & al., 1998]	58

Liste des figures

Figure II. 1. Principaux transferts au sein d'un aliment emballé et interactions avec l'ambiance de stockage [VITRAC & JOLY, 2008]	14
Figure III. 4. Représentation de réacteurs plasma pour le traitement de surface et selon divers types de décharges [RIQUET & al, 2008]	25
Figure IV. 5. Interféromètre de MICHELSON [DALIBART & SERVANT, 2000]	28
Figure IV. 6. Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique [CLAUDINE, 2006]	29
Figure IV. 7. Schéma de principe d'un four graphite [ROUESSAC & ROUESSAC, 1998]	31
Figure IV. 4. Schéma de base d'un microscope électronique à balayage.	32
Figure V. 1. Formule chimique du DOP [SHIEH & al., 2003 ; EARLS & al., 2003]	33
Figure V. 2. Formule semi-développée de l'HTE [ATEK & al, 2005]	34
Figure V. 3. Outil de découpage des disques de PVC (poinçon)	36
Figure V. 4. Schéma représentatif du dispositif plasma argon	37
Figure V. 5. Schéma représentatif de la source inductive	38
Figure V. 6. Schéma représentatif de la cellule de migration	39
Figure V. 7. Schéma représentatif de l'installation expérimentale des essais de migration	40
Figure VI. 1. Effet de la puissance sur le taux de variation de masse pour une pression fixée à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et un temps d'exposition fixé à : A-3min, B-1min	46
Figure VI. 2. Effet de la pression sur le taux de variation de masse pour une puissance fixée à 80 W et un temps d'exposition fixé à 2min	47
Figure VI. 3. Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse pour une pression fixée à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et une puissance fixée à : A- 120 W, B- 100 W	48
Figure VI. 4. Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse pour une pression fixée à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et une puissance fixée à : C- 80 W, D- 60 W	49
Figure VI. 5. Analyse par MEB des pastilles de PVC 1	52
Figure VI. 6. Analyse par MEB des pastilles de PVC 2	53
Figure VII. 1. Spectres infrarouges des pastilles PVC non traitées ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)	59
Figure VII. 2. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées ($P= 120$ W, $t= 3$ min, $D= 20$ sccm, $d = 1$ cm, $p= 7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)	59

Figure VII. 3. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées (P= 100W, t= 3 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= 7,5.10 ⁻² mbar) et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)	60
Figure VII. 4. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées (P= 80W, t= 5 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= 7,5.10 ⁻² mbar) et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)	60
Figure VII. 5. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées (P= 80W, t= 3 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= 7,5.10 ⁻² mbar) et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)	61
Figure VII. 6. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées (P= 80W, t= 1 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= 7,5.10 ⁻² mbar) ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)	61
Figure VII. 7. Variation du rapport d'absorbance A 1725/A 1432 en fonction du temps de contact avec l'HOB	62
Figure VII. 8. Variation du rapport d'absorbance A 1577/ A 1432 en fonction du temps de contact avec l'HOB	63
Figure VII. 9. Variation du rapport d'absorbance A 1460/A 1432 en fonction du temps de contact avec l'HOB	63
Figure VII. 10. Variation du rapport d'absorbance A 1121/A 1432 en fonction du temps de contact avec l'HOB	64
Figure VII. 11. Spectres infrarouges de l'HOB ayant été en contact avec les pastilles de PVC non traitées en fonction du temps de contact	65

Introduction Générale

Introduction générale

Un des rôles essentiels d'un emballage alimentaire est d'assurer une bonne protection au produit contenu. Devant la multiplicité des produits, les contraintes de conservation, les nécessités de la distribution, les commodités d'utilisation et aujourd'hui les exigences liées à l'environnement, il existe une grande variété de matériaux, de systèmes d'emballage faisant partie de notre vie quotidienne.

Dans ce secteur des conditionnements alimentaires, le plastique a conquis une place prépondérante donnant lieu à une diversification surprenante.

Or, nous savons aujourd'hui que la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment induit une contamination inévitable de l'aliment suite à des interactions entre le contenant et le contenu entraînant ainsi des défauts de qualité tant sur des plans organoleptique (altération du goût) que toxicologique.

De nombreux chercheurs de part 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. 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.

La législation actuelle impose la protection des consommateurs et manipulateurs et pratiquement, cela se traduit par :

- La mise en place d'une liste dite « positive » qui énumère les substances (monomères et additifs) autorisées pour la fabrication de matériaux plastiques destinés à entrer en contact avec les aliments ;
- La fixation pour certains produits, la teneur maximale dans le matériau d'emballage ou la concentration limite acceptable dans l'aliment emballé.

Ce phénomène de migration peut induire des conséquences non négligeables sur la santé, des recherches sont en cours mais des essais sur des souris ont prouvé que la migration de certains plastifiants pouvait provoquer des pertes de poids, des changements de structures biologiques et même jusqu'à provoquer des cancers du foie, d'où la nécessité de trouver une solution à ce problème sanitaire.

Dans le cadre de ce présent travail, nous avons cherché 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 moléculaires du polymère augmentant ainsi sa cohésion diminuant ainsi le volume libre et créer un réseau tridimensionnel qui jouera le rôle d'une barrière empêchant ainsi les additifs contenus dans l'emballage de migrer vers l'aliment et vice versa, que l'aliment ne pénètre à l'intérieur du polymère.

Introduction générale

Le traitement par plasma froid dépend de quatre paramètres important :

- 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 procédé à un balayage de puissance, de temps et de pression, la distance ayant été fixée au départ.

En fait, notre travail a consisté à étudier l'influence de chaque paramètre afin de réduire le phénomène de migration des additifs contenus initialement dans le poly(chlorure de vinyle) PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale ; cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche. Son principal objectif est l'obtention d'un additif (stabilisant thermique) non toxique, à partir d'une matière première locale qui est l'huile de tournesol. Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques, en général, et à celle des emballages plastiques, en particulier, ceux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, des produits pharmaceutiques, cosmétiques, etc.

Dans le cadre de ce travail, une formulation à base de 40% en plastifiant DOP a été préparée, des essais de migration sont effectués avec agitation continue à 40° C dans le milieu simulateur d'aliment gras qui est l'huile d'olive brute durant 10 jours.

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur la variation de masse des pastilles de PVC en contact avec le milieu simulateur ainsi qu'à l'aide de techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et enfin la caractérisation de la morphologie des pastilles a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le présent mémoire est organisé de la manière suivante :

- La première partie consiste en une étude bibliographique composée de quatre chapitres. Le premier introduit les polymères dans les emballages et des généralités sur le poly(chlorure de vinyle), le second traite les différentes interactions existantes entre l'emballage, l'aliment et son environnement, le troisième compte les différentes approches existantes concernant leur diminution ainsi qu'un bref aperçu sur les plasmas, le quatrième quant à lui décrit les différentes techniques d'analyses utilisées ;
- La seconde partie est consacrée à la description de la méthodologie expérimentale suivie, le matériel et produits utilisés, et enfin l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leur interprétation ;
- Une conclusion générale résumant l'essentiel de ce travail est donnée.

Chapitre I

**Les Polymères dans les emballages
alimentaires**

Et

Généralités sur le PVC

I. 1. L'emballage alimentaire à base de polymère

Au cours des cinquante dernières années, l'emballage des produits alimentaires a connu un développement lié à de profondes mutations tant technologiques que socio-économiques [CAMUS, 1996 a].

L'apparition de nouveaux matériaux, de nouvelles techniques de conditionnement, associées à des technologies de transformation et de stabilisation des produits alimentaires ont conduit à une multiplication et une diversification des offres d'emballage.

L'évolution des modes de vie a créé de nouveaux besoins vis-à-vis de l'emballage des produits alimentaires et entraîné l'émergence de nouveaux modes de distribution.

L'emballage, créateur de marque [WILLIAMS & al., 2008 ; REQUENA, 1998], est un partenaire incontournable de tous les secteurs industriels. Le premier secteur utilisateur d'emballages est l'industrie agroalimentaire qui absorbe plus de 60 % des emballages produits, suivie par l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques et la parfumerie (12 %), puis viennent les détergents, les produits d'entretien, la chimie, les industries manufacturières, la distribution [MARCEL, 2002 ; DUVAL, 2004].

Les principales fonctions de l'emballage alimentaire sont [BUREAU, 1996 a ; BUREAU, 1996 b ; CAMUS, 1996 a ; CHOMON, 2006 ; LHUGUENOT, 1996 ; MARCEL, 2002 ; MARSH & BUGUSU, 2007 ; MUNCKE & GLASS, 2009 ; WILLIAMS & al., 2008] :

- Protéger les aliments des agressions extérieures pendant le stockage et le transport dans la chaîne alimentaire du producteur au consommateur ; [DOYON & BUREAU, 1996 ; POLITO, 2000]
- Assurer la bonne conservation (propriétés organoleptiques) du produit pendant sa DLC (Date Limite de Consommation) qui se traduit par quelques jours à 24 mois.
- Permettre la traçabilité des produits ;
- Avoir des impacts environnementaux minimes et être valorisable;
- Présenter une qualité hygiénique adaptée aux exigences de sécurité alimentaire ;
- S'adapter aux différents modes de conditionnement et de distribution nécessaires aux produits de consommation ;
- Répondre aux attentes et aux exigences en termes d'ergonomie, d'usage et d'information des consommateurs ;

De plus, la question du développement durable a gagné en importance dans le secteur des emballages alimentaires sur des critères définis pour les dimensions économiques, sociales et environnementales. Un emballage alimentaire qui a des effets négatifs sur la santé humaine n'est pas aligné avec le développement durable [MUNCKE & GLASS, 2009].

Les matériaux d'emballage en plastique sont obtenus à partir d'un ou plusieurs polymères. Les polymères sont des macromolécules constituées par un enchaînement répétitif de motifs élémentaires ou monomères. Le tableau I. 1. regroupe quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'industrie.

Tableau I. 1. Quelques matières plastiques utilisées pour les emballages alimentaires [REYNE, 1991]

MATERIAUX	PROPRIETES	QUELQUES APPLICATIONS
PEBD (Polyéthylène basse densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Souplesse - Moulabilité - Déchirabilité - Transparence - Très bonne étirabilité 	Films- Sacs - Sachets - Boîtages - Tubes - Flacons - Embouts - Barquettes - Bouchons - Joints de bouchons
PEHD (Polyéthylène haute densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Moulabilité - Rigidité (pour essais mécaniques) - Résistance aux chocs - Tenue au stress-cracking - Apte à la congélation (-40°C) - Opacité 	Bouteilles - Flacons - Tubes - Bidons - Fûts et conteneurs - Caisses et casiers réutilisables - Films pour routage - Bouchons
PP (Polypropylène)	<ul style="list-style-type: none"> - Rigidité - Résistance à la stérilisation et au froid - Transparence de contact - Faible densité - Tenue au stress-cracking - Résistance à la pliure 	Barquettes - Caisses et casiers réutilisables - Alvéoles- Films et sachets transparents - Tubes - Bouchons - Pots - Seaux - Flacons- Emballages réutilisables
PVC (Polychlorure de vinyle)	<ul style="list-style-type: none"> - Transparence - Inertie - Bonne étirabilité - Machinabilité - Tenue au stress-cracking 	Bouteilles - Flacons - Barquettes - Boîtes alimentaires - Feuilles pour thermoformage - Films alimentaires - Films pour le domaine médical
PS (Polystyrène)	<ul style="list-style-type: none"> - Transparence - Brillance - Rigidité - Opacité - Résistance aux chocs 	Feuilles pour thermoformage – pots pour produits laitiers, gobelets - Bouchons - Boîtiers cosmétiques - Boîtes à oeufs - Barquettes
PET (Polyéthylène téréphtalate)	<ul style="list-style-type: none"> - Transparence - Compatibilité aux parfums - Brillance - Résistance aux chocs - Tenue pression interne - Tenue au stress cracking 	Boîtes alimentaires - Bouteilles - Flacons - Pots - Films - Barquettes - Couvercles

Dans ce mémoire, nous avons travaillé sur un homopolymère qui est le **PVC** dont la production mondiale a atteint près de 27 millions de tonnes en 2002 [SASS & al., 2006] pour atteindre en 2008 les 34,5 millions de tonnes [ANDRUS, 2009]. C'est la troisième matière plastique employée dans le monde [HRUSKA & al., 2007]. Son utilisation est répartie en 2/3 de PVC rigide et 1/3 de PVC souple. Dans ce dernier cas, l'adjonction de plastifiants au polymère pouvant aller jusqu'à une masse égale à celle de la masse de la résine permet d'obtenir une gamme de souplesse extrêmement étendue. Le PVC consomme à lui seul 85 % de la production mondiale de plastifiants [PRADEAU, 2004].

I. 2. Historique

Le PVC a une grande histoire derrière lui. Découvert à plusieurs reprises, en 1795 par les quatre hollandais nommés Dieman, Trotswyck, Bondt et Laurverenburgh grâce à leur « liqueur des Hollandais », résultat de l'action du chlore sur l'éthylène, en 1835, par Regnault qui produisit un gaz qui brûle avec une flamme jaune avec un manteau vert [HRUSKA & al., 2007], en 1860, par Hauffman et enfin en 1872, par Baumann qui fut le premier à produire le PVC, un précipité blanc laiteux en mettant des tubes de CVM au contact de la lumière du soleil [MULDER & KNOT, 2001].

Mais il a fallu attendre Klätte et Ostromislenski (1880-1939) avant de pouvoir entreprendre la production industrielle des polymères vinyliques.

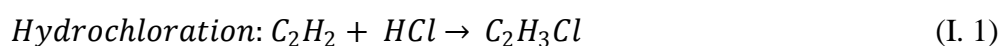
Le début des années 1950 a marqué le véritable décollage de la production et de la consommation du PVC, avec une croissance de production de 15% par an, et ceci a non seulement abouti à une baisse des prix du PVC mais aussi à son amélioration ce qui a eu pour conséquence sa propagation autour du globe [K. MULDER, M. KNOT, 2001].

I. 3. Production du PVC

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un homopolymère polyvalent thermoplastique atactique, essentiellement amorphe [TROTOGNON & al., 2006 ; WHITFIELD & ASSOCIATES, 2008]. Il est fabriqué par polymérisation radicalaire (réaction en chaîne) d'un monomère, le chlorure de vinyle monomère CVM. Ce dernier est produit à la fois à partir d'éthylène issu du craquage du pétrole et/ou du gaz naturel à 43% et de chlore récupéré de l'électrolyse de la saumure de sel (NaCl) à 57%.

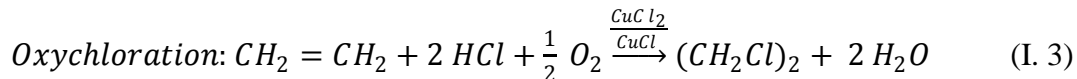
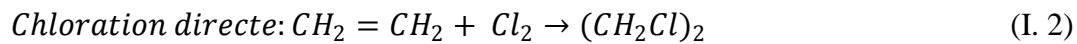
I. 3. 1. Production du monomère

Après la Seconde Guerre mondiale, les premiers procédés industriels de fabrication du chlorure de vinyle monomère (CVM) étaient fondés sur l'*hydrochloration* de l'acétylène, mais peu à peu cette méthode a été abandonnée [DEMAIZIÈRE & MASINI, 1993].



Le chlorure de vinyle monomère (CVM) est produit industriellement à partir d'éthylène et de chlore ou de chlorure d'hydrogène (gaz chlorhydrique) en deux étapes successives [DEMORE, 1995 ; DROISSART-LONG & al., 2010 ; HRUSKA & al., 2007].

- La première étape consiste à fabriquer du 1,2 dichloroéthane, soit par *chloration* directe d'éthylène avec du chlore, soit par oxychloration d'éthylène avec l'acide chlorhydrique (HCl) en présence d'air (oxygène).



- La seconde étape consiste en la pyrolyse (décomposition d'un composé organique par la chaleur) du 1,2 dichloroéthane en phase gazeuse:



I. 3. 2. Polymérisation

C'est la réaction (voie radicalaire fortement exothermique) par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur [HRUSKA & al., 2007] .

La polymérisation du monomère s'effectue selon trois procédés [CHOMON, 2008 ; DROISSART-LONG & al., 2010 ; HRUSKA & al., 2007] :

- En suspension dans l'eau (80% de la production mondiale)
- En émulsion dans l'eau (10% de la production mondiale)
- En masse (10% de la production mondiale)

I. 3. 2. a. En suspension

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau + colloïde protecteur). En fin de polymérisation, on obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150 µm) en suspension dans l'eau (slurry). Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau par essorage ou décantation, puis séché et tamisé [HRUSKA & al., 2007] .

I. 3. 2. b. En micro suspension

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organosoluble, préparée à froid par un moyen mécanique puissant est polymérisée à chaud sous agitation lente. On obtient alors des particules de taille comprise entre 0,2 et 4 µm qui subissent ensuite

un traitement et un séchage semblables à ceux du procédé de polymérisation en émulsion [HRUSKA & al., 2007].

I. 3. 2. c. En émulsion

La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des micelles (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin). Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1 μm appelée latex. Après passage dans des sécheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (céosphères) de faible diamètre (10 à 100 μm) qui peuvent être classifiées et broyées [HRUSKA & al., 2007].

I. 3. 2. d. En masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant. Un initiateur organo-soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation [HRUSKA & al., 2007].

Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. Il se présente sous forme de grains de 120 à 150 μm de diamètre moyen. Les performances des résines obtenues par le procédé en masse sont en général voisines de celles des résines fabriquées par le procédé en suspension.

I. 4. Mise en œuvre

Après polymérisation, on obtient une résine sous forme de poudre blanche et inerte qui ne peut être utilisée telle qu'elle. De plus, compte tenu de la versatilité du PVC et de la multitude de ses applications, l'ajout d'adjuvants qui vont, d'une part, éviter une décomposition du polymère par déhydrochloruration et, d'autre part, assurer un bon écoulement dans les appareils de transformation est indispensable [GIROIS, 2004 a ; HRUSKA & al., 2007].

I. 5. Adjuvants

On appelle adjuvants les substances mélangées physiquement aux polymères, souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, utilisés en faible concentration, destinées à modifier ou améliorer leur comportement rhéologique en machine de transformation, ou bien les propriétés d'usage des matériaux finis (propriétés physiques, stabilité à l'environnement) [CARETTE, 1993].

I. 5. 1. Stabilisants

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction autocatalytique). Il y a *déhydrochloruration* intramoléculaire du polymère, donnant lieu à la formation de chaînes polyéniques conjuguées et à l'apparition d'une coloration jaune puis brune, progressivement [HRUSKA & al., 2007]. L'efficacité des stabilisants dépend de leur nature chimique et de leur mode d'action, ainsi que de leur association provoquant souvent un effet de synergie.

Le choix du stabilisant va se faire sur la base de certaines considérations techniques de performance, de comportement, mais aussi de critères économiques [GIROIS, 2004 a ; GIROIS, 2004 b]. Les principales actions des stabilisants sont les suivantes [BITSCH, 2003]:

- Contre la chaleur : ils sont utilisés universellement en raison de la protection qu'ils assurent lors des opérations de moulage ou d'extrusion, les proportions étant croissantes en fonction des conditions d'utilisation ;
- Contre le rayonnement UV : pour toutes les pièces utilisées à l'extérieur ;
- Vis-à-vis des métaux lourds : pour les applications utilisées dans des circuits électriques ;
- Vis-à-vis des détergents : pour les pièces au contact d'agents chimiques.

Le rôle de la stabilisation est double [HRUSKA & al., 2007] :

- Fixer le chlorure d'hydrogène libéré pour empêcher la réaction autocatalytique;
- Réagir sur les liaisons insaturées pour supprimer les structures polyéniques.

I. 5. 2. Lubrifiants

La mise en œuvre du PVC à température élevée fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même. Le rôle du lubrifiant est donc de maîtriser et régulariser ces forces de frottement [BITSCH, 2003]. Il en existe deux grandes familles [HRUSKA & al., 2007] :

- **externes** : leur action vise à combattre les frottements sur les parois métalliques des outillages en facilitant le glissement de la matière plastique et en évitant les collages sur ceux-ci ;
- **internes** : leur action consiste à réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et risquent d'entraîner sa dégradation thermique.

I. 5. 3. Plastifiants

Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser *la température de transition vitreuse* du PVC (78° C pour le PVC pur) et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc, à température ambiante [HRUSKA & al., 2007] .

Le DEHP di(2-ethylhexyl) phtalate est le plastifiant le plus couramment utilisé. Il a été estimé que les plastifiants phtalates constituent environ 92% de la production des plastifiants dans le monde, avec le DEHP représentant à lui seul environ 50% de ce montant [BEAUCHESNE & al., 2008] .

Les plastifiants peuvent être internes ou externes, les plastifiants externes interagissent avec les chaînes du polymère mais ne sont pas chimiquement liés. Ils peuvent donc être facilement perdus par évaporation, migration, extraction. Au contraire, les plastifiants internes font partie inhérente de la molécule du polymère [VIEIRA & al., 2011].

Les interactions intermoléculaires entre les chaînes du polymère diminuent avec l'augmentation du plastifiant, et par conséquent, ce dernier est plus facilement relargué [KIM & al., 2003].

I. 5. 4. Charges et renforts

Une charge est une substance solide utilisée dans les matières plastiques. Elle est introduite dans celles-ci pour modifier, renforcer les propriétés physiques ou mécaniques, pour améliorer la résistance au feu, pour améliorer l'aspect de la surface ou pour diminuer le coût. Son taux d'incorporation varie de quelques % à plusieurs dizaines de % [WYART, 2010].

I. 5. 5. Colorants et pigments

Dans un but esthétique, technique, de sécurité ou de repérage ou encore de camouflage, la coloration participe à la mise en valeur d'un objet [WYART, 2010].

Les matières colorées ne doivent présenter aucun risque pour la santé et l'environnement à la fabrication, à l'utilisation et à la destruction, Elles doivent nécessairement répondre aux conditions de pureté requise en ce qui concerne les métaux lourds et les amines aromatiques dans le cas des plastiques colorés en contact avec des aliments [WYART, 2010].

I. 5. 6. Autres adjuvants

Pour répondre à des exigences particulières, on peut incorporer au PVC des produits tels que des agents [HRUSKA & al., 2007] :

- anti-chocs ;
- ignifugeants ;
- antistatiques ;
- fongicides ;
- gonflants ;
- protecteurs contre le rayonnement ultraviolet ;
- « processing-aids » pour améliorer la gélification du mélange prêt à l'emploi.

Ces mélanges prêts à l'emploi sont ensuite transformés sur des machines appropriées qui, par apport d'énergie thermique et mécanique, permettent d'obtenir soit des objets finis, soit des matériaux semi-finis [HRUSKA & al., 2007] .

I. 6. Propriétés du PVC

Le PVC se présente sous forme d'une poudre blanche, généralement, inodore et insipide. Il est constitué de chaînes linéaires liées entre elles par des forces de Van Der Waals. Le **PVC** présente une large gamme de propriétés intéressantes dont on cite :

I. 6. 1. Propriétés Physiques

I. 6. 1. a. Masse volumique

La masse volumique des objets à base de PVC varie, en moyenne, entre 1,0 et 2,0 g.cm⁻³ à température ambiante [TROTOGNON & al., 2006]:

- pour les mélanges non plastifiés (rigides), elle est d'environ 1,4 g.cm⁻³;
- pour les mélanges plastifiés (souples), elle est d'environ 1,2 à 1,3 g.cm⁻³.

I. 6. 1. b. Indice de viscosité

C'est une grandeur qui varie comme la masse moléculaire moyenne du polymère. Il est calculé à partir de la mesure de la viscosité relative à 25° C d'une solution de PVC de concentration déterminée (0,5 % en masse) dans la cyclohexanone. Les valeurs d'indice de viscosité pour les résines de PVC les plus commercialisées varient de 60 à 170 [HRUSKA & al., 2007].

Ces dernières correspondent sensiblement à des masses moléculaires moyennes, en nombre M_n , d'environ 20 000 à 35 000 et, en poids M_p , d'environ 57 000 à 100 000 [HRUSKA & al., 2007].

I. 6. 2. Propriétés chimiques

I. 6. 2. a. Résistance aux agents chimiques

Le PVC non plastifié résiste bien (jusqu'à 60° C) aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones qui occasionnent un gonflement. Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire [TROTOGNON & al., 2006].

I. 6. 2. b. Résistance photochimique

Le PVC présente une bonne résistance photochimique qui peut être encore améliorée par l'addition d'agents de protection anti UV.

I. 6. 3. Propriétés thermiques

Le PVC (amorphe) a une température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80° C, c'est dire qu'à température ambiante, il est rigide et qu'au-dessus de 90° C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation). Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est autoextinguible [TROTOGNON & al., 2006].

I. 7. Toxicité du PVC

De la production, en passant par l'utilisation et finalement par son rejet dans l'environnement, le PVC peut engendrer des conséquences nuisibles à l'homme et à l'environnement.

A la différence de beaucoup d'autres polymères, le PVC n'est pas issu à 100% de ces ressources fossiles limitées dont provient l'éthylène, puisqu'il est constitué pour 57% de chlore. Cette caractéristique du PVC, à l'origine de ses qualités particulières, est aussi à l'origine de certains problèmes qui lui sont propres : toxicité du monomère de chlorure de vinyle, rigidité impliquant l'usage de plastifiants et produits de dégradation chlorés [DEMORE, 1995] .

Tous les précurseurs du PVC (chlore, dichloroéthane, chlorure de vinyle monomère) sont fortement toxiques et leur production génère des déchets et des émissions toxiques. La combustion du PVC - qu'il s'agisse d'incendies accidentels ou de l'incinération des déchets - entraîne la formation de dioxines. De plus, l'incinération de PVC entraîne la formation d'acide chlorhydrique qu'il faut neutraliser par l'addition de chaux. Enfin, le chlore rend le recyclage du PVC incompatible avec celui des autres plastiques.

La Commission européenne juge donc qu'une approche intégrée est nécessaire. Elle a adopté le 26 juillet 2000, le livre vert sur les problèmes environnementaux du PVC. Ce livre aborde en particulier deux questions principales [DROISSART-LONG & al., 2010]:

- les questions environnementales et de santé concernant l'utilisation dans le PVC de certains additifs (notamment le plomb, le cadmium et les phtalates);
- la question de la gestion des déchets (mise en décharge, incinération, recyclage des déchets de PVC): une augmentation de 80% environ des déchets de PVC est attendue dans les vingt prochaines années.

I. 7. 1. Toxicité dûe au monomère

Le CVM a un faible potentiel de bioaccumulation, une volatilité élevée et une faible solubilité dans l'eau (qui peut être augmentée par la présence des sels). Il n'y a donc pas généralement de concentration toxique dans l'eau [DROISSART-LONG & al., 2010].

I. 7. 2. Toxicité dûe aux additifs

Les nuisances dues aux adjuvants des polymères peuvent se manifester dans différentes circonstances : pollution de l'environnement, problèmes d'hygiène dans les ateliers de transformation, migrations dans les aliments [CARETTE, 1993].

Les plastifiants peuvent persister pendant le traitement des eaux usées dans les stations de traitement des eaux usées et peuvent se retrouver dans les effluents et / ou s'accumuler dans les boues d'épuration. Leur biodégradation peut aussi générer des métabolites toxiques mais le devenir de ces produits de dégradation est encore inconnu [BEAUCHESNE & al., 2008].

Les plastifiants, bien que peu volatils, se retrouvent dans l'atmosphère et, en fin de compte, s'accumulent dans les sédiments des rivières et des mers [VERRIER, 1992].

D'après les études de STEINER & al (1998) menées sur des souris, les phtalates largement utilisés comme plastifiant peuvent induire une perte de poids, des changements de structures biologiques du foie, le cancer du foie. On les suspecte aussi d'être à l'origine de l'augmentation des asthmes et de l'obstruction des bronches chez les enfants [FAOUZI & al., 1999 ; LAU & WONG, 1996 ; SAILLENFAIT & LAUDET-HESBERT, 2005 ; WANG & STORM, 2005].

Chapitre II

Interactions contenant/contenu

II. 1. Etude des interactions contenant/contenu

Un matériau au contact d'un aliment doit assurer sa protection et sa conservation, sans modifier ses caractéristiques organoleptiques ou physico-chimiques : c'est le principe d'inertie qui dépend en particulier des interactions contenant/contenu qui se produisent à la frontière entre le matériau en contact et la denrée alimentaire [DE CHAMPS, 2004 ; MUNCKE, 2009 ; KOZLOWSKI, 2005].

Cependant, la contamination de l'aliment par des composés contenus dans les emballages reste pour le moment inévitable et peut avoir des effets non désirés pouvant conduire à des interférences avec la matière emballée pour donner éventuellement des composés inconnus, ou lui communiquer un goût et une odeur indésirable, des modifications de la matière plastique peuvent également en résulter [KARTHAUSER , 2006 ; MESSADI & GHEID, 1994].

L'inertie, ou encore la neutralité, est exprimée par les phénomènes de **migration** (relargage) signifiant conventionnellement : un passage de composant, migrant depuis le matériau vers le produit. Il s'agit donc d'un transfert dans un sens précis. D'autres mécanismes d'échanges entre emballage et produit peuvent avoir lieu [BUREAU, 1996 a ; FEUILLOLEY, 2010 ; MAHAMMED, 2011 ; PRADEAU, 2004 ; SEVERIN & al, 2010 ; ZAKI, 2008]:

- **Physisorption ou adsorption de surface** : elle repose principalement sur des phénomènes d'attraction de charges entre un composé présent dans l'aliment et la surface interne de l'emballage ;
- **Chimisorption ou absorption de produits présents dans l'aliment** : elle consiste en la dissolution plus ou moins importante dans le polymère qui dépend du coefficient de partage du composé considéré. Ce phénomène peut conduire au gonflement du matériau plastique ;
- **Perméation** : elle correspond à la pénétration en profondeur dans la matrice polymérique d'un ou plusieurs constituants de l'aliment pouvant aller jusqu'à le transpercer. Elle concerne notamment les substances très volatiles comme les gaz dont la vapeur d'eau et les aromatiques.

La figure II. 1. regroupe les différents mécanismes de transfert entre aliment, emballage et environnement.

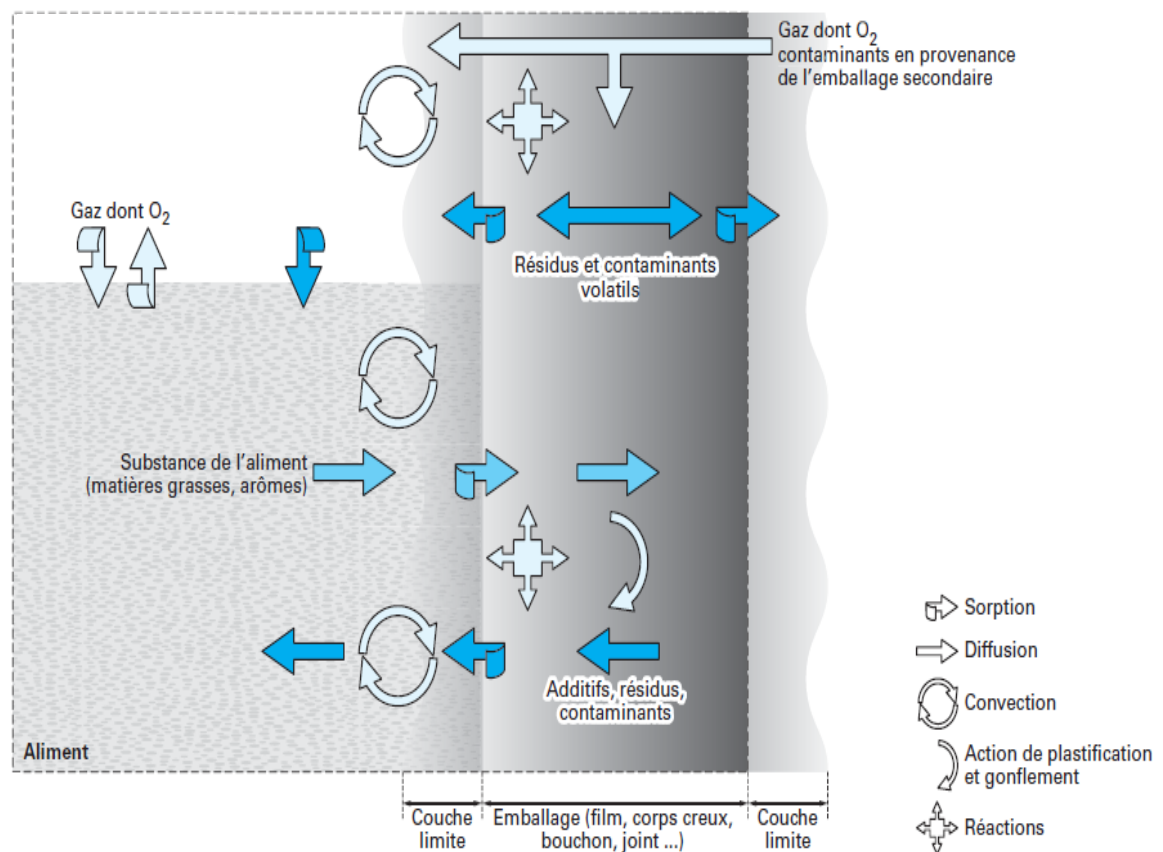


Figure II. 1. Principaux transferts au sein d'un aliment emballé et interactions avec l'ambiance de stockage [VITRAC & JOLY, 2008]

Ces interactions concernent tous les emballages et d'innombrables substances et peuvent avoir des conséquences assez considérables sur le système matériau/produit et induire une toxicité non négligeable, parmi lesquelles :

- une altération du goût par perte d'arômes ou production de saveurs étrangères par la contamination de l'aliment par des substances provenant de l'environnement ou de l'emballage (encre) ou encore par réaction chimique des composés de l'emballage avec des éléments de l'aliment [BOHATIER & al, 1995 ; KOZLOWSKI, 2011] ;
- un changement de la cristallinité et un jaunissement du polymère [ZAKI, 2008] ;
- une perte des propriétés mécaniques de l'emballage observée par une augmentation du « Stress Cracking » : microfissuration, fracture due aux pertes des additifs (plastifiants) [KIM & al., 2003 ; TAVERDET & VERGNAUD, 1986] ;
- un « Squeeze » ou un « Collapse » gonflement de l'emballage [ZAKI, 2008].

Vu les variétés et le nombre important des composés utilisés dans l'industrie de l'emballage, une liste des substances qui pourrait potentiellement migrer ne peut être fixée, mais à partir des études faites au cours du temps, nous pouvons dire qu'elles ont trois principales sources :

- la première source de contamination est due à l'emballage et en particulier aux additifs ajoutés (qui ne sont pas liés à la maille du polymère et sont source de produits néoformés). Des monomères résiduels ou encore des produits de dégradation des polymères et même des contaminants liés au recyclage peuvent aussi être transférés à l'aliment [KARTHAUSER, 2006 ; ZAKI, 2008] ;
- la deuxième source est due à l'aliment lui-même. En effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit [RIQUET, 1998] ;
- la troisième source est une contamination par l'environnement ; les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique [RIQUET, 1998].

La mobilité de la part de ces différents corps et l'ampleur du phénomène de migration dépend de beaucoup de paramètres :

- **Les conditions de contact et de conservation** : la migration augmente avec la durée, l'agitation et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact de l'aliment, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs [GHEID & al., 1990 ; KHATIR & al., 1988 ; KOZLOWSKI, 2011 ; MAHAMMED, 2011 ; MARCILLA & al., 2004 ; POCAS & HOGG, 2007 ; PRADEAU, 2004 ; RIQUET, 1998] ;
- **La nature de l'aliment emballé** : il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé ; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [KOZLOWSKI, 2011 ; MAHAMMED, 2011 ; MARCILLA & al., 2004 ; RIQUET, 1998] ;
- **La nature du matériau d'emballage** : microstructure (cristallin/amorphe), nature, masse molaire, encombrement stérique, concentration, polarité du polymère et des additifs mais aussi leurs interactions au sein de l'emballage (effet de synergie) [GOULAS & al., 2007 ; MARCILLA & al., 2004 ; MESSADI & al., 1991 ; PRADEAU, 2004 ; REYNIER & al., 1999 ; RIQUET, 1998] ;
- Le mode de traitement (au niveau industriel comme la chaleur ou l'ionisation...) ou d'usage par le consommateur (réchauffage dans l'emballage de vente...) doivent être considérés comme pouvant influencer sur l'inertie des matériaux [BUREAU, 1996 a ; ROTH & al., 2000].

II. 2. Etude du phénomène de migration

La migration désigne la quantité de l'élément migrant par unité de masse d'aliment (mg.kg^{-1}) ou par unité de surface (mg.dm^{-2}). On distingue deux types de migrations [BUREAU, 1996 a ; CAMUS, 1996 b ; PRADEAU, 2004] :

- **Migration globale** : critère toxicologique indirect, elle donne un aperçu global sur la "neutralité" de l'emballage par rapport à l'aliment en évaluant la masse totale perdue par l'emballage, sans distinguer la nature et la quantité des migrants.
La limite réglementaire de la migration globale est fixée à 10 mg.dm^{-2} de surface du matériau d'emballage ou 60 mg.Kg^{-1} d'aliments emballés;
- **Migration spécifique** : critère toxicologique direct, elle s'efforce de qualifier et quantifier chaque élément migrant.
Des limites de migration spécifique (LMS) sont fixées pour certains constituants, éventuellement toxiques, susceptibles de migrer.

La découverte fortuite, en 1970, de plastifiants dans le sang conservé dans des poches de perfusion sanguine puis dans le milieu de culture de boîtes de pétri a conduit les autorités publiques, européennes et nord-américaines, à réglementer très fortement l'usage des additifs et monomères [HECKMAN, 2005].

II. 3. Réglementation et migration

La première directive cadre (**89/109/CEE**) reposait sur le *principe d'inertie* des matériaux au contact des aliments. Elle imposait l'absence de toute contamination susceptible de mettre en danger la santé du consommateur ou d'induire des modifications inacceptables des propriétés organoleptiques des aliments emballés. La nouvelle directive cadre (**2004/1935/CE**), qui abroge la directive précédente, confirme ce principe d'absence de contamination ou de contamination faible tout en l'assouplissant pour permettre son application aux emballages actifs susceptibles de libérer des substances actives dans l'aliment [KOZLOWSKI, 2011].

La législation européenne actuelle relative aux matières plastiques repose sur le concept de **liste positive**. Cet inventaire énumère les substances (monomères et additifs) autorisées pour la fabrication de matériaux destinés à l'emballage alimentaire. Elle fixe aussi, pour certains produits, la teneur maximale dans le matériau d'emballage ou la concentration limite acceptable dans l'aliment emballé [KOZLOWSKI, 2011].

Actuellement, la directive (**2007/19/CE**), qui a amendé la directive (**2002/72/CE**) introduit la possibilité d'utilisation de substances non autorisées si ces dernières sont situées derrière une barrière fonctionnelle.

II. 3. 1. Essais de migration

La directive (82/711/CEE) établit les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires et la directive (85/572/CEE) fixe la liste des simulants à utiliser pour vérifier la migration [KOZLOWSKI, 2004]. Différentes modifications ont été apportées par les directives (93/8/CE) et (97/48/CE). Et c'est la directive (97/48/CE) qui définit les dernières conditions concernant les essais de migration [CAMUS, 1996 b].

L'échantillon doit être placé en contact avec la denrée alimentaire ou le simulant de façon à reproduire les conditions de contact dans l'emploi réel. À cet effet, le test sera réalisé de telle façon que seules les parties de l'échantillon destinées à entrer en contact avec les denrées alimentaires dans l'emploi réel soient en contact avec la denrée alimentaire ou le simulant. Cette condition s'avère particulièrement importante dans les cas de matériaux et objets composés de plusieurs couches, pour fermetures, etc.

II. 3. 2. Choix des milieux simulateurs

Il n'est pas toujours évident d'utiliser des aliments pour tester la conformité des emballages (difficultés analytiques, non-connaissance de l'ensemble des aliments susceptibles d'être en contact avec ce matériau), on a donc recours à des simulateurs d'aliments considérés comme étant les plus stricts dans les conditions d'essai visées sur la base de la directive (97/48/CE).

Les équivalences avec différents types d'aliments sont établies pour partie sur une base expérimentale, et pour partie par des conventions (tableau II. 1.).

Tableau II. 1. Utilisation des simulateurs d'aliments selon la directive (97/48/CE)

Aliment en contact	Simulant	
Aqueux (pH>4.5)	A	Eau distillée
Acides	B	Acide acétique à 3%
Alcooliques, alcooliques et aqueux	C	Ethanol à 10%
Gras	D	Huile d'olive
Alcooliques et acides	C & B	
Gras et aqueux	D & A	
Gras et acides	D & B	
Gras, alcooliques et aqueux	D & C	
Gras, alcoolique et acides	D, C & B	

Des propositions tendent aujourd'hui à remplacer l'huile d'olive par un mélange synthétique de triglycérides ou par l'huile de tournesol ou de maïs [BUREAU & MULTON, 1989].

La réglementation actuelle reconnaît l'usage de l'éthanol à 95% pour les polymères apolaires et de l'isooctane pour les polymères polaires comme substitut d'un milieu simulateur d'aliments gras [DJILANI & al., 2000 ; GILLET, 2008 ; HOJSLEV & al., 1997 ; O'RIORDAN & al., 2005].

II. 3. 3. Conditions d'essai de migration (durée et température)

Les essais de migration sont effectués en choisissant, selon le cas, parmi les durées et les températures prévues dans le tableau II. 2., celles qui correspondent aux pires conditions de contact prévisibles pour le matériau ou l'objet en matière plastique à l'étude.

Tableau II. 2. Conditions conventionnelles de contact selon la directive (97/48/CE)

Conditions de contact dans les pires conditions d'emploi prévisibles	Conditions d'essai
Durée de contact	Durée de l'essai
$T \leq 5 \text{ mn}$	(¹)
$5 \text{ mn} < t \leq 0,5 \text{ heure}$	0,5 heure
$0,5 \text{ heure} < t \leq 1 \text{ heure}$	1 heure
$1 \text{ heure} < t \leq 2 \text{ heures}$	2 heures
$2 \text{ heures} < t \leq 4 \text{ heures}$	4 heures
$4 \text{ heures} < t \leq 24 \text{ heures}$	24 heures
$t > 24 \text{ heures}$	10 jours
Température de contact	Température de l'essai
$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$5 \text{ °C} < T \leq 20$	°C 20 °C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C ou température de reflux
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C (²)
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C (²)
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C (²)
$T > 150 \text{ °C}$	175 °C (²)

¹ Dans les cas où les conditions conventionnelles pour les essais de migration ne correspondent pas de façon satisfaisante aux conditions de contact indiquées au tableau II. 2 (par exemple, températures de contact supérieures à 175 °C ou durée de contact inférieure à cinq minutes), d'autres conditions de contact, mieux adaptées au cas à l'étude, peuvent être appliquées si les conditions choisies représentent les pires conditions prévisibles de contact pour les matériaux ou objets à l'étude.

² Cette température n'est utilisée que pour le simulateur D. Pour les simulateurs A, B ou C, l'essai peut être remplacé par un essai à 100 °C ou à la température de reflux pendant une durée quadruple de celle choisie

Lorsque l'essai de migration avec les simulateurs d'aliments gras n'est pas réalisable pour des raisons techniques liées aux méthodes d'analyse, l'usage de l'éthanol à 95% pour les polymères apolaires et de l'isooctane pour les polymères polaires comme substitut d'un milieu simulateur d'aliments gras sous des conditions précisées au tableau II. 3. est reconnu par la réglementation actuelle [DJILANI & al., 2000 ; GILLET, 2008 ; HOJSLEV & al., 1997 ; O'RIORDAN & al., 2005].

Tableau II. 3. Conditions conventionnelles pour les essais de substitution

Conditions d'essai avec le simulateur D	Conditions d'essai avec l'isooctane	Conditions d'essai avec l'éthanol à 95%
10 j à 5 °C	0,5 j à 5°C	10 j à 5 °C
10 j à 20 °C	1 j à 20°C	10 j à 20 °C
10 j à 40 °C	2 j à 20 °C	10 j à 40 °C
2 h à 70 °C	0,5 h à 40 °C	2,0 h à 60 °C
0,5 h à 100 °C	0,5 h à 60 °C ⁽¹⁾	2,5 h à 60 °C
1 h à 100 °C	1,0 h à 60 °C ⁽¹⁾	3,0 h à 60 °C ⁽¹⁾
2 h à 100 °C	1,5 h à 60 °C ⁽¹⁾	3,5 h à 60 °C ⁽¹⁾
0,5 h à 121 °C	1,5 h à 60 °C ⁽¹⁾	3,5 h à 60 °C ⁽¹⁾
1 h à 121 °C	2 h à 60 °C ⁽¹⁾	4,0 h à 60 °C ⁽¹⁾
2 h à 121 °C	2,5 h à 60 °C ⁽¹⁾	4,5 h à 60 °C ⁽¹⁾
0,5 h à 130 °C	2,0 h à 60 °C ⁽¹⁾	4,0 h à 60 °C ⁽¹⁾
1 h à 130 °C	2,5 h à 60 °C ⁽¹⁾	4,5 h à 60 °C ⁽¹⁾
2 h à 150 °C	3,0 h à 60 °C ⁽¹⁾	5,0 h à 60 °C ⁽¹⁾
2 h à 175 °C	4,0 h à 60 °C ⁽¹⁾	6,0 h à 60 °C ⁽¹⁾

¹ Les milieux d'essai volatils sont utilisés jusqu'à une température maximale de 60 °C. Une condition préalable à l'utilisation des essais de substitution est que le matériau ou l'objet résiste aux conditions d'essai qui seraient appliquées avec le simulateur D. Plonger un échantillon d'essai dans l'huile d'olive dans les conditions appropriées. Si les propriétés physiques sont modifiées (fonte ou déformation, par exemple), le matériau est considéré comme ne convenant pas à une utilisation à cette température. Si les propriétés physiques ne sont pas modifiées, procéder aux tests de substitution en utilisant de nouveaux échantillons.

Chapitre III

Approches pour diminuer la migration

Et

Initiation au Plasma

III. 1. Approches pour diminuer la migration

Comme il a été précisé plus haut, les différentes interactions emballage plastique-aliment peuvent conduire à des interférences avec la matière emballée pour donner éventuellement des composés inconnus dits néoformés, ou lui communiquer un goût et une odeur indésirables ; ou encore des modifications des propriétés de la matière plastique qui deviendra inapte à protéger de façon optimale l'aliment [MESSADI & GHEID, 1994]. Dans le but de réduire ce mécanisme, différentes approches ont été développées :

III. 1. 1. La modification de surface

Cette méthode en a intéressé plus d'un, car elle permet, en plus de prévenir et diminuer le phénomène de migration, d'améliorer la biocompatibilité du polymère sans altérer ses propriétés mécaniques et physiques.

Différentes possibilités de modifications de surface existent, parmi elles :

III. 1. 1. a. La réticulation extérieure en surface

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 plastifiant [BROUILLET & FUGIT, 2009 ; ITO & al., 2005]. 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 [PAPASPYRIDES, 1986].

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 [KHORASANI & MIRZADEH, 2007].

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. Les films PVC traités au plasma argon ont montré une résistance à la migration qui peut être expliquée par le niveau élevé de réticulation lors du traitement et à la formation de groupements fonctionnels à base d'oxygène après réexposition à l'air ambiant des échantillons [RAHMAN & BRAZEL, 2004].

III. 1. 1. b. La modification de la surface hydrophile/lipophile

La nature de la surface du polymère gouverne souvent les interactions entre ce dernier et certains milieux liquides. La migration peut alors être contrôlée en agissant sur les caractéristiques de la surface. Le greffage de groupements spécifiques sous l'action de radiations ionisantes ou des substitutions nucléophiles des atomes de chlore du PVC ont été déjà expérimentés [LAKSHMI & JAYAKRISHNAN, 2002 ; RAHMAN & BRAZEL, 2004].

III. 1. 1. c. L'enrobage de la surface/ le revêtement extérieur

La migration peut être réduite en enduisant la surface du polymère d'un matériau épais qui ne migre pas ou faiblement. Cependant, à cause de leur épaisseur, ces enrobages ont le défaut de réduire la flexibilité du polymère. Comme exemple de technique de modification, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur qui nécessite d'opérer aux hautes températures et qui généralement employé pour enduire les substrats complexes comme les fibres ou les surfaces intérieures des tubes.

III. 1. 1. d. L'extraction à la surface

Le retrait du plastifiant de la surface du polymère par extraction est une autre méthode prouvée positive. Le polymère est brièvement exposé à un solvant dans des conditions déterminées de températures et de temps puis séchée, ce qui laisse le polymère à une distribution non uniforme du plastifiant et une surface rigide qui bloque le transfert de masse interfacial, Les transferts sont ainsi ralentis et retardés et la quantité de migrant à l'équilibre est diminuée [PRADEAU, 2004] . Cependant, cette surface rigide affecte la flexibilité du polymère à un certain degré.

BOUSSOUM & al. (2007) ont étudié ce phénomène de pré trempage en utilisant le n-heptane, solvant qui solubilise le plastifiant à la surface et ayant une volatilité assez importante.

III. 1. 2. L'utilisation des plastifiants polymériques dits permanents

Les plastifiants polymériques ont un gros avantage vu leur faible volatilité [CASTLE & al., 1988]. De nombreuses études ont été menées dans le but d'un remplacement des plastifiants traditionnels. Cependant, ces plastifiants polymériques sont onéreux et ont une efficacité de plastification réduite comparée aux traditionnels, ce qui réduit la flexibilité.

Ces plastifiants sont généralement utilisés en combinaison avec des plastifiants traditionnels. BROUILLET et FUGIT, (2009) ont utilisé des mélanges de deux ou trois plastifiants. Ils ont aussi fait subir aux échantillons contenant un seul ou deux plastifiants un traitement thermique (immersion des échantillons dans du n-heptane puis séchage). Une diminution non négligeable de

la migration a été observée lors de ces essais sauf pour le cas d'une utilisation d'un mélange de trois plastifiants.

III. 1. 3. L'utilisation d'autres plastifiants et polymères

Des travaux de recherches sont en cours de réalisation notamment pour l'application médicale. Allier compatibilité avec les polymères, sécurité, coût tout en gardant de bonnes propriétés physiques, chimiques, thermiques et mécaniques est difficile, d'autant plus, que les informations toxicologiques sur les différents additifs, plastifiants et polymères sont encore méconnues.

Une combinaison de ces différentes méthodes sus-citées peut être utilisée afin de réduire le phénomène de migration, AUDIC & al (2000, 2001) ont choisi de comparer deux méthodes permettant de réduire l'extraction et l'exsudation des additifs : l'emploi de plastifiants permanents et la réticulation superficielle par plasma froid.

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.

III. 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) [POINTU & al, 1998].

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 [FAUCHAIS, 2000]:

- 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.

III. 3. 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 [DARQUE-CERETTI & al, 2003]:

- 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⁻/ions est plus grande pour une même densité de puissance absorbée dans le plasma ;

- un groupe de pompage (100 à 10⁻⁴ 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 cm³ à plusieurs mètres cubes.

Les plasmas à pression ambiante sont généralement appelés [RIQUET & al, 2008]:

- 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 III. 1. a et III. 1. b). Cependant le traitement d'objets plans ou filiformes est privilégié [RIQUET & al, 2008].

Concernant les plasmas sous vide partiel, généralement primaire (quelques Pa), les configurations sont nombreuses (figures III. 1. c et III. 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 III. 1. c), microondes (254 MHz, figure III. 1. e) voire à l'aide de bobines magnétiques (figure III. 1. d)) [RIQUET & al, 2008].

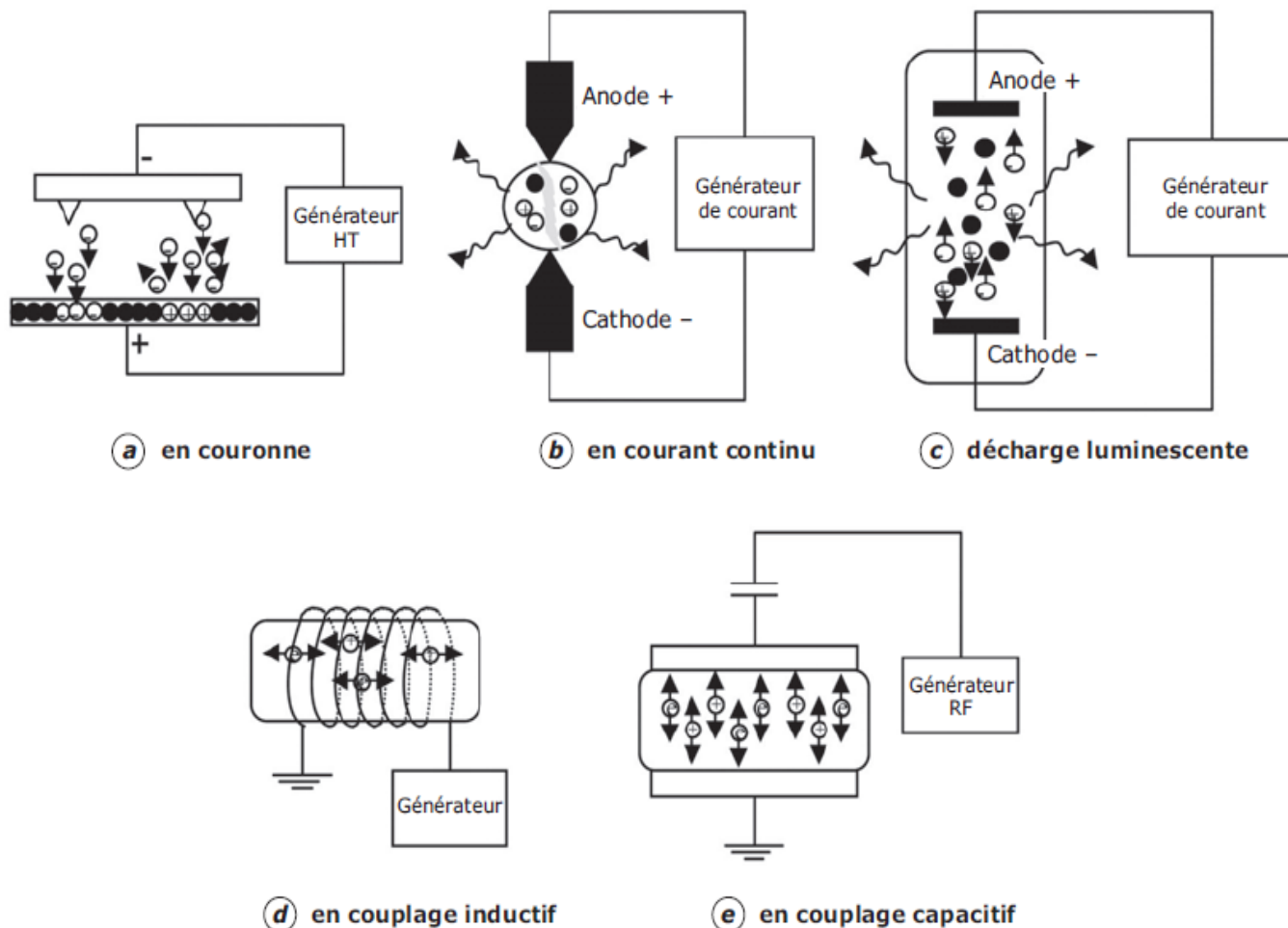


Figure III. 1. Représentation de réacteurs plasma pour le traitement de surface et selon divers types de décharges [RIQUET & al, 2008]

III. 4. Effets du traitement plasma

Lors du traitement plasma, **quatre effets importants** sont observés [DARQUE-CERETTI & al, 2003]:

- **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 p.p.m. 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 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 IV

**Description des
Méthodes d'analyses utilisées**

IV. 1. Introduction

Dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées afin de détecter la migration des additifs présents dans les formulations étudiées sont décrites.

IV. 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- Vibrations de valence ou d'élongation ;
- Vibrations de déformation angulaire.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR [GORDON & al., 2000].

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [GARDETTE, 1996].

IV. 2. 1. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge

IV. 2. 1. a. La source

Elle est constituée par un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C, énergie maximale vers 5300cm⁻¹), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C, énergie maximale vers 7100cm⁻¹) [SILVERSTEIN & al., 1998].

IV. 2. 1. b. Détecteur

De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique [GORDON & al., 2000].

IV. 2. 1. c. Interféromètre

La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau. La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchiée sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur [SILVERSTEIN & al., 1998 ; VANDEGANS & al., 1997].

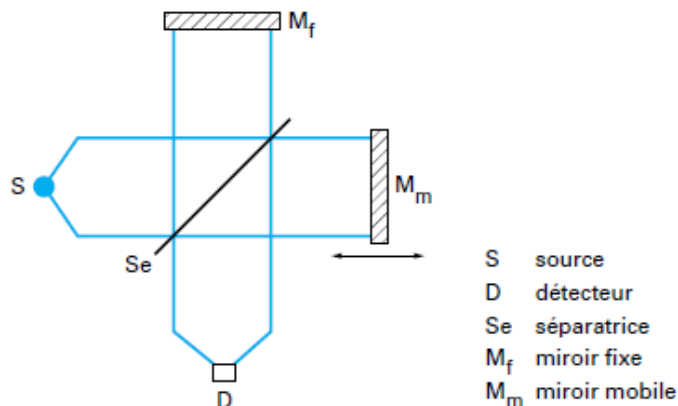


Figure IV. 2. Interféromètre de MICHELSON [DALIBART & SERVANT, 2000]

Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de FOURIER [SILVERSTEIN & al., 1998].

IV. 2. 2. Vibration de valence et vibration de déformation

On appelle vibration de *valence* ou *élongation*, les vibrations dans l'axe du dipôle. Ces vibrations, dès qu'elles intéressent trois atomes peuvent être symétriques ou asymétriques : c'est le cas de $>CH_2$, $-CO_2$. Dans ces conditions on observe toujours deux bandes: celle qui présente le plus grand nombre d'onde et donc qui nécessite *l'absorption de l'énergie la plus forte est toujours la vibration asymétrique*. Elle se trouve dans la zone du spectre IR de 4000 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} .

Les vibrations de *déformations* plus faibles que celles de valence sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Ces vibrations constituent la région du spectre dite "*empreinte digitale*" (1600 à 600 cm^{-1}). Elles sont souvent difficiles à attribuer mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique [SILVERSTEIN & al., 1998].

IV. 3. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes (figure III.2). [SILVERSTEIN & al., 1998]

La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

La SAA couvre un large éventail d'applications : l'analyse des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments VANDEGANS & al., 1997 ; HOCQUELLET, 1984].

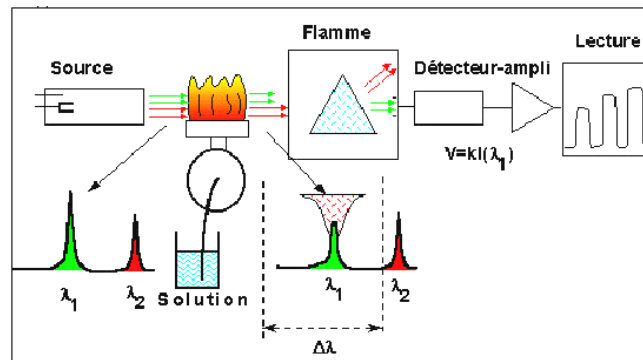


Figure IV. 3. Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique [CLAUDINE, 2006]

IV. 3. 1. Éléments constituant le spectromètre

IV. 3. 1. a. Sources

On utilise en spectrométrie deux types de sources [HESSE & al., 1997] :

- **La lampe à cathode creuse** : La lampe à cathode creuse est une source discontinue émettant des raies fines caractéristiques des atomes constituant la cathode.
- **La lampe EDL** : La lampe EDL (Electrodeless Discharge Lamp) est utilisée pour des éléments comme l'aluminium, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le césium, le mercure, le phosphore ou le zinc. Une petite quantité d'un de ces éléments, sous forme de sel, voire de combinaison avec un ou plusieurs autres éléments, est placée dans un bulbe de quartz contenant un gaz inerte. Le bulbe est placé dans un cylindre en céramique entouré par une bobine. Lorsque le courant passe dans la bobine, un champ se crée, ionise le gaz inerte et excite les atomes se trouvant à l'intérieur du bulbe, atomes qui émettent alors leur spectre caractéristique.

IV. 3. 1. b. Cellules de mesure

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption.

- **La flamme** : Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent. Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.
- **Le four graphite** : Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène et du protoxyde d'azote.

Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons (figure III.3). Deux courants de gaz inertes sont utilisés. Le courant externe empêche l'air de rentrer dans le foyer et le courant interne garantit que les vapeurs générées dans la matrice de l'échantillon sont rapidement éloignées du four. Le gaz le plus communément utilisé est l'argon. La température du tube est programmée. Le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en plusieurs étapes [ROUESSAC & ROUESSAC, 1998] :

- On introduit une goutte de l'échantillon dans le tube.
- Le chauffage à 110°C permet l'évaporation du solvant (en général de l'eau).
- Le chauffage jusqu'à 500-600°C permet la minéralisation (élimination de la matière organique).
- Chauffage rapide jusqu'à 1727-2727 °C : l'atomisation est rapide (1 à 2 secondes) et le signal d'absorption se présente sous la forme d'un pic qu'il faut intégrer.
- Cette méthode a un avantage particulier: elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.
- Les éléments les plus nobles comme le cuivre, l'argent ou l'or ont des rendements d'atomisation élevés et se retrouvent pratiquement tous à l'état d'atomes libres.

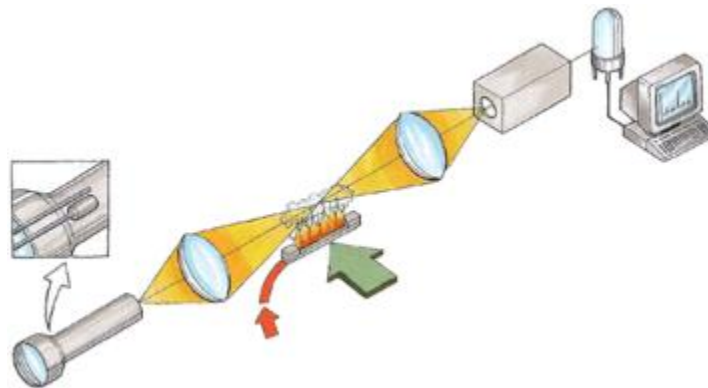


Figure IV. 4. Schéma de principe d'un four graphite [ROUESSAC & ROUESSAC, 1998]

IV. 4. Microscopie à balayage électronique

La **microscopie électronique à balayage** (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [BERANGER & MAZILLE, 2005].

IV. 4. 1 Principe

C'est une technique de microscopie électronique, basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées. Le MEB, associé à tous ses périphériques, permet de recueillir des informations à caractères :

- Cristallographiques : identification de la structure cristalline.
- Structurale : étude de l'organisation de la structure atomique.
- Morphologique : taille et forme de poudre ultrafine, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions.

Pour les échantillons peu conducteurs comme les polymères, les électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacués. Pour cela, on travaille sur le MEB avec un vide partiel c'est-à-dire à une pression de 2 mPa au lieu de 10^{-4} dans les conditions normales [PLUMMER, 2001].

IV. 4. 2 Appareillage

Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (figure III.6). Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

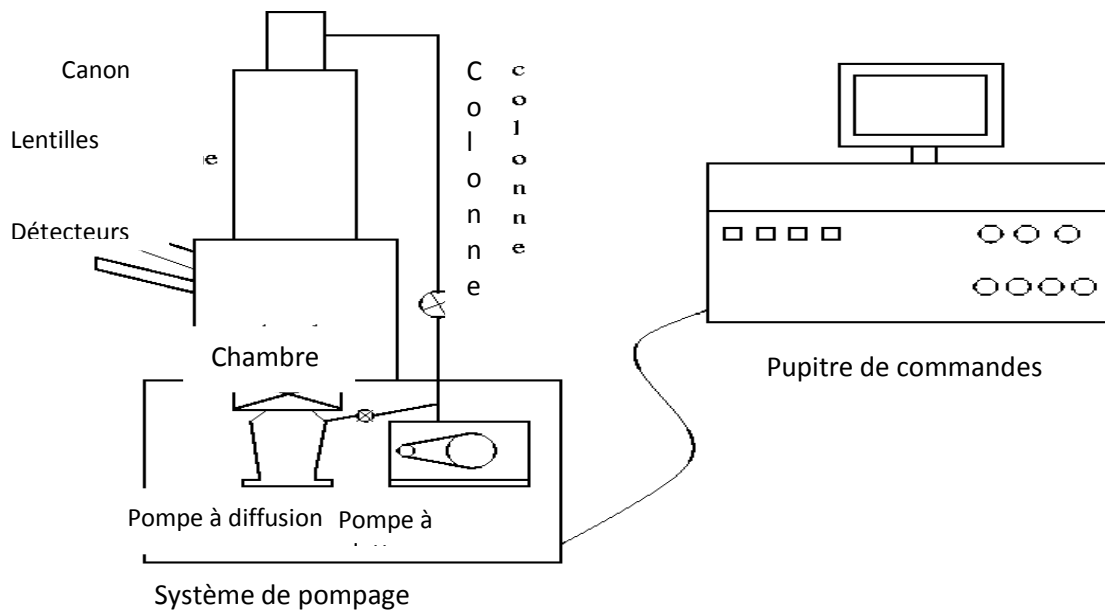


Figure IV. 4. Schéma de base d'un microscope électronique à balayage.

Chapitre V

Méthodologie expérimentale

Notre travail a pour but de diminuer le phénomène de migration, pour cela, nous avons opté pour la méthode par réticulation superficielle en utilisant un réacteur plasma à décharge avec l'argon comme gaz vecteur.

Mais avant de procéder au traitement des échantillons, nous avons tout d'abord procédé à la réalisation du polymère simulant d'un emballage alimentaire (PVC).

V. 1. Préparation des plaques de PVC

V. 1. 1. Produits utilisés

V. 1. 1. a. La résine de PVC

VICIR S1200 est une résine de PVC produite par la société CIRES du Portugal, polymérisée en suspension, de haut poids moléculaire avec une très bonne absorption de plastifiants et une rapide gélification. Ses caractéristiques données dans la fiche technique du fournisseur sont regroupées dans le tableau V. 1. [Fiche Technique 1, 2001].

Tableau V. 1. Caractéristiques de la résine de PVC brute utilisée [Fiche technique 1, 2001]

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Poudre blanche
Valeur de K-wert	DIN 53 726	/	68 – 70
Densité	ASTM D 1895	/	0,44- 0,52
Teneur en matières volatiles	CIRES 03.05	%	Max. 0,3

V. 1. 1. b. Les additifs

➤ Le plastifiant

Le di-octyl-phtalate (DOP) est une substance de faible volatilité produite par la Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP). Les principales caractéristiques du DOP données dans la fiche technique du fournisseur sont résumées dans le tableau V. 2. [Fiche Technique 2, 2001] et sa formule chimique est la suivante :

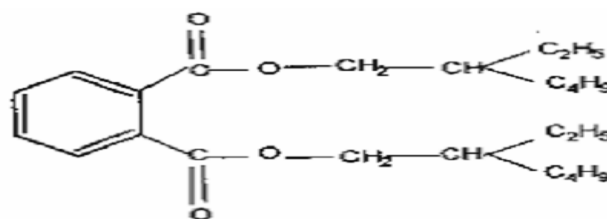


Figure V. 1. Formule chimique du DOP [SHIEH & al., 2003 ; EARLS & al., 2003]

FONTIJNE) à 170°C sous une pression de 300 KN pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée ($2,0 \pm 0,1$) mm.

Tableau V. 3. Caractéristiques des stabilisants thermiques et lubrifiants utilisés. [Fiche Technique 3, 2009]

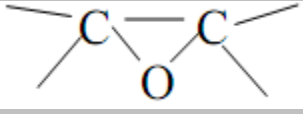
Produit	Nature	Formule chimique	Nom		Aspect
			commercial	Fournisseur	
Stabilisants thermiques	Complexe Ca, Zn	/	REAPAK B-CV/3037	IACN (Italie)	Poudre blanche
	Huile de tournesol époxydée		/	ENP (Algérie)	Liquide jaune clair
Lubrifiant	Acide stéarique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Stéarine J05	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Ecailles blanches

Tableau V. 4. La formulation réalisée (les teneurs sont exprimées en grammes par 100 grammes de PVC en résine)

formulation	Teneur en grammes	
		100
F 40	• PVC	2
	• Complexe Ca, Zn	
	• Acide stéarique	1
	• Huile de tournesol époxydée	10
	• Di-octyl-phthalate (DOP)	10
		40

A partir des plaques ainsi réalisées, on découpe à l'aide d'un moule en acier représenté dans la figure V. 3. les disques destinées à subir les essais de migration. Ces disques ont une épaisseur de ($2,0 \pm 0,1$) mm et un diamètre de ($22,0 \pm 0,1$) mm.

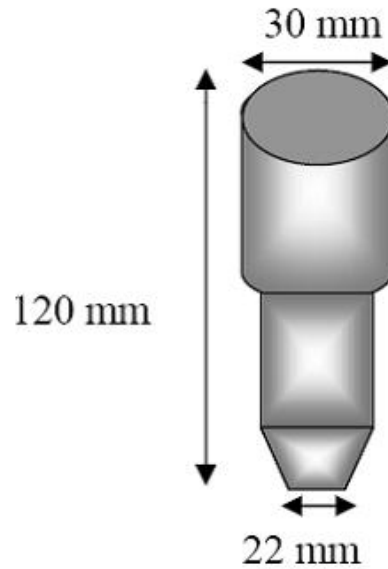


Figure V. 3. Outil de découpage des disques de PVC (poinçon)

V. 2. Traitement par le plasma argon

V. 2. 1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure V. 4., est composé :

- d'une *enceinte sphérique* en acier inoxydable de 1m 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 (voir figure V. 5.). 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.

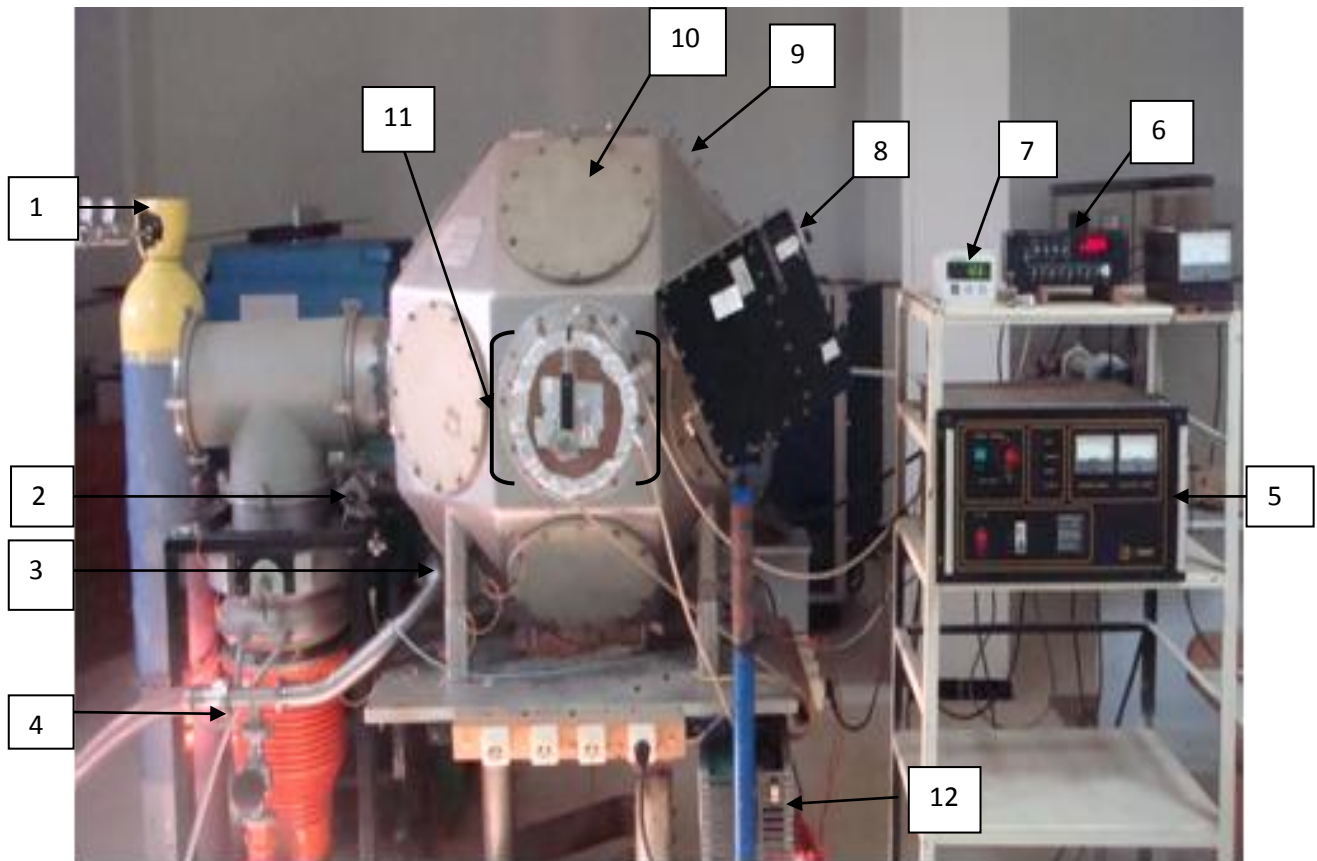


Figure V. 4. Schéma représentatif du dispositif plasma argon

- 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.

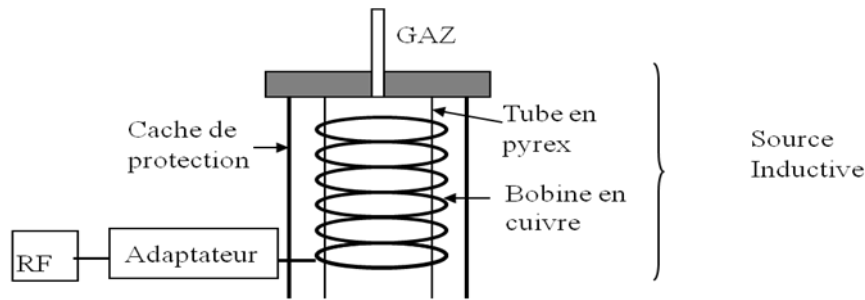


Figure V. 5. Schéma représentatif de la source inductive

Le phénomène que nous étudions dépend de 4 paramètres importants, à savoir : la puissance, la pression, le temps d'exposition et la distance entre la source et l'échantillon.

Dans notre étude, nous avons suivi trois paramètres la puissance, la pression et le temps d'exposition, la distance ayant été fixée à 1cm de la source. Pour cela, nous avons procédé à un balayage de puissance entre 60 et 120W, de temps d'exposition allant de 1 et 3 minutes d'exposition ainsi que la pression $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, 10^{-1} mbar et $1,1 \cdot 10^{-1}$ mbar,

V. 2. 2. Mode opératoire du traitement au plasma argon

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

- 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 disques de PVC 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 demi à peu près.

V. 3. Mode opératoire des essais de migration

Les cinétiques sont suivies en isotherme, en portant dans un bain thermostaté à 40°C près des cellules de migration fermées hermétiquement contenant 5 disques de PVC immergés dans 50 mL de liquide simulateur en agitation contrôlée continue. Les disques sont séparés les uns des autres par une bague en verre et insérés dans une tige en acier inoxydable (voir figure V. 6.).

Le dispositif expérimental représenté dans la figure V. 7. est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact. La cellule de migration est immergée dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide simulateur contenu dans la cellule.

Les essais de migration avant et après traitement de surface ont porté sur une durée de 10 jours avec agitation à la température de 40 °C. Les échantillons sont prélevés toutes les 48 heures (un disque de PVC pour 10 mL d'huile d'olive brute) de façon à maintenir constant le rapport (volume d'huile)/(nombre de disques) [MESSADI & VERGNAUD, 1997].

L'huile d'olive utilisée est une huile raffinée traditionnellement issue de l'usine de Bouira (Algérie).

A noter que les pastilles sont essuyées avec du papier filtre puis pesées après chaque prélèvement ; pour ce faire, deux balances analytiques de marque KERN ABS et SARTORIUS de précision 0,0001 g ont été utilisées. Ceci a permis de suivre les variations de masse des disques en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur et donc de quantifier le taux de migration globale.

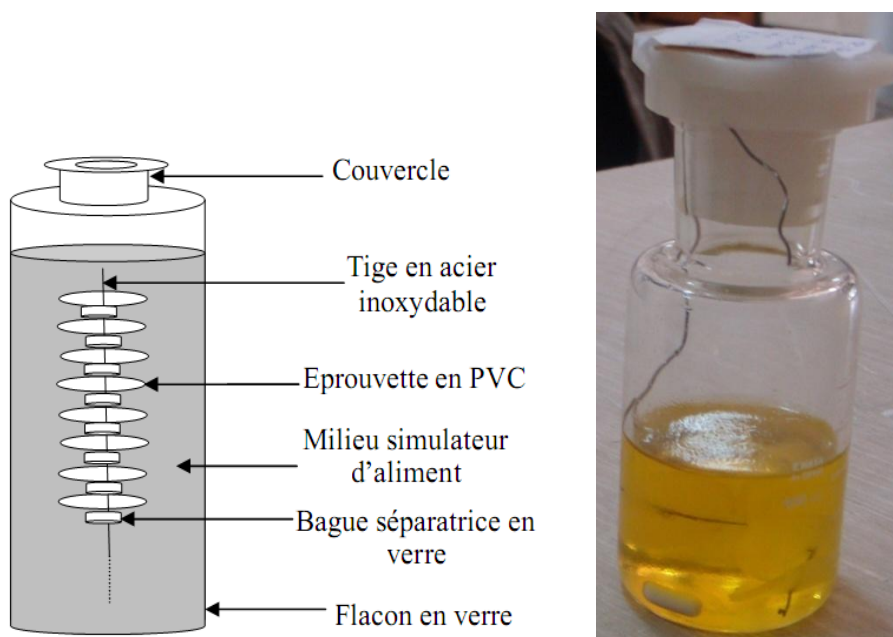


Figure V. 6. Schéma représentatif de la cellule de migration

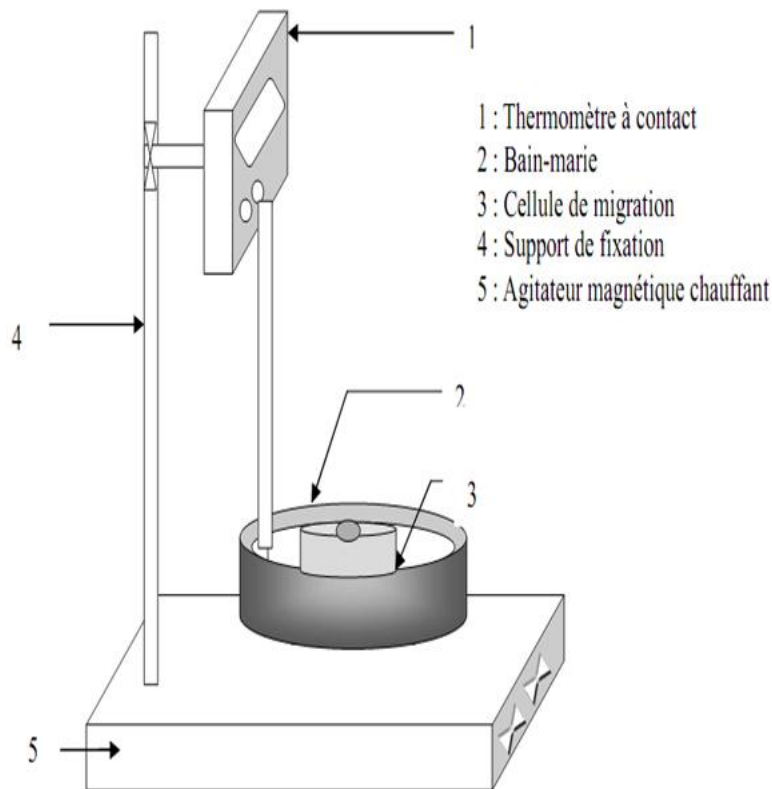


Figure V. 7. Schéma représentatif de l'installation expérimentale des essais de migration

Afin d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des pastilles de PVC avec le milieu simulateur d'aliments (huile d'olive brute) et connaître le taux de migration globale, l'évolution du taux de variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact en heures a été suivie, avec [BOUSSOUM & al, 2006]:

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Où :

m_t : masse de la pastille prélevée au jour j après essuyage, en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse devienne constante (environ 5 ou 6 jours).

m_0 : masse initiale de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur.

La diminution du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et inversement son augmentation signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans l'éprouvette [ATEK & al, 2005].

V. 4. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute HOB

V. 4. 1. Indice de peroxyde

C'est la quantité d'oxygène actif présent dans l'échantillon exprimée en milliéquivalent d'oxygène actif par kg de corps gras. La détermination de l'indice de peroxyde (IP), selon la norme ISO 3960, est décrite en annexe 1.1.

V. 4. 2. Indice d'acidité

On entend par «indice d'acide » d'un corps gras le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de ce corps gras. La détermination de l'indice d'acide (IA), selon la norme ISO-660, est décrite en annexe 1.2.

V. 4. 3. Indice d'iode

C'est la quantité de monobromure d'iode, exprimée en gramme d'iode, absorbée par 10 g de corps gras. La détermination de l'indice d'iode (II), selon la norme ISO-3961, est décrite en annexe 1.3. Plus l'acide gras est insaturée, plus l'indice d'iode sera élevé.

V. 4. 4. Indice de saponification

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour saponifier un gramme de corps gras. La détermination de l'indice de saponification (IS), selon la norme NFT 60-206, est décrite en annexe 1.4.

V. 4. 5. Couleur

La mesure de la couleur est basée sur la comparaison de la couleur de la lumière transmise à travers les lames colorées standardisées. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un colorimètre LOVIBOND qui comporte une cellule dans laquelle l'huile à analyser est versée.

Cette cellule est placée dans le colorimètre pour procéder à la comparaison des lumières transmises et déterminer la couleur de l'échantillon d'huile.

V. 4. 6. Densité

Calculée en utilisant un pycnomètre, elle peut être définie comme étant la masse d'un volume d'huile/ masse du même volume d'eau.

V. 5. Appareillage et méthodes d'analyse du phénomène de migration

V. 5. 1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR est utilisée pour effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

V. 5. 1. a. Appareillage

Le spectromètre utilisé est de marque FTIR – 8 400 SHIMADZU relié à un ordinateur doté d'un logiciel IR solution par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Résolution : 8cm^{-1}
- Nombre de scans : 20 ;
- Domaine de fréquence : $(4000 - 400)\text{cm}^{-1}$

V. 5. 1. b. Analyse des solides

Les disques de PVC après immersion dans l'huile d'olive ont été analysés sous forme de films transparents. Ces derniers ont été préparés comme suit :

- Dissoudre 0,2 g de la pastille plastifiée dans 5 mL de tétrahydrofurane (THF) avec agitation ;
- Après dissolution complète, prélever quelques gouttes sur un support en verre et laisser le solvant s'évaporer à l'air ambiant pendant une demi-heure ;
- Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé.

Une fois obtenus, les films sont analysés directement.

V. 5. 1. c. Analyse des liquides

Les échantillons du milieu simulateur prélevés ont été analysés sous forme de pastilles de KBr préparées comme suit :

- Rincer les outils de travail à l'eau distillée, l'acétone puis à l'eau distillée et bien les sécher ;
- Peser 0,2 g de KBr, et le broyer sur le support en agathe ;
- Avec une micropipette, prendre une goutte d'HOB sur le KBr, homogénéiser le tout ;

V. 5. 2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La SAA est utilisée pour détecter et doser les éléments métalliques dans les échantillons d'huile d'olive brute ainsi que dans les pastilles prélevées lors des essais de migration.

V. 5. 2. a. Appareillage

- Le spectromètre utilisé est de marque SHIMADZU.
- La préparation des solutions mères et des solutions filles a nécessité l'utilisation de fioles de 5 mL ;
- Four à moufle réglé à 900 °C.
- Creusets en porcelaine avec couvercles.

V. 5. 2. b. Analyse des solides

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [BENOUADAH & al., 1991] :

- Peser une prise d'essai de 0,2 g de la pastille dans un creuset en porcelaine et couvrir ;
- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches ;
- Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique supra pur;
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 5 ml avec le même solvant.

La lecture de la teneur des différents éléments détectés se fait en absorbance. La concentration en mg/l est obtenue après avoir établi la courbe d'étalonnage.

V. 5. 3. Microscopie à Balayage Electronique

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat mais aussi il doit être conducteur.

Les échantillons de PVC ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive brute ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque

Le PVC étant isolant, une métallisation à l'or à du être effectuée en appliquant une certaine quantité d'or. L'analyse a été faite dans les conditions opératoires suivantes :

- Détecteur : SEI
- Tension d'accélération : 10kV
- Agrandissement : (X 4000)

Chapitre VI

Etude de la migration basée sur la

Variation de masse

Et

l'Analyse morphologique

VI. 1. Introduction

Il est connu que l'utilisation des films en PVC plastifié pour les emballages alimentaires en contact avec des aliments gras mène à la contamination des aliments par les plastifiants qui ont un poids moléculaire bas ce qui leur confère une grande mobilité [HOJSLEV & al, 1997 ; HOJSLEV & BREINDAH., 1998].

De plus, l'huile diffuse très peu dans les disques de PVC. La migration dans les huiles est due à deux raisons essentielles [DJILANI & al., 2000] :

- Les triglycérides sont susceptibles d'interagir avec les polymères lipophiles (PVC) ;
- Les triglycérides sont d'assez bons solvants des migrants organiques, qu'ils soient peu polaires ou apolaires.

Afin de réduire ce phénomène, une approche consistant à traiter la surface du polymère (réticulation) par une source plasma argon a été utilisée.

Pour cette étude, nous avons choisi différentes conditions de travail (voir tableau VI. 1.) du réacteur plasma argon afin d'essayer de trouver les paramètres influençant le phénomène.

Tableau VI. 1. Conditions de travail du réacteur plasma argon

Indice	Conditions
CN 1 a	P= 120W, t= 3 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar
CN 1 b	P= 120W, t= 1 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar
CN 2 a	P= 100W, t= 3 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar
CN 2 b	P= 100W, t= 1 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar
CN 3 a	P= 80W, t= 5 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar
CN 3 b	P= 80W, t= 3 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar
CN 3 c	P= 80W, t= 1 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar
CN 3 d	P= 80W, t= 2 mn, D= 30 sccm, d = 1 cm, p= $1,0.10^{-1}$ mbar
CN 3 e	P= 80W, t= 2 mn, D= 40 sccm, d = 1 cm, p= $1,1.10^{-1}$ mbar
CN 4 a	P= 60W, t= 3 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar
CN 4 b	P= 60W, t= 1 mn, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= $7,5.10^{-2}$ mbar

Le présent chapitre est consacré à l'étude des interactions ayant lieu entre les pastilles de PVC traitées au plasma Argon et le milieu simulateur considéré, à savoir, l'huile d'olive brute lors des essais de migration, et ce en se basant sur :

- La variation de masse des pastilles par la détermination du taux de variation de masse dans le milieu simulateur.
- L'analyse morphologique des pastilles de PVC par le microscope électronique à balayage.

VI. 2. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute

Le milieu simulateur gras utilisé "huile d'olive brute" a d'abord été caractérisé. Ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau VI. 2. où figurent également les valeurs correspondantes requises par la norme algérienne NA 1166. Il en ressort que l'huile d'olive utilisée présente des caractéristiques conformes à la norme citée.

Tableau VI. 2. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute utilisée

Propriétés physico-chimiques	Valeurs requises	Valeurs déterminées
Densité relative (20°C/eau à 20°C)	0,912-0,916	0,914
Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)	Max 6	1,825
Indice d'iode (m_{eq} d'O₂/Kg d'huile)	75-95	85
Indice de saponification (mg KOH/g d'huile)	184-196	192
Indice de peroxyde (m_{eq} d'O₂ actif/Kg d'huile)	Max. 20	3,78
Couleur LOVIBOND (1 pouce)	Jaune < 30	Jaune 29
	Rouge < 2,5	Rouge 1,8
	Bleu = néant	Bleu 0

VI. 3. Etude de la migration globale basée sur les variations de masse

L'étude de la migration globale est effectuée en se basant sur la variation de masse des pastilles de PVC lors des essais de migration sous agitation continue à une température de 40°C pendant 10 jours.

Cette étude permet d'identifier les types d'interactions ayant lieu entre les pastilles de PVC et le milieu simulateur d'aliments.

En effet, la diminution de ce rapport signifie qu'une certaine quantité d'additifs est passée du polymère vers le milieu simulateur (phénomène de migration) et inversement, son augmentation signifie un gain de masse ou pénétration du milieu simulateur (phénomène d'absorption).

En définitive, le sens de la variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant entre les deux phases (solide-liquide).

VI. 3. 1. Effet de la puissance sur le taux de variation de masse

Afin d'étudier l'effet de la puissance sur le taux de variation de masse, on doit fixer le temps et la pression.

Nous avons choisi de faire un balayage de puissances (allant de 60 à 120 W avec un pas de 20 W) pour deux temps différents à savoir à 3 et 1 min pour une pression fixe de $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

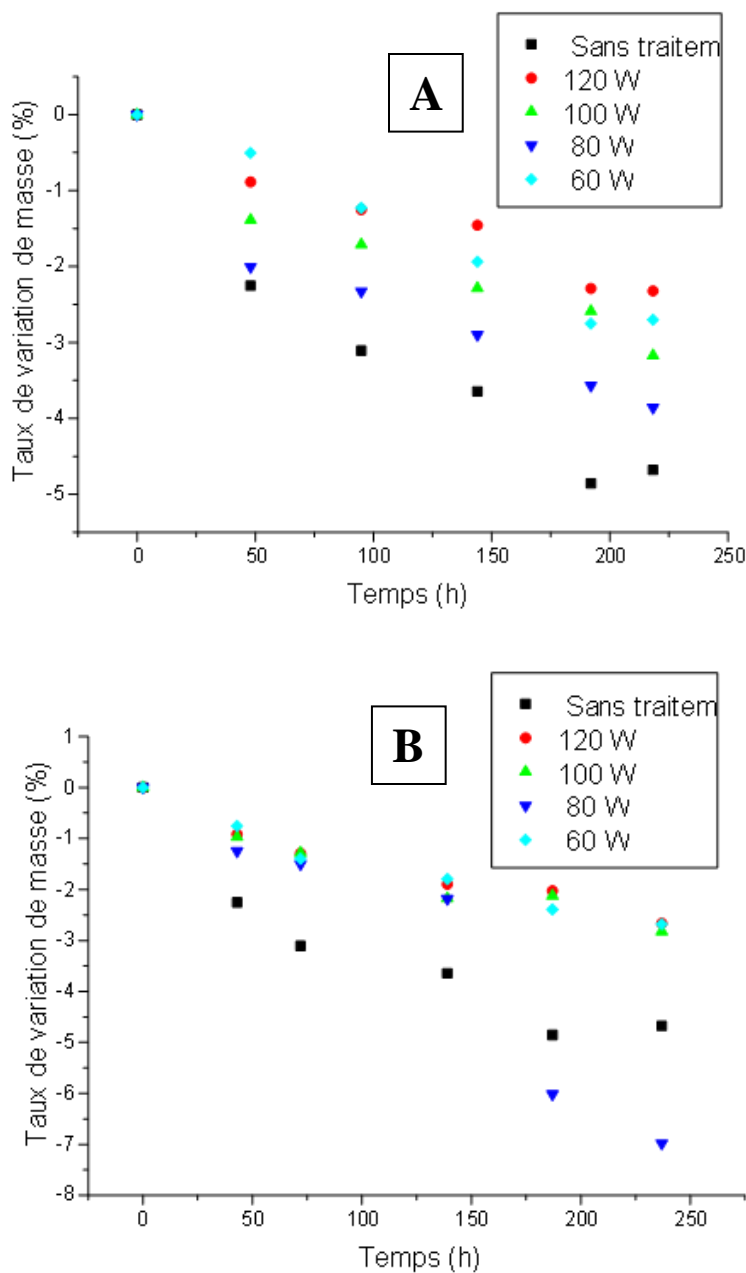


Figure VI. 1. Effet de la puissance sur le taux de variation de masse pour une pression fixée à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et un temps d'exposition fixé à : A- 3min, B- 1min

VI. 3. 2. Effet de la pression sur le taux de variation de masse

On faisant varier le débit de gaz entrant au sein du réacteur, la pression à l'intérieure de celle-ci change.

Nous avons choisi de travailler à deux différentes pressions ($1,0 \cdot 10^{-1}$ mbar et $1,1 \cdot 10^{-1}$ mbar) pour une puissance fixée à 80 W et un temps d'exposition fixé à 2 min. Nous comparerons ces résultats avec les conditions qui s'en approchent le plus ($7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar pour un temps d'exposition de 3 et 1 min).

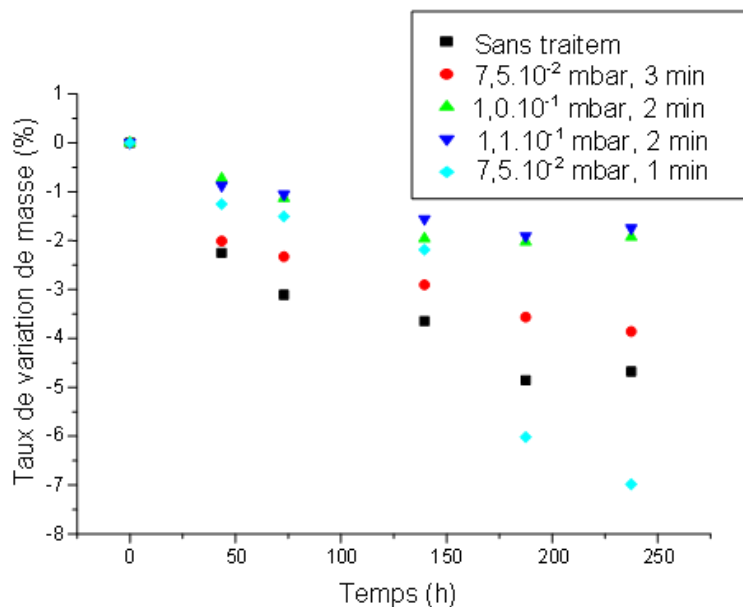


Figure VI. 2. Effet de la pression sur le taux de variation de masse pour une puissance fixée à 80 W et un temps d'exposition fixé à 2min

VI. 3. 3. Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse

Nous avons choisi de travailler à deux différents temps d'exposition (3 et 1min) pour différentes puissances (120, 100, 80 et 60 W) pour une pression fixée au départ à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Les résultats des taux de variation de masse trouvés sont représentés dans la figure VI. 3..

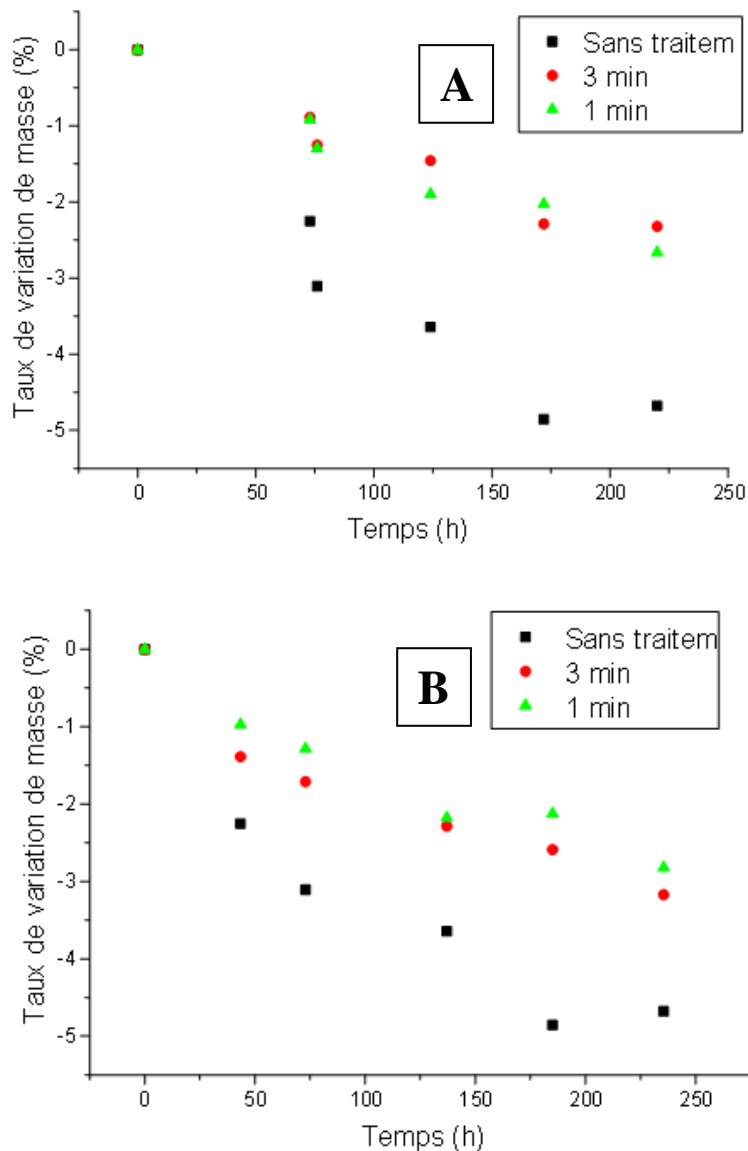


Figure VI. 3. Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse pour une pression fixée à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et une puissance fixée à : A- 120 W, B- 100 W

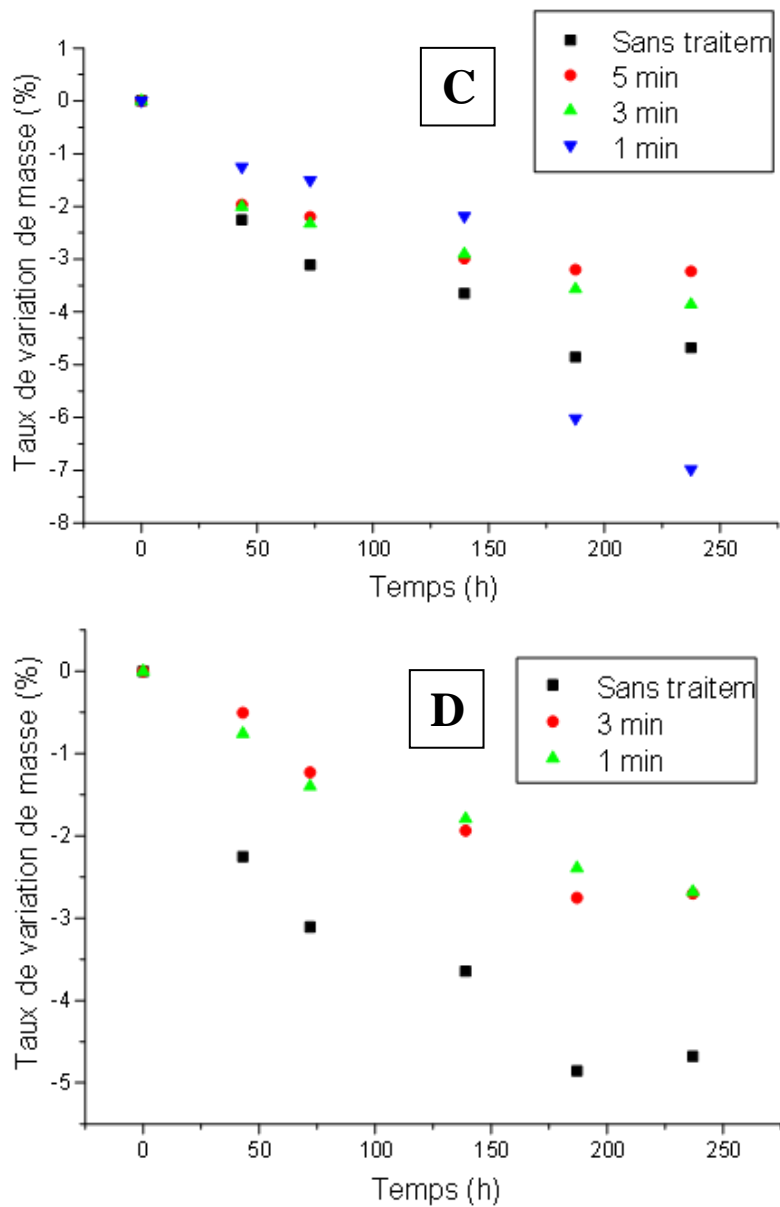


Figure VI. 4. Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse pour une pression fixée à $7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar et une puissance fixée à: C- 80 W, D- 60 W

On remarque, à partir des graphes ci-dessus, que l'allure des courbes est décroissante, ce qui indique une diminution du taux de variation de masse en fonction du temps et donc qu'une migration de certains additifs a eu lieu. Ceci reflète le passage des additifs des pastilles vers le milieu simulateur.

Cependant, la cinétique de diminution est beaucoup plus marquée dans le cas de la formulation plastifiée non traitée comparée à celle qui a été traitée. Ce qui montre que le traitement au plasma argon de ces dernières a diminué le phénomène de migration.

De plus l'écart entre les courbes (avec et sans traitement) n'est pas important durant les premières heures de contact, au delà de cette période, cet écart devient plus notable.

Le plastifiant DOP incorporé au polymère détruit partiellement les interactions entre les chaînes de PVC, responsables de la cohésion du matériau et contribue à changer les propriétés du PVC. La cohésion ainsi réduite et l'existence d'un gradient de concentration induisent une diffusion des additifs de la pastille en PVC (milieu concentré) vers le milieu simulateur.

On remarque à partir de la figure VI. 1. que plus on augmente la puissance, plus la migration diminue.

On remarque aussi à partir de la figure VI. 2. que plus on augmente la pression, plus la migration diminue.

A partir des figures VI. 3. et VI. 4., on remarque qu'après 1 min de traitement, on enregistre une diminution du phénomène de migration assez importante en comparaison avec le matériau non traité. De plus, même si la différence n'est pas importante, les pastilles qui ont été traitées durant 3 min ont moins subi le phénomène de transfert que celles qui ont été traitées durant 1 min.

Les résultats obtenus montrent nettement que le traitement par plasma argon influe sur la variation de masse dans le milieu simulateur considéré.

En effet, le traitement surfacique visant à détruire principalement les liaisons reliant le chlore au carbone dans les chaînes du PVC, a permis de rapprocher les chaînes moléculaires de ce dernier augmentant ainsi la cohésion entre les chaînes diminuant ainsi le volume libre et créent un réseau tridimensionnel qui fera office de barrière au phénomène de transfert. Cette barrière sera défavorable à la diffusion et entrainera donc une diminution de la migration.

Le plasma est constitué de molécules et d'atomes à l'état excité et émet, en plus d'espèces chargées comme les ions et les électrons, des radiations visibles à l'œil nu. Ces espèces réactives du plasma induisent la formation de radicaux à la surface du PVC, qui peuvent donner lieu à des coupures de chaînes, à des réactions de transfert ou de recombinaison conduisant à une réticulation i.e. formation d'un réseau tridimensionnel à la surface du polymère.

Donc, plus on augmente la pression, plus on aura des espèces chargées à l'intérieur du réacteur et ainsi, la probabilité que ces espèces entrent en collision avec le matériau augmente.

Dans ce même esprit, plus on augmente la puissance, plus l'intensité des radiations UV et visibles augmentent et les espèces chargées auront une plus grande vitesse, ainsi le choc entre ces espèces réactives et la surface du polymère sera plus important.

VI. 4. Estimation de la migration globale

Afin de savoir si les résultats des essais de migration sont conformes aux normes requises par la législation, une estimation des migrations globales a été effectuée. Les résultats sont présentés dans le tableau VI. 3..

Tableau VI. 3. Valeurs des taux de migration globale en (mg.dm⁻²) dans l'HOB

	Conditions						
	Sans traitement	CN 1a	CN 1b	CN 2a	CN 2b	CN 4a	CN 4b
Taux de Migration Globale (mg.dm⁻²)	4,94	2,91	2,95	3,38	3,02	2,29	2,78

	Conditions					
	Sans traitement	CN 3a	CN 3b	CN 3c	CN 3d	CN 3e
Taux de Migration Globale (mg.dm⁻²)	4,94	2,26	4,13	5,44	2,12	1,83

Toutes les valeurs des migrations globales déterminées sont inférieures à la migration globale établie par la CEE pour les emballages plastiques soit 10 mg.dm⁻², ce qui signifie que la migration n'a pas affecté la qualité du milieu simulateur (aliments) utilisé.

De plus, les valeurs des migrations globales les plus petites sont obtenues dans le cas des pastilles traitées au plasma Argon, ce qui confirme l'efficacité de cette approche pour réduire la migration globale des additifs. De plus, on enregistre une diminution du taux de migration globale de plus de 50% pour les pastilles traitées dans les conditions *CN 3d* et *CN 3e* pour lesquelles on avait changé de pression de travail.

VI. 5. Analyse morphologique par le MEB

Les figures ci dessous illustrent les images des échantillons PVC traités et non traités au plasma Argon analysés par microscopie électronique à balayage.

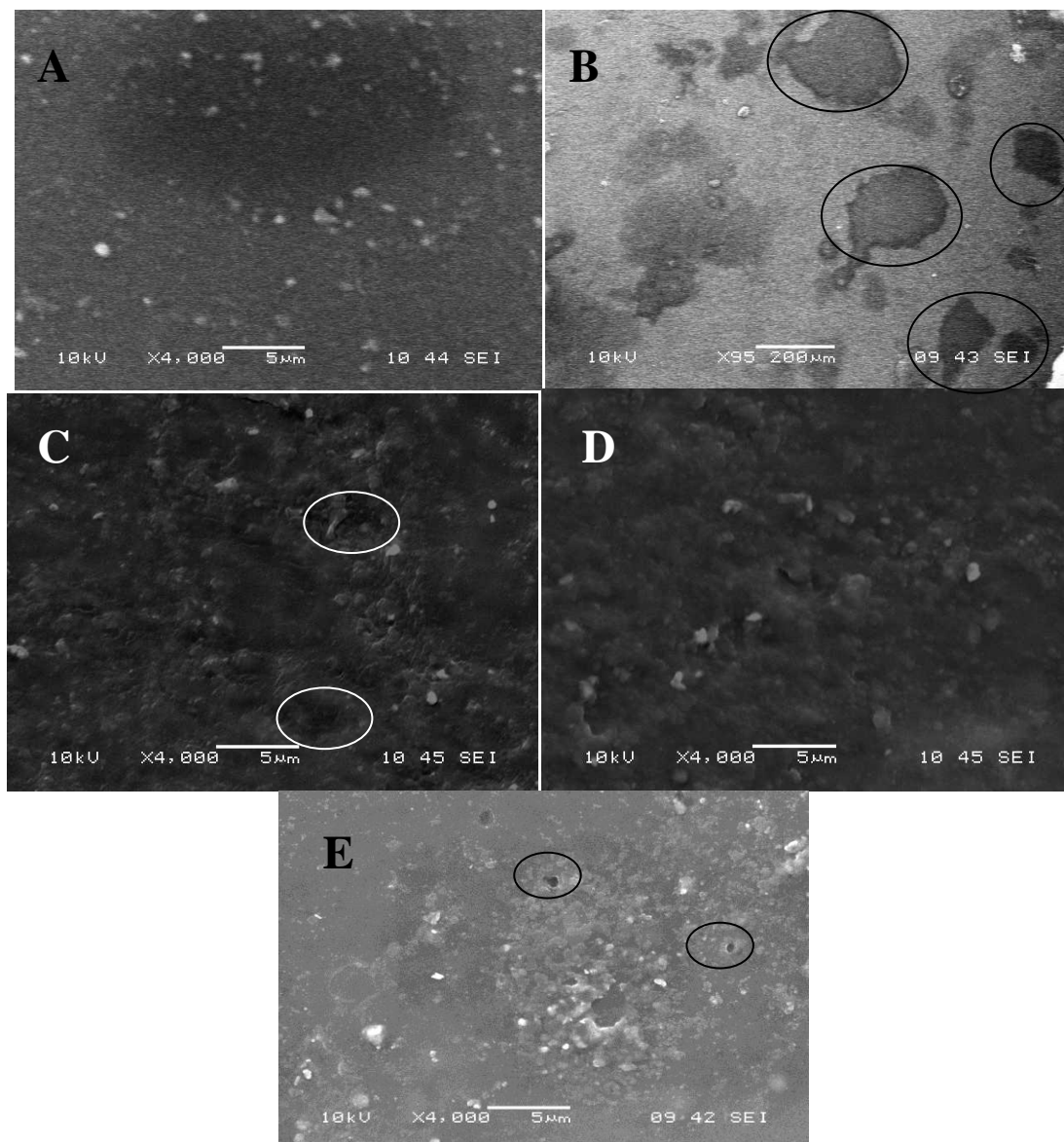


Figure VI. 5. Analyse par MEB des pastilles de PVC :

- A- pastille témoin,
- B- pastille témoin après 10j de contact avec l'HOB,
- C- pastille traitée (dans les conditions CN 1a) après 10j de contact avec l'HOB,
- D- pastille traitée (dans les conditions CN 2a) après 10j de contact avec l'HOB,
- E- Pastille traitée (dans les conditions CN 2b) après 10j de contact avec l'HOB.

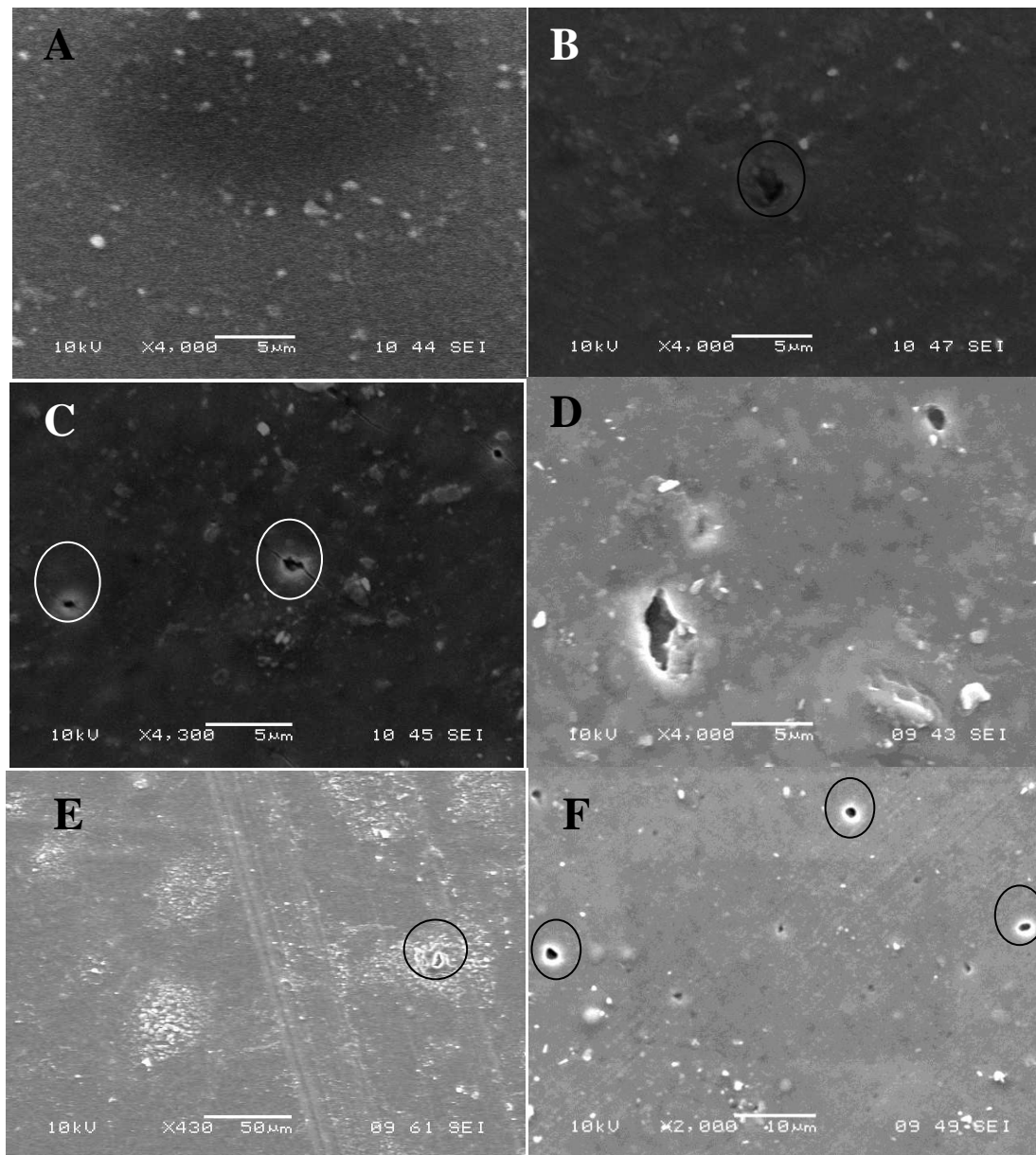


Figure VI. 6. Analyse par MEB des pastilles de PVC :

A- pastille témoin,

B- pastille traitée (dans les conditions CN 3a) après 10j de contact avec l'HOB,

C- pastille traitée (dans les conditions CN 3b) après 10j de contact avec l'HOB,

D- pastille traitée (dans les conditions CN 3c) après 10 j de contact avec l'HOB,

E- pastille traitée (dans les conditions CN 4a) après 10j de contact avec l'HOB,

F- pastille traitée (dans les conditions CN 4b) après 10 j de contact avec l'HOB.

En comparant, les images de l'échantillon témoin et ceux ayant subi les essais de migration pendant 10 jours, on observe :

- L'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur.
- Les surfaces des pastilles ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec le témoin qui présente une surfaces beaucoup plus lisse.
- Les trous observés sont plus importants dans le cas des échantillons PVC non traités
- Les pastilles de PVC traitées au plasma argon présentent moins de zones sombres indiquant que le traitement a été efficace

VI. 6. Conclusion

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre que le phénomène de migration de certains additifs a bien eu lieu.

En effet, Les interactions sont plus importantes dans le cas des échantillons de PVC non traités.

L'étude morphologique des pastilles de PVC non traitées vient appuyer les résultats obtenus en prouvant la diffusion de certains additifs vers le milieu simulateur.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que le phénomène de migration a été diminué dans le cas des pastilles traitées au plasma Argon.

Les figures VI. 5. et VI. 6. en comparaison avec la figure VI. 5. a montrent que la migration est beaucoup moins importante ce qui confirme les résultats trouvés en étudiant l'évolution du taux de variation de masse.

Ce traitement dépend essentiellement du temps d'exposition, de la puissance et de la pression à l'intérieur du réacteur.

Chapitre VII

**Etude de la migration basée sur les
Résultats des
Analyses Spectroscopiques**

VII. 1. Introduction

Dans ce chapitre, l'étude des interactions entre les pastilles de PVC et le milieu simulateur est abordée en utilisant deux méthodes d'analyse, à savoir, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR).

Le dosage des éléments métalliques dans l'ensemble des éprouvettes en PVC ayant été en contact avec les milieux simulateurs lors des différents essais de migration concerne les métaux présents dans les additifs, à savoir, le zinc (Zn), le cuivre (Cu) principalement et potentiellement le magnésium (Mg).

La spectroscopie FTIR a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

VII. 2. Analyse de la migration par spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour déterminer la teneur en métaux : Zn, Ca et Mg dans les additifs et les pastilles de PVC traitées au plasma argon utilisées pour les essais de migration. Les courbes d'étalonnage des métaux analysés sont représentées en annexe 4.

VII. 2. 1. Détermination de la teneur en métaux des additifs

Les teneurs en métaux des différents additifs entrant dans la composition de la formulation utilisée pour cette étude sont regroupées dans le tableau VII. 1..

Tableau VII. 1. Teneurs en métaux des additifs utilisés

Métaux (mg.L ⁻¹)	[Ca]	[Zn]	[Mg]
Additifs			
Huile de tournesol époxydée (HTE)	10,85	0,24	4,17
Di-octyl-phtalate (DOP)	16,43	0,26	3,74
Complexe calcium zinc	67,71	40,34	26,5
Acide stéarique	13.93	0,19	3,79

Les additifs utilisés contiennent les trois métaux dosés, à savoir Zn, Ca et Mg, ce qui est du soit à leur processus de fabrication, soit au fait que certains d'entre eux entrent directement dans leur composition chimique, par exemple le complexe de Ca et Zn.

VII. 2. 2. Détermination de la teneur en métaux des pastilles non traitées et traitées au plasma argon lors des essais de migration

Les teneurs en métaux des pastilles non traitées et traitées ont été déterminées, les tableaux VII. 2. et VII. 3. regroupent ces résultats.

Le tableau VII. 2. représente la variation de la concentration résiduelle des métaux dans les pastilles PVC n'ayant pas été traitées au plasma argon après contact avec le milieu simulateur.

Le tableau VII. 3. représente quant à lui la variation de la concentration résiduelle des métaux dans les pastilles de PVC traitées au plasma argon après contact avec le milieu simulateur.

A partir des tableaux VII. 2. et VII. 3., nous observons une diminution des concentrations en Ca et Zn en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur avec une diminution plus prononcée pour le Zn, preuve qu'il y a bien eu migration d'additifs contenant ces éléments des pastilles de PVC non traitées vers le milieu simulateur.

Nous observons aussi une augmentation de la concentration en Mg qui ne peut provenir que de la pénétration du milieu simulateur dans la pastille de PVC, on a donc une absorption de ce métal de la part du solide.

Le tableau VII. 3. nous informe que même si on observe une augmentation de la concentration en Mg, le phénomène prépondérant reste la migration car on remarque une diminution aussi des concentrations en Ca et Zn.

Ceci dit, nous remarquons que les teneurs en Ca, Zn et Mg dans les pastilles PVC traitées restent plus élevées en comparaison avec les pastilles non traitées, ce qui prouve que le traitement au plasma a eu un effet positif et a diminué la migration des additifs.

Tableau VII. 2. Teneurs en métaux dans le cas des pastilles PVC non traitées

		Sans traitement			
		Teneur	[Ca]	[Zn]	[Mg]
		(mg.L ⁻¹)			
Temps (j)	0		27,80	17,28	2,35
	2		27,55	26,6	10,2
	6		26,32	14,20	/
	10		25,47	9,8	10,5

Tableau VII. 3. Teneurs en métaux dans le cas des pastilles PVC traitées

Conditions de traitement		CN 1 a			CN 2a			CN 3b			CN 4a			CN 3e			
Temps (j)		Teneur (mg.L ⁻¹)	[Ca]	[Zn]	[Mg]	[Ca]	[Zn]	[Mg]	[Ca]	[Zn]	[Mg]	[Ca]	[Zn]	[Mg]	[Ca]	[Zn]	[Mg]
	0		27,80	17,28	2,35	27,80	17,28	2,35	27,80	17,28	2,35	27,80	17,28	2,35	27,80	17,28	2,35
	2		32,23	17,89	8,90	27,55	30,4	/	27,55	25,87	8,50	27,67	17,23	/	/	21,46	3,34
	6		29,63	17,67	7,30	26,64	14,14	/	25,70	18,35	/	26,80	/	/	7,15	13,49	7,39
	10		25,60	16,70	3,80	25,80	7,4	/	26,32	8,90	5,12	26,15	15,38	/	7,08	10,03	/

VII. 3. Analyse de la migration par spectroscopie Infrarouge

VII. 3. 1. Identification des additifs à partir des films de PVC

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge global représente la somme des spectres des différents constituants. L'interprétation se fait par une comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur des bandes caractéristiques que peut présenter l'échantillon à étudier. [ATEK & al, 2005]

Pour l'analyse des spectres des échantillons de PVC en contact avec le milieu simulateur, nous nous basons sur quelques bandes caractéristiques des additifs utilisés dans la formulation étudiée. La comparaison des spectres de la résine de PVC, des additifs utilisés et de la formulation étudiée (F40) permet de déterminer ces bandes.

Les spectres infrarouges de la résine de PVC, de la formulation F40 et tous les additifs sont donnés en annexe 2 et 3.

En comparant le spectre du PVC seul avec celui de la formulation F40, des bandes caractéristiques supplémentaires ont été identifiées.

Le tableau VII. 4. récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans le spectre de la formulation F40 et absentes dans celui du PVC seul.

Tableau VII. 4. Bandes caractéristiques dues aux additifs [SILVERSTEIN & al., 1998]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique	additif
1725	C=O (ester)	DOP, HTE
1577	COO ⁻ (sel d'acide carboxylique)	Complexe Ca, Zn
1460	-CH ₂ -	Acide stéarique, DOP, HTE, complexe Ca, Zn
1121	-C-O-	DOP

VII. 3. 2. Etude de la migration à partir des pastilles ayant été en contact avec le milieu simulateur liquide

Selon les phénomènes d'interaction ayant lieu, on aura une modification de l'intensité des bandes caractéristiques. Une augmentation dans l'intensité correspondrait à une absorption du liquide par les éprouvettes de PVC. Et inversement une diminution d'intensité correspondrait à une migration d'un ou plusieurs constituants.

Les figures VII. 1. à VII. 6. illustrent la superposition des spectres infrarouges des pastilles de la formulation F40, non traitées et traitées au plasma Argon sous différentes conditions de temps d'exposition et puissances, ayant été en contact avec l'huile d'olive brute à 40°C sous agitation continue pendant différents temps de contact en (j).

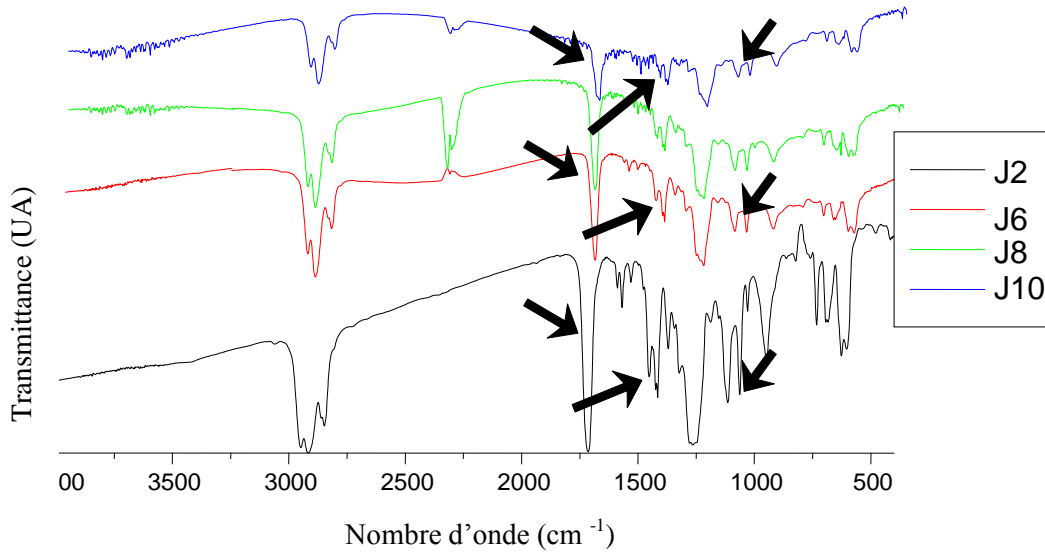


Figure VII. 1. Spectres infrarouges des pastilles PVC non traitées ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)

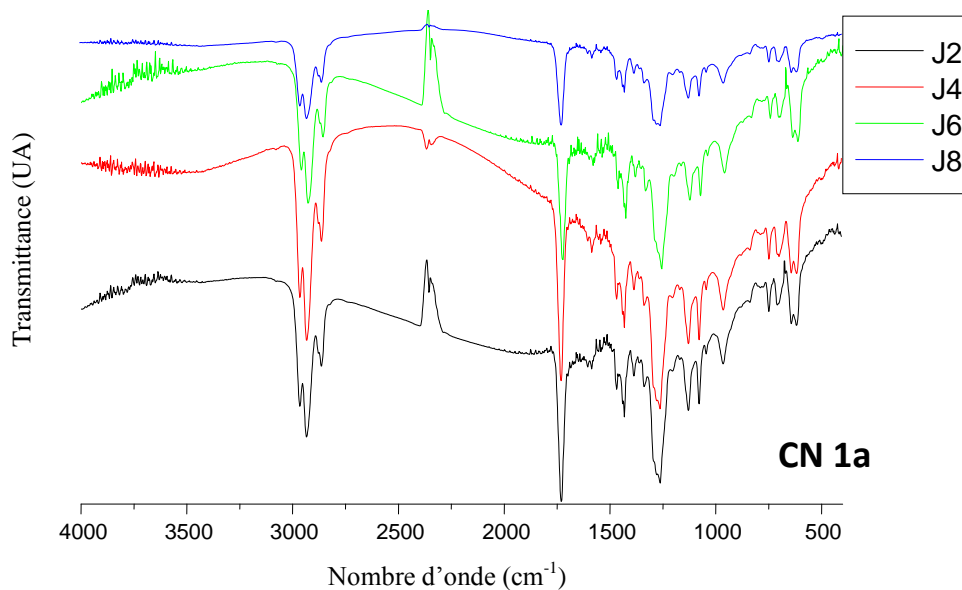


Figure VII. 2. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées (P= 120 W, t= 3 min, D= 20 sccm, d = 1 cm, p= 7,5.10⁻² mbar) et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)

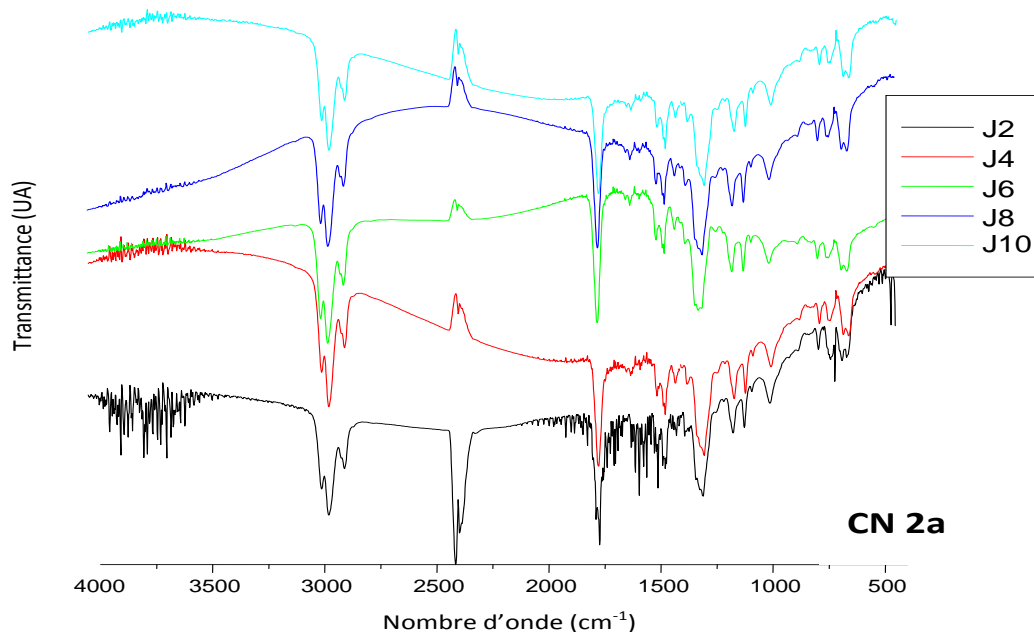


Figure VII. 3. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées ($P= 100W$, $t= 3$ mm, $D= 20$ sccm, $d = 1$ cm, $p= 7,5.10^{-2}$ mbar) et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)

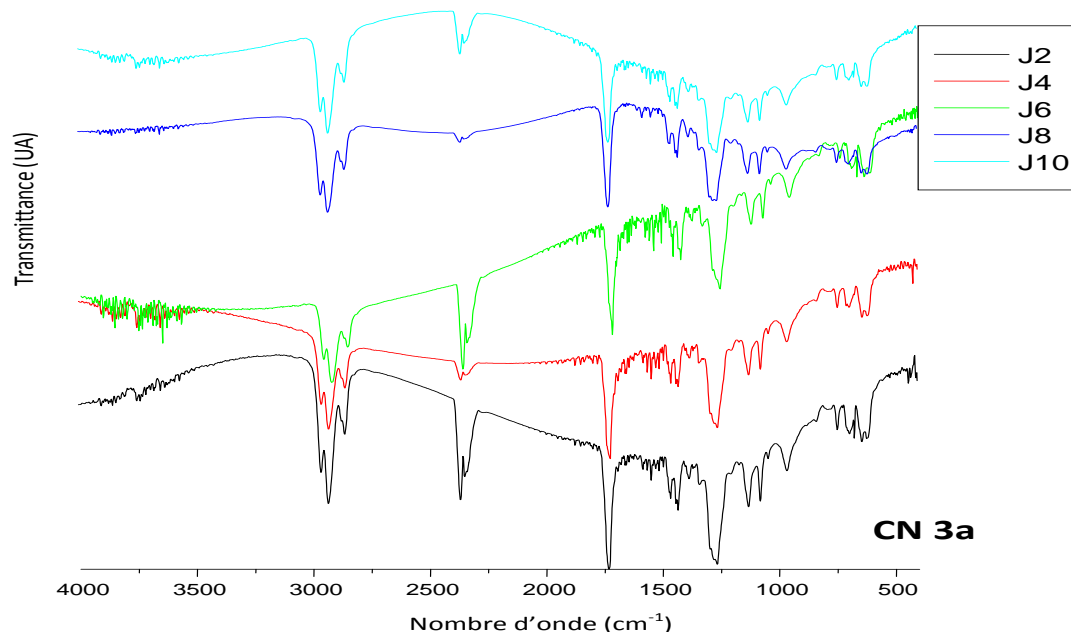


Figure VII. 4. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées ($P= 80W$, $t= 5$ mm, $D= 20$ sccm, $d = 1$ cm, $p= 7,5.10^{-2}$ mbar) et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)

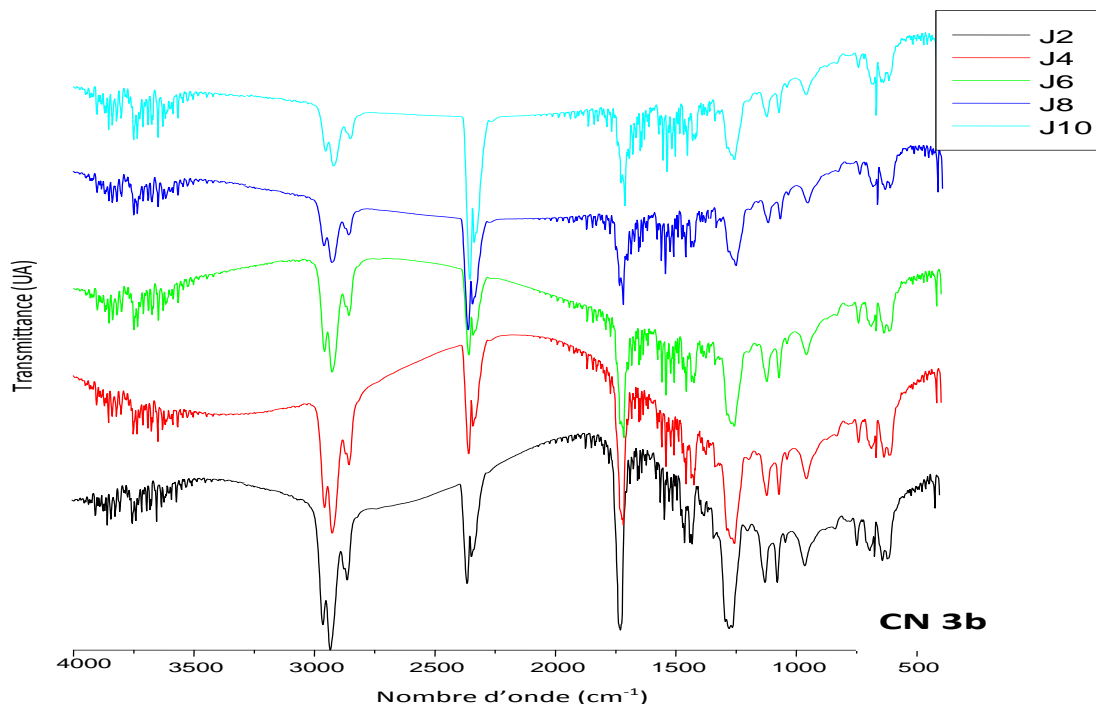


Figure VII. 5. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées ($P= 80W$, $t= 3$ mm, $D= 20$ sccm, $d = 1$ cm, $p= 7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)

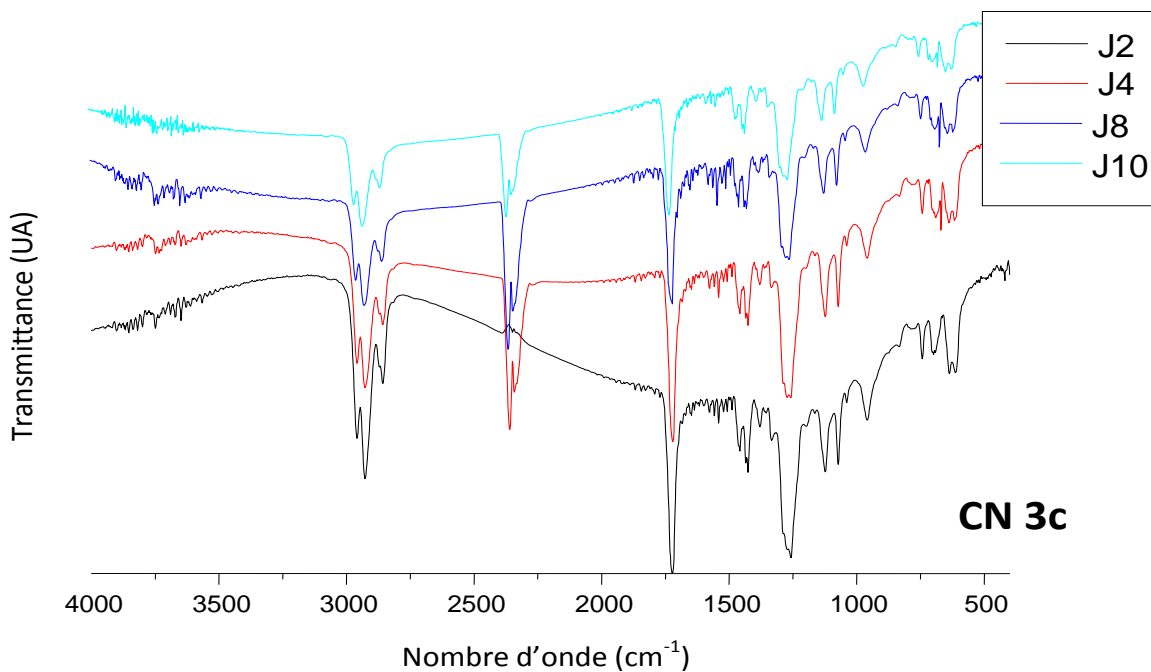


Figure VII. 6. Spectres infrarouges des pastilles PVC traitées ($P= 80W$, $t= 1$ mm, $D= 20$ sccm, $d = 1$ cm, $p= 7,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)

La bande à 1432 cm^{-1} est présente dans les spectres de la formulation étudiée ainsi que dans la résine de PVC, elle correspond à la liaison CH_2 dans le PVC [MARCILLA & al., 2008]. Elle est donc prise comme référence pour le calcul des rapports d'absorbance pour l'estimation semi-quantitative de la migration des additifs.

Les rapports calculés à partir des spectres des films obtenus après mise en contact et prélèvement des éprouvettes au bout de 0 jours, 2 jours, 4 jours, 6 jours, 8 jours et 10 jours sont :

A 1725/A 1432 : Etude de la migration du DOP et de l'HTE.

A 1577/A 1432 : Etude de la migration du complexe Ca, Zn.

A 1460/A 1432 : Etude de la migration du DOP, de l'HTE, du complexe Ca, Zn et de l'acide stéarique.

A 1121/ A 1432 : Etude de la migration du DOP.

L'étude des rapports d'absorbance **A 1577/A 1432** et **A 1121/ A 1432** renseigne sur la migration spécifique du DOP et du Complexe Ca, Zn. Le rapport **A 1460/A 1432** quant à lui permet d'étudier la migration globale de tous les additifs.

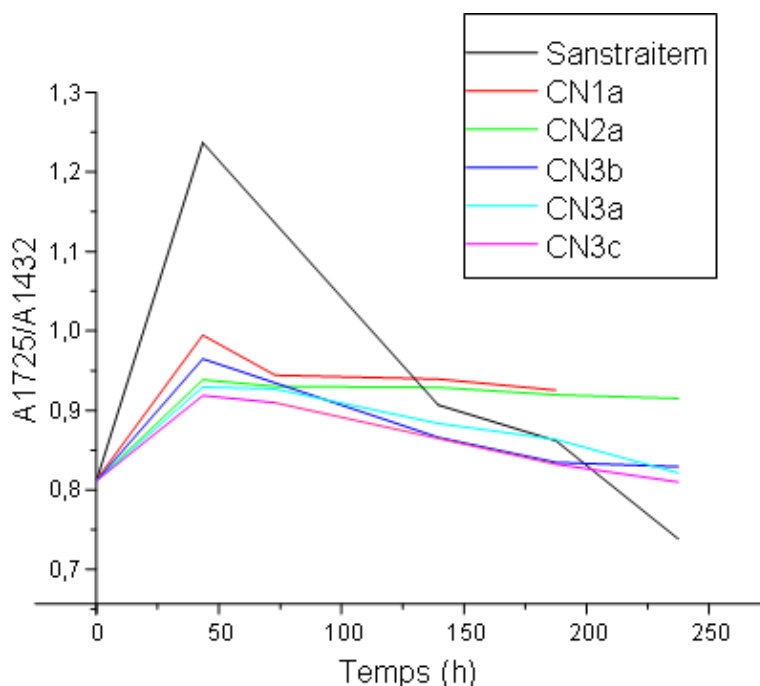


Figure VII. 7. Variation du rapport d'absorbance A_{1725}/A_{1432} en fonction du temps de contact avec l'HOB

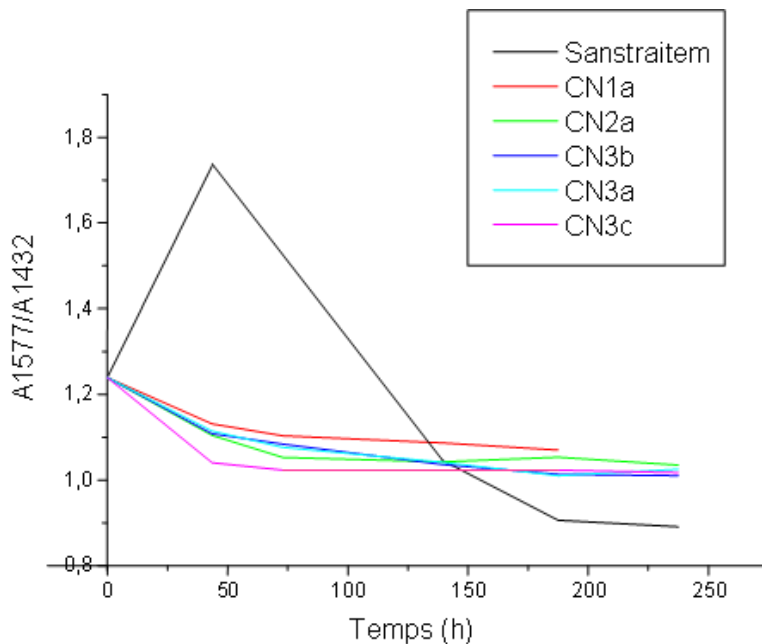


Figure VII. 8. Variation du rapport d'absorbance A 1577/ A 1432 en fonction du temps de contact avec l'HOB

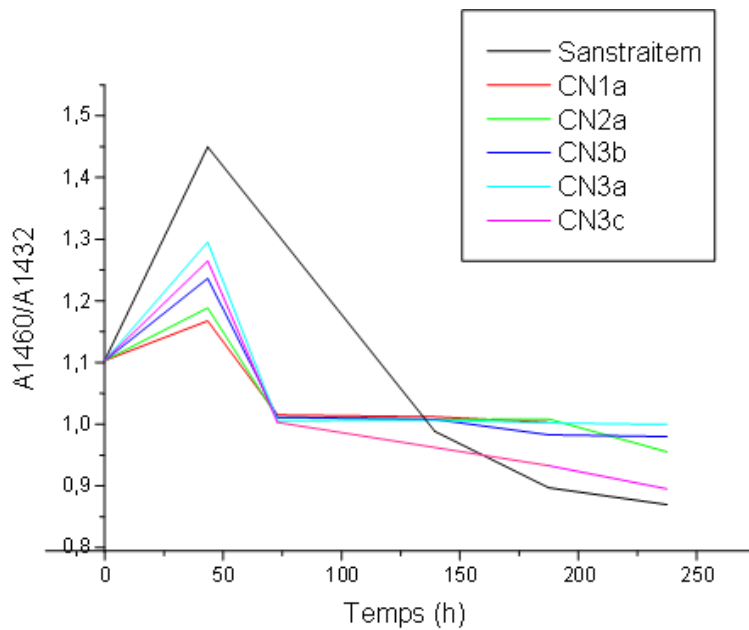


Figure VII. 9. Variation du rapport d'absorbance A 1460/A 1432 en fonction du temps de contact avec l'HOB

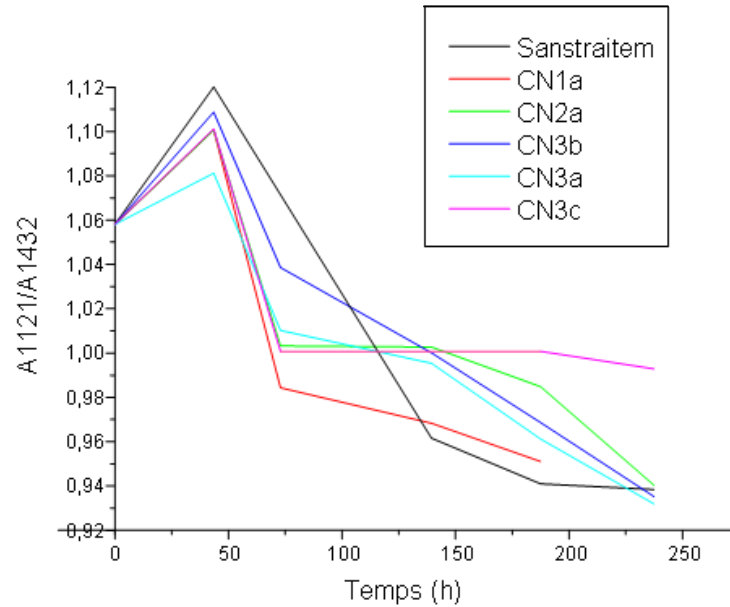


Figure VII. 10. Variation du rapport d'absorbance A 1121/A 1432 en fonction du temps de contact avec l'HOB

Globalement, nous remarquons que les rapports d'absorbances sont moins élevés dans le cas des pastilles traitées au plasma argon que celles qui l'ont été, ce qui indique que la migration y est plus importante pour ces dernières. La réticulation au plasma argon augmenterait d'avantage la cohésion au sein de la molécule de PVC, et donc la migration des additifs y est moins importante.

Nous apercevons aussi que pratiquement dans le cas de toutes les courbes des figures VII. 7. à VII. 10., les rapports d'absorbances ont augmenté jusqu'aux 48 heures, puis progressivement diminué. Ce cas a déjà été observé dans d'autres travaux [GHEID & al., 1990]. Il indique une pénétration initiale du simulateur liquide dans les éprouvettes en PVC, ce qui a pour effet d'entraîner ou d'activer la migration des additifs présents.

En observant les figures VII. 7., VII. 8. et VII. 9., nous discernons que la migration est moins importante pour les pastilles de PVC traitées dans les conditions CN 1a et CN 2a.

La figure VII. 6. montre qu'il y a bien eu migration du DOP et HTE, la présence du plastifiant diminue les interactions entre les chaînes moléculaires du PVC et favorise ainsi le phénomène de diffusion des additifs à partir du solide. De plus, l'affinité de l'huile d'olive pour le plastifiant est à l'origine de la force motrice responsable du transfert.

VII. 3. 3. Etude de la migration à partir du milieu simulateur liquide

La figure VII. 11. illustre les spectres infrarouges de l'huile d'olive brute ayant été en contact avec les éprouvettes non traitées.

Les spectres infrarouges de l'huile d'olive brute en contact avec les éprouvettes traitées donnent ce même résultat.

Il a été constaté que la mise en évidence des phénomènes migratoires à partir des spectres des milieux simulateurs est souvent difficile à cause de la similitude des spectres des additifs et des milieux simulateurs. Cette constatation est valable pour l'huile d'olive brute qui contient entre autres une bande ester ($1725 - 1750 \text{ cm}^{-1}$) similaire à celle du DOP et de l'HTE.

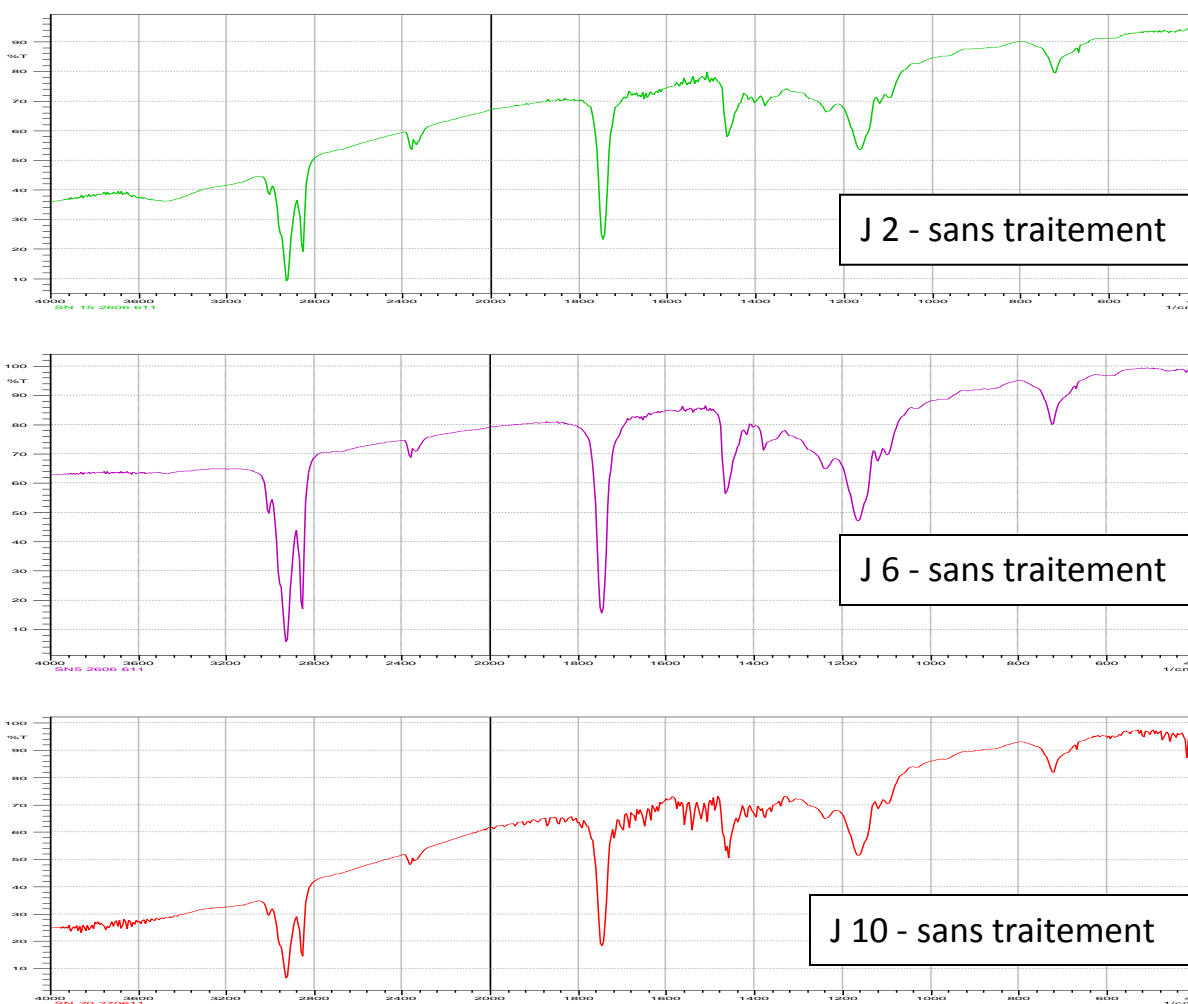


Figure VII. 11. Spectres infrarouges de l'HOB ayant été en contact avec les pastilles de PVC non traitées en fonction du temps de contact

VII. 4. Conclusion

Les résultats de la spectroscopie FTIR viennent conforter ceux obtenus dans l'étude de variation de masse ainsi que ceux obtenus par la SAA.

L'analyse FTIR nous a permis de mettre en évidence la migration de l'HTE, du DOP et du complexe Ca, Zn grâce à une estimation semi-quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact.

Par ailleurs, c'est les pastilles n'ayant pas été traitées qui montrent une plus grande sensibilité au phénomène de migration.

Nous concluons aussi que les trois paramètres étudiés à savoir, la puissance, le temps d'exposition et la pression, influent sur la migration des additifs. Nous avons vu que plus on augmentait l'un de ces paramètres, plus la quantité de matière migrante diminue. Ceci dit, le PVC étant sensible à la température et aux UV, une augmentation excessive pourrait mener à sa dégradation et à la perte de ses propriétés physico-chimiques.

Conclusion Générale

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.

L'objectif est de garantir la sécurité du consommateur, arriver à concevoir un emballage alimentaire à base de polymère et qui puisse s'aligner avec le développement durable tout en favorisant (au niveau communautaire) la libre circulation des denrées alimentaires (suivant le traité de Rome) et arriver à l'harmonisation des réglementations sur les emballages afin d'éviter un imbroglio réglementaire.

Pour se faire, les essais de migration ont porté sur une formulation souple (40 % de plastifiant DOP) en contact avec un milieu simulateur gras, à savoir, l'huile d'olive brute, sur une durée de 10 jours avec agitation continue et à une température de 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 de PVC vis-à-vis du milieu simulateur et qui a permis de donner une idée sur l'évaluation de la migration globale.
- Une étude basée sur les résultats des différentes techniques d'analyses à savoir le MEB, la SAA et l'FTIR qui a permis l'analyse de la migration spécifique des additifs.

L'ensemble des résultats obtenus permet de formuler les conclusions suivantes :

Les pastilles traitées au plasma argon présentent des taux de variation de masse plus faibles, ce qui montre l'efficacité de cette approche. Toutefois, les migrations globales trouvées sont toutes inférieures à la limite réglementaire de 10 mg.dm⁻².

Le phénomène est influencé par la puissance, la pression et le temps d'exposition des pastilles au plasma argon.

Les résultats ont montré que les pastilles traitées à grande pression (grand débit) présentaient les valeurs de migration globales les plus faibles ainsi que les rapports d'absorbances les plus élevés, il serait donc plus intéressant de travailler à une plus grande pression qu'à une puissance élevée qui risquerait d'endommager le polymère, le dégrader et lui faire perdre ses propriétés mécaniques et physico-chimiques.

La microscopie électronique à balayage et la spectrométrie d'absorption atomique ont permis de prouver l'existence d'interactions entre les pastilles de PVC et le milieu simulateur suite à

Conclusion générale

l'observation de zones de dépression et de l'augmentation de la rugosité des surfaces des échantillons et à la différence des teneurs entre les premiers et derniers jours de migration.

L'analyse FTIR a permis de mettre en évidence la migration des différents additifs grâce à une estimation semi quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact. La diminution des rapports d'absorbances relatifs aux additifs indique clairement leur migration. Les rapports d'absorbances les plus élevés ont été observés dans le cas des échantillons traités.

Globalement, la présente étude a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les échantillons du PVC plastifié et l'huile d'olive brute, mais aussi de montrer l'efficacité de l'approche étudiée qui consiste en une réticulation superficielle.

Selon le type de réaction intervenant à la surface on pourra avoir activation de la surface, croissance d'une couche, ou gravure. D'où ces espèces actives vont réagir chimiquement sur les chaînes macromoléculaires du polymère pour conduire à la formation de liaisons covalentes (C-O, C-N,...) caractéristiques du gaz de traitement. Ce type de traitement affecte uniquement les premiers nanomètres de la surface exposée au plasma. Par ailleurs, ce traitement présente les avantages suivants :

- Obtention de propriétés de surfaces très spécifiques conduisant à des applications performantes;
- La modification chimique de la surface se réalise sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité et sans modifier son aspect de surface ;

De nombreuses questions restent posées et d'autres projets peuvent suivre cette étude :

- Etudier le remplacement du gaz vecteur argon par un autre gaz tel que l'azote ou l'oxygène,
- Utiliser les propriétés des lasers excimers pour traiter la surface des polymères, et comparer les deux études ;
- Combiner deux approches pour approcher le zéro risque telle que l'utilisation de plastifiants permanents et le traitement superficielle de ces polymères par plasma ou laser;

L'emballage des produits alimentaires est une nécessaire réalité. Nous ne pourrions pas atteindre une sécurité à 100%, nous ne pouvons que l'approcher et ce en nous posant une question : en avons-nous les moyens et si oui, leur coût sera-t-il adapté au bénéfice obtenu pour la sécurité du consommateur ? Car celui-ci sera le bénéficiaire mais il en sera aussi inéluctablement in fine le payeur.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [ANDRUS, 2009] : R. M. ANDRUS. « A study of electricians preferences of PVC and alternatives conduit materials in the state of UTAH ». School of technology Brigham Young University, Master of Science, 2009, PP 101.
- [ATEK & al, 2005] : D. ATEK., N. BELHANECHÉ-BENSEMRA. « FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride) ». European Polymer Journal, 2005, 41, 4, PP (707-714).
- [AUDIC & al, 2000] : J. L. AUDIC., D. REYX., J. C. BROSSE., F. PONCIN-EPAILLARD. « Nouvelles approches pour contrôler la migration des additives dans les emballages alimentaires à base de PVC ». Annales des Falsifications, de l'Expertise Chimique et Toxicologique, 2000, 93, 951, PP (201-214).
- [AUDIC & al, 2001] : J. L. AUDIC., F. PONCIN-EPAILLARD., D. REYX., J. C. BROSSE. « Cold plasma surface modification of conventionally and non conventionally plasticized poly(vinyl chloride)-based of additives into isooctane». Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79, 8, PP (1384-1393).
- [BEAUCHESNE & al., 2008] : I. BEAUCHESNE., S. BERNABÉ., D. G. COOPER., J. A. NICELL. « Plasticizers and related toxic degradation products in wastewater sludges ». Water Science and Technology, 2008, 57, 3, PP (367-374).
- [BENOUDAH & al., 1991] : A. BENOUDAH., D. BAYLOCQ-FERRIER., F. PELLERIN., G. MOUTHON. « Interaction lait-récipients en matières plastiques: Influence des paramètres physico-chimiques et de la concentration de la caséine sur la migration des ions minéraux ». Annales des Falsifications, de l'Expertise Chimique et Toxicologique, 1991, 84, 902, PP (399-412).
- [BERANGER & MAZILLE, 2005] : G. BÉRANGER., H. MAZILLE. « Approches scientifiques des surfaces. Caractérisation et propriétés». Techniques de l'Ingénieur, 2005, M 1425, PP (1-10).
- [BITSCH, 2003] : B. BITSCH. « Amélioration des thermoplastiques, Rôle du compounder ». Techniques de l'Ingénieur, 2003, AM 3 238, PP (1-14).
- [BOHATIER & al, 1995] : C. BOHATIER., V. VERNAT-ROSSI., C. BREYSSE., J. THEBAULT., J. L. BERGAGUE. « Caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile. Utilisation de la chromatographie en phase gazeuse et des senseurs de gaz à semi-conducteurs ». Industries Alimentaires et Agricoles, 1995, 112, 11, PP (849-852).
- [BOUSSOUM & al, 2006] : M. O. BOUSSOUM., D. ATEK., N. BELHANECHÉ-BENSEMRA. « Interactions between poly(vinyl chloride) stabilized with epoxidised

Références bibliographiques

- sunflower oil and food simulants ». *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 3, PP (579-584).
- [BOUSSOUM & al. 2007] : M. O. BOUSSOUM., N. BELHANECHÉ-BENSEMRA. « Effet d'un procédé de prétrempage dans l'heptane sur la migration d'additifs à partir du PVC ». *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, 2009, 19, 1, PP (109-121).
 - [BROUILLET & FUGIT, 2009] : 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).
 - [BUREAU & MULTON, 1989] : G. BUREAU., J. L. MULTON. « L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation ». Lavoisier TEC&DOC, Paris, 1989, PP ().
 - [BUREAU, 1996 a] : G. BUREAU. « La neutralité des emballages alimentaires, les évolutions réglementaires ». *Industries Alimentaires et Agricoles*, 1996, 113, 4, PP (185-188).
 - [BUREAU, 1996 b] : G. BUREAU. « L'emballage alimentaire : Une évolution sous contrôle ». *Industries Alimentaires et Agricoles*, 1996, 113, 4, PP (177).
 - [CAMUS, 1996 a] : P. CAMUS. « Contrôle qualité des emballages ». *Industries Alimentaires et Agricoles*, 1996, 113, 4, PP (203-205).
 - [CAMUS, 1996 b] : P. CAMUS. « Inertie des matériaux au contact des produits alimentaires ». *Industries Alimentaires et Agricoles*, 1996, 113, 4, PP (191-194).
 - [CARETTE, 1993] : L. CARETTE. « Généralités sur les adjuvants ». *Techniques de l'Ingénieur*, 1993, AM 3 230, PP (1-4).
 - [CASTLE & al., 1988] : L. CASTLE., A. 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*, 1988, 5, 3, PP (277-282).
 - [CHOMON, 2006] : P. CHOMON. « Les complexes souples ou rigides utilisés en emballages ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2006, AM 3 577, PP (1-14).
 - [CHOMON, 2008] : P. CHOMON. « Emballages plastiques, polymères utilisés ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2008, AM 3 575, PP (1-23).
 - [DALIBART & SERVANT, 2000] : M. DALIBART., L. SERVANT. « Spectroscopie dans l'infrarouge ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2000, P 2 845, PP (1-26).

Références bibliographiques

- [DARQUE-CERETTI & al, 2003] : 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).
- [DE CHAMPS, 2004] : F. DE CHAMPS. « Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments ». Techniques de l'Ingénieur, 2004, F 1 300, PP (1-7).
- [DEMAIZIÈRE & MASINI, 1993] : C. DEMAIZIÈRE., J. J. MASINI. « Chlorure de vinyle ». Techniques de l'Ingénieur, 1993, J 6 250, PP (1-6).
- [DEMORE, 1995] : B. DEMORE. « Extraction du di-2 ethyl hexylphtalate dans des perfusions médicamenteuses conditionnées en contenant de PVC. Comparaison de poches disponibles sur le marché français ». Université Henri Poincare - Nancy I, Thèse de Doctorat d'Etat, 1995, PP 107.
- [DJILANI & al., 2000] : S. E. DJILANI., T. BOUCHAMI., F. KRID., N. BOUDIAF., D. MESSADI. « Comparaison des simulations chimiques et mathématiques de la migration du DOP à partir de disques de PVC plastifié plongés dans des huiles comestibles ». European Polymer Journal, 2000, 36, 9, PP (1981-1987).
- [DOYON & BUREAU, 1996] : G. DOYON., G. BUREAU. « L'emballage : un choix complexe pour la protection et la préservation des aliments ». Industries Alimentaires et Agricoles, 1996, 113, 4, PP (198-202).
- [DROISSART-LONG & al., 2010] : A. Droissart-Long., N. Houeix., N. Manier. « Chlorure de vinyle ». Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2010, INERIS DRC-10-109974-07053A, PP (1-87).
- [DUVAL, 2004] : C. DUVAL. « Matières plastiques et environnement : Recyclage, Valorisation, Biodégradabilité, Eco-conception ». Dunod, Paris, 2004, PP 310.
- [EARLS & al., 2003] : A. O. EARLS., I. P. AXFORD., J. H. BRAYBROOK. « Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalates plasticizers from polyvinyl chloride toys and children articles ». Journal of Chromatography A, 2003, 983, 1-2, PP (237-246).
- [FAOUZI & al., 1999] : M. A. FAOUZI., T. DINE., B. GRESSIER., K. KAMBIA., M. LUYCKX., D. PAGNIEZ., C. BRUNET., M. CAZIN., A. BELABED., J. C. CAZIN. « Exposure of hemodialysis patients to di-2 ethyl hexyl phtalate ». International Journal of Pharmaceutics, 1999, 180, 1, PP (113-121).
- [FAUCHAIS, 2000] : P. FAUCHAIS. « Gaz ionisés et plasmas ». Techniques de l'Ingénieur, 2000, AF 3 560, PP (1-27).

Références bibliographiques

- [FEUILLOLEY, 2010] : M. G. J. FEUILLOLEY. « Sécurité sanitaire et Qualité du Produit Pharmaceutique. Des aspects réglementaires aux nouveaux outils expérimentaux ». Cycle de conférence 2010 - 3èmes Rendez-vous de la Technopole CBS, Rouen, 2010.
- [Fiche Technique 1, 2001] : Processing & Properties : Suspension PVC polymers. Portugal, 2001.
- [Fiche Technique 2, 2001] : Plastimed 2001- DOP. Société Générale des Plastifiants, Tunisie, 2001.
- [Fiche Technique 3, 2009] : Betaquimica, S. A. Material Technical Data sheet. MTDS., 2009.
- [GARDETTE, 1996] : J. L. GARDETTE. « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique ». Techniques de l'Ingénieur, 1996, PE 3 762, PP (1-10).
- [GHEID & al., 1990] : A. E. H. GHEID., N. FERTIKH., A. MANSOUR., D. MESSADI. « Phenomenological study of the transfers between a plasticizer dispersed in a plastic disc and sunflower oil ». European Polymer Journal, 1990, 26, 4, PP (409-414).
- [GILLET, 2008] : G. GILLET. « Prévion de la conformité des matériaux d'emallage par intégration de méthodes de déformulation et de modélisation du coefficient de partage ». Institut Nationale Polytechnique de Lorraine, Thèse de Doctorat, 2008, PP 247.
- [GIROIS, 2004 a] : S. GIROIS. « Stabilisation du PVC ». Techniques de l'Ingénieur, 2004, AM 3 233, PP (1-9).
- [GIROIS, 2004 b] : S. GIROIS. « Stabilisation des plastiques. Principes généraux ». Techniques de l'Ingénieur, 2004, AM 3 232, PP (1-14).
- [GORDON & al, 2000] : S. H. GORDON., S. H. IMAM., C JAMES. « A Method for Measuring Degradation of Individual Components in Multicomponent Biodegradable Plastics by Fourier Transform Infrared Spectrometry ». Journal of Polymers and the Environment, 2000, 8, 3, PP (125-134).
- [GOULAS & al., 2007] : A. E. GOULAS., P. ZYGOURA., A. KARATAPANIS., D. GEORGANTELIS., M. G. KOUTOMINAS. « Migration of di(2-ethylhexyl)adipate and acetyltributylcitrate plasticizers from –food- grade PVC film into sweetened sesame paste (halawa tehineh): Kinetic and penetration study ». Food and Chemical Toxicology, 2007, 45, 4, PP (585-591).
- [HECKMAN, 2005] : J. H. HECKMAN. « Food packaging regulation in the United States and tne European Union ». Regulatory Toxicology Pharmacology, 2005, 42, 1, PP (96-122).

Références bibliographiques

- [HESSE & al., 1997] : M. Hesse., H. Meier., B. Zeeh. «Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique ». Masson, Paris, 1997, PP .
- [HOCQUELLET, 1984] : P. HOCQUELLET. « Application de la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique au dosage direct des éléments traces dans les huiles: cadmium, plomb, arsenic et étain ». Revue Française des Corps Gras, 1984, 31, 3, PP (117-122).
- [HOJSLEV & al., 1997] : J. P. HOJSLEV., L. LILLEMARCK., L. LUND. « Migration from PVC cling films compared with their field of application ». Food Additives and Contaminants, 1997, 14, 4, PP (345-353).
- [HOJSLEV & BREINDAH., 1998] : J. P. HOJSLEV., T. BREINDAH. « Specific migration of di-(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) from plasticized PVC film: results from an enforcement campaign». Food Additives and Contaminants, 1998, 15, 5, PP (600-608).
- [HRUSKA & al., 2007] : Z. HRUSKA., P. GUESNET., C. SALIN., J. J. COUCHOUD. « Poly(chlorure de vinyle) ou PVC ». Techniques de l'Ingénieur, 2007, AM 3 325 v2, PP (1-14).
- [ISO 3960] : Norme Internationale ISO 3960-1977, « Détermination de l'indice de peroxyde des corps gras ».
- [ISO-3961] : Norme Internationale ISO 3961-1979, « Détermination de l'indice d'iode des corps gras ».
- [ISO-660] : Norme Internationale ISO 66-1999, « Détermination de l'indice d'acide des corps gras ».
- [ITO & al., 2005] : R. ITO., F. SESHIMO., Y. HAISHIMA., C. HASEGAWA., K. ISAMA., T. YAGAMI., K. NAKAHASHI., H. YAMAZAKI., K. INOUE., Y. YOSHIMURA., K. SAITO., T. TSUCHIYA., H. NAKAZAWA. « Reducing migration of di-2ethylhexyl phthalate from polyvinyl chloride medical devices ». International Journal of Pharmaceutics, 2005, 303, 1-2, PP (104-112).
- [KARTHAUSER, 2006] : R. KARTHAUSER. « Compte-rendu de la 2^{ème} journée du forum scientifique traitant des besoins de recherches sur les emballages alimentaires à Reims en 2005 ». Pôle Technologique Agro-alimentaire, newsletter n :°8, 2006, PP (13-23).
- [KHATIR & al., 1988] : Y. KHATIR., J. L. TAVERDET., J. M. VERGNAUD. « Theoretical study of preparation of plasticized PVC samples exhibiting low matter transfers ». Journal of Polymer Engineering, 8, 1-2, PP (112-129).

Références bibliographiques

- [KHORASANI & MIRZADEH, 2007] : 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).
- [KIM & al., 2003] : J. H. KIM., S. H. KIM, C. H. LEE., J. W. NAH., A. HAHN. « DEHP migration behavior from excessively plasticized PVC sheets ». *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2003, 24, 3, PP (345-349).
- [KOZLOWSKI, 2004] : A. KOZLOWSKI. « Alimentarité des matériaux. Directives européennes et américaines ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2004, M 4 491, PP (1-14).
- [KOZLOWSKI, 2005] : A. KOZLOWSKI. « Matériaux au contact des denrées, législation et réglementation ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2005, F 1 306, PP (1-13).
- [KOZLOWSKI, 2011] : A. KOZLOWSKI. « Alimentarité des matériaux. Réglementation ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2011, M 4 490, PP (1-19).
- [LAKSHMI & JAYAKRISHNAN, 2002] : S. LAKSHMI., A. JAYAKRISHNAN. « Synthesis surface properties and performance of thiosulfate substituted plasticized poly(vinyl chloride) ». *Biomaterials*, 2002, 23, 24, PP (4855-4862).
- [LAU & WONG, 1996] : O. W. LAU., S. K. WONG. « Determination of plasticizers in food by gas chromatography-mass spectrometry with ion-trap mass detection ». *Journal of Chromatography A*, 1996, 737, 2, PP (338-342).
- [LHUGUENOT, 1996] : J. C. LHUGUENOT. « La sécurité des emballages destinés aux produits alimentaires ». *Industries Alimentaires et Agricoles*, 1996, 113, 4, PP (189-190).
- [MAHAMMED, 2011] : H. MAHAMMED. « Evaluation des risques qualité pour les produits pharmaceutiques en termes d'extractibles et de relargables ». Université de Lille 2, Thèse de Doctorat, 2011, PP 83.

- [MARCEL, 2002]: H. MARCEL. « Fonction emballage ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2002, AG 6 000, PP (1-14).
- [MARCILLA & al., 2004] : A. MARCILLA., S. GARCIA., J. C. GARCIA-QUESADA. « Study of the migration of PVC plasticizers ». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71, 2, PP (457-463).
- [MARCILLA & al., 2008] : A. MARCILLA., S. GARCIA., J. C. GARCIA-QUESADA. « Migrability for PVC plasticizers ». *Polymer Testing*, 2007, 27, 2, PP (221-233).
- [MARSH & BUGUSU, 2007] : K. MARSH., B. BUGUSU. « Food packaging roles, materials and environmental issues ». *Journal of food science*, 2007, 72, 3, PP (39-55).

Références bibliographiques

- [MESSADI & al, 1991 : D. MESSADI., N. FERTIKH., A. E. H. GHEID. « Etude des échanges entre un non solvant et un plastifiant dispersé dans un disque plastique ». European Polymer Journal, 1991, 27, 11, PP (1187-1193).
- [MESSADI & GHEID, 1994] : D. MESSADI., A. E. H. GHEID. « Etude des transferts de matière entre un plastifiant dispersé dans un disque de PVC et des liquides alimentaires ». European Polymer Journal, 1994, 30, 2, PP (167-173).
- [MESSADI & VERGNAUD, 1997] : D. MESSADI., J. M. VERGNAUD. « Evolution des profils de concentration dans la matrice d'un disque de PVC plastifié au DOP et trempé dans l'alcool benzylique ». European Polymer Journal, 1997, 33, 7, PP (1167-1171).
- [MULDER & KNOT, 2001] : K. MULDER., M. KNOT. « PVC plastic: A history of systems development and entrenchment ». Technology in Society, 2001, 23, 224, PP (265-286).
- [MUNCKE & Glass, 2009]: J. MUNCKE., E. GLASS. «Health issues of 21st century food packaging » (en ligne). 2009. Disponible sur : < http://www.apikyan.com/PDFFiles/health_%20issues_En.pdf > (consulté le 24.11.2011).
- [MUNCKE, 2009] : J. MUNCKE. « Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain. Is packaging a relevant source? ». Science of the Total Environment, 2009, 407, 16, PP (4549-4559).
- [NA 1166] : Norme Algérienne NA 1166, 1992, « Spécifications huile d'olive ».
- [NFT 60-206] : Norme NFT 60-206, « Détermination de l'indice de saponification des corps gras », 1995.
- [O'RIORDAN & al., 2005] : T. C. O'RIORDAN, H. VORABERGER, J. P. KERRY., D. B. PAPKOVSKY. « Study of migration of active components of phosphorescent oxygen sensors for food packaging application ». Analytica Chimica Acta, 2005, 530, 1, PP (135-141).
- [PAPASPYRIDES, 1986] : 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).
- [PLUMMER, 2001] : C. J. G. PLUMMER. « Caractérisation des polymères par microscopie électronique ». Techniques de l'Ingénieur, 2001, AM 3282, PP (1-7).

Références bibliographiques

- [POCAS & HOGG, 2007] : D. F. POCAS., T. HOGG. « Exposure assesment of chemical from packaging materials in foods: A review ». Trends in Food Science and Technology, 2007, 18, 4, PP (219-230).
- [POINTU & al, 1998] : A. M. POINTU., J. PERRIN., J. JOLLY. « Plasmas froids de décharge. Propriétés électriques ». Techniques de l'Ingénieur, 1998, D 2 830, PP (1-23).
- [POLITO, 2000] : T. POLITO. « Eco-conception des emballages ». Techniques de l'Ingénieur, 2000, AG 6 280, PP (1-14).
- [PRADEAU, 2004] : D. PRADEAU. « Migration dans les aliments de composants de matériaux plastiques ». Dossier Scientifique de l'IFN n :°14, Journée Scientifique sur « Les risques alimentaires d'origine chimique », Paris, 2004.
- [RAHMAN & BRAZEL, 2004] : M. RAHMAN., C. S. BRAZEL. « The plasticizer market: an assesment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges ». Progress in Polymer Science, 2004, 29, 12, PP (1223-1248).
- [REQUENA, 1998]: J. REQUENA. « Choix de l'emballage ». Techniques de l'Ingénieur, 1998, A 9 750, PP (1-20).
- [REYNE, 1991] : M. REYNE. « Les plastique dans l'emballage : Polymères, technologie de mise en forme, recyclage ». Hermes, Paris, 1991, PP 185.
- [REYNE, 2006] : M. REYNE. « Transformations, assemblages et traitements des pratiques ». Hermes Science Publications, Paris, 2006, PP 297.
- [REYNIER & al., 1999] : A. REYNIER., P. DOLE., A. FEIGENBAUM. « Prediction of worst case migration : Presentation of a rigorous methodology ». Food Additives and Contaminants, 1997, 16, 4, PP (137-152).
- [RIQUET & al, 2008] : 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).
- [RIQUET, 1998] : A. M. RIQUET., « Emballages alimentaires et sécurité du consommateur » (en ligne). 1998. Disponible sur < http://www.inra.fr/internet/Directions/DIC/ACTUALITES/DOSSIERS/DOC/secualim/fijouypdf/emballages_RIQUET.pdf > (consulté le 24.11.2011).
- [ROTH & al., 2000] : T. Roth., J. N. Aebischer., V. Dudler., A. Kuchen., H. Zimmermann., « Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les

Références bibliographiques

- aliments: formation et diffusion du p-méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène ». *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 91, 2, PP (131-145).
- [ROUESSAC & ROUESSAC, 1998] : F. ROUESSAC., A. ROUESSAC. «Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes ». Dunod, Paris, 1998, PP 404.
 - [SAILLENFAIT & LAUDET-HESBERT, 2005] : A. M. SAILLENFAIT., A. LAUDET-HESBERT. « Phtalates ». *EMC – Toxicologie - Pathologie*, 2005, 2, PP (1-13).
 - [SASS & al., 2006] : J. B. SASS., B. CASTLEMAN., D. WALLINGA. « Conflits d'intérêt : le cas du chlorure de vinyle aux Etats-Unis » (en ligne). 2006. Disponible sur : < http://www.ssent.svsq.fr/IMG/pdf/Chlorure_de_vinyle_trad2-3.pdf > (consulté le 24.11.2011).
 - [SEVERIN & al, 2010] : I. SEVERIN., A. M. RIQUET., M. C. CHAGNON. « Evolution et gestion des risques – Matériaux d'emballage à contact alimentaire ». *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 2011, 46, 2, PP (59-66).
 - [SHIEH & al., 2003] : Y. T. SHIEH., T. T. HSIAO., T. I. LUNG., H. S. YANG. «Supercritical CO₂ extraction of phthalate plasticizers from PVC ». *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 14, PP (4032-4037).
 - [SILVERSTEIN & al., 1998] : R. M. SILVERSTEIN., F. X. WEBSTER., D. KIEMLE. « Spectrometric Identification of Organic Compounds ». John Wiley and Sons, New York, 1998, PP 402.
 - [STEINER & al., 1998] : I. STEINER., L. SCHARF., F. FIALA., J. WASHÖTTE. « Migration of di-(2ethylhexyl) phtalat from PVC child articles into saliva and saliva simulant ». *Food Additives and Contaminants*, 1998, 15, 7, PP (812-817).
 - [TAVERDET & VERGNAUD, 1986] : J. L. TAVERDET., J. M. VERGNAUD. « Preparation of plasticized PVC samples with very low matter transfer ». *European Polymer Journal*, 1986, 22, 12, PP (959-962).
 - [TROTOGNON & al., 2006] : J. P. TROTOGNON., J. VERDU., A. DOBRACZYNSKI., M. PIPERAUD. « Précis de matières plastiques : structures, propriétés, mise en œuvre, normalisation ». Nathan/ Afnor, Paris, 2006, PP 230.
 - [VANDEGANS & al., 1997] : J. VANDEGANS., M. HOENIG., A. M. de KERSABIEC. «Spectrométrie d'absorption atomique ». *Techniques de l'Ingénieur*, 1997, P 2 825, PP (1-29).
 - [VERRIER, 1992] : P. VERRIER. « Plastifiants ». *Techniques de l'Ingénieur*, 1992, A 3 231, PP (1-12).

Références bibliographiques

- [VIEIRA & al., 2011] : M. G. A. VIEIRA, M. ALTENHOFEN DA SILVA., L. O. DOS SANTOS., M. MASUMI BEPPU. « Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review ». *European Polymer Journal*, 2011, 47, 3, PP (254-263).
- [VITRAC & JOLY, 2008] : O. VITRAC., C. JOLY. « Contact alimentaire : évaluation de conformité. Partie 1 ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2008, AF 6 930, PP (1-22).
- [WANG & STORM, 2005] : Q. WANG., B. K. STORM. « Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly(vinyl chloride) tubes ». *Polymer Testing*, 2005, 24, 3, PP (290-300).
- [Whitfield & Associates, 2008] : Withfield & Associates. « The economic benefits of polyvinyl chloride in the United States and Canada » (en ligne). 2008. Disponible sur : < http://www.pvc.org/upload/documents/The_Economics_of_PVC.pdf > (consulté le 24.11.2011).
- [WILLIAMS & al., 2008]: H. WILLIAMS., F. WIKSTRÖM., M. LOFGREN. « A life cycle perspective on environmental effects of customer focused packaging development ». *Journal of Cleaner Production*, 2008, 16, 7, PP (853-859).
- [WYART, 2010] : D. WYART. « Colorants et pigments ». *Techniques de l'Ingénieur*, 2010, AM 3 234v2, PP (1-14).
- [ZAKI, 2008] : O. ZAKI. « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en PP ». Université de Paris Est, Thèse de Doctorat, 2008, PP 192.

Annexes

ANNEXE 1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive

Annexe 1.1- Détermination de l'indice de peroxyde

La détermination de l'indice de peroxyde (IP) est effectuée selon la norme ISO 3960.

a) Réactifs utilisés :

- Chloroforme ;
- Acide acétique cristallisable ;
- Iodure de potassium, solution aqueuse saturée ;
- Thiosulfate de sodium, solution titrée 0,01 N ;
- Empois d'amidon, solution à 0,5 g.L⁻¹.

b) Mode opératoire :

1. Peser une prise d'essai de 2 g de corps gras dans un ballon à col rodé ;
2. Ajouter 10 mL de chloroforme. Dissoudre la prise d'essai en agitant ;
3. Ajouter 15 mL d'acide acétique cristallisable, puis 1 mL de solution d'iodure de sodium fraîchement préparée. Boucher le ballon, l'agiter durant 1 minute, puis laisser à l'abri de la lumière pendant 5 minutes ;
4. Ajouter 75 mL d'eau distillée. En agitant vigoureusement et en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur coloré, titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,01N ;
5. Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice de peroxyde IP est calculé selon la relation suivante :

$$IP = T.(V-V_0)/P$$

IP : indice de peroxyde.

V : volume en ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai.

V₀ : volume en ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai à blanc.

P : prise d'essai en gramme.

T : normalité la solution titrée de thiosulfate de sodium.

Annexe 1.2- Détermination de l'indice d'acide

La détermination de l'indice d'acide (IA) est effectuée selon la norme ISO-660.

a) Réactifs utilisés :

- Ethanol 95% ;
- Solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium à 0,1N ;
- Phénolphthaléine.

b) Mode opératoire :

A une quantité de 5 à 10 g d'huile, on ajoute 75 mL d'éthanol préalablement neutralisé par la soude N/10 en présence de phénolphthaléine et porté au voisinage de l'ébullition.

Annexes

Le titrage se fait avec la solution d'hydroxyde de potassium 0,1 N jusqu'au virage de la solution (la coloration rose de la phénolphthaléine persiste durant au moins 10 secondes).

L'indice d'acidité I A est calculé selon la relation suivante :

$$I.A = \frac{V \cdot 56.1 \cdot N}{P}$$

I A: indice d'acidité.

V: volume en ml de la solution

N: (mol.L⁻¹) de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée.

P : prise d'essai en gramme.

Annexe 1.3- Détermination de l'indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode (II) est effectuée selon la norme ISO-3961.

a) Réactifs utilisés :

- Solution d'iodure de potassium 0,1 N ;
- Empois d'amidon, solution à 5 g.L⁻¹ ;
- Solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N ;
- Acide acétique concentré à 85 % ;
- Chloroforme ;
- Iodure de potassium.

b) Mode opératoire :

1. Peser une prise d'essai de 1,8g de corps gras
2. Ajouter 15 mL de CCl₄ pour dissoudre la matière grasse ;
3. Ajouter 25 mL de KI, boucher le ballon, agiter doucement et placer le flacon à l'abri de lumière durant une heure ;
4. Ajouter 20 mL de la solution de KI à 10 % et 150 mL d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon, titrer avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'au moment où la couleur brune disparaît après avoir agité vigoureusement ;
5. Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice d'iode est calculé selon la relation suivante :

$$II = [(V-V_0) \cdot T \cdot 12,69] / P$$

II : indice d'iode

V : volume du thiosulfate de sodium titré à 0,1N de l'essai.

V₀ : volume du thiosulfate de sodium titré à 0,1N de l'essai à blanc.

T : normalité du thiosulfate de sodium.

P : prise d'essai en grammes.

Annexe 1.4- Détermination de l'indice de saponification

La détermination de l'indice de saponification (IS) est effectuée selon la norme NFT 60-206.

a) Réactifs utilisés :

Annexes

- Solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de sodium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Acide sulfurique à $0,5\text{N}$;
- Phénolphtaléine.

b) Mode opératoire :

Pour 2 g d'huile d'olive brute, ajouter 25 mL de solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium $0,5\text{N}$, adapter le ballon au réfrigérant, faire bouillir doucement durant au moins une heure, en agitant très légèrement. Après 60 minutes, arrêter le chauffage, ajouter 4 à 5 gouttes de phénolphtaléine et titrer la solution savonneuse avec l'acide sulfurique jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse.

L'indice de saponification est calculé selon la relation suivante :

$$IS = [(V - V_0) \cdot T \cdot 56,1] / P$$

IS : indice de saponification

V : volume en ml de la solution d'acide sulfurique titrée à $0,5\text{N}$ de l'essai.

V_0 : volume en ml de la solution d'acide sulfurique titrée à $0,5\text{N}$ de l'essai à blanc.

T : normalité de l'acide sulfurique.

P : prise d'essai en gramme.

ANNEXE 2 : Spectres du PVC, des additifs utilisés et de l'HOB

Annexe 2.1- Le Poly(chlorure de vinyle)

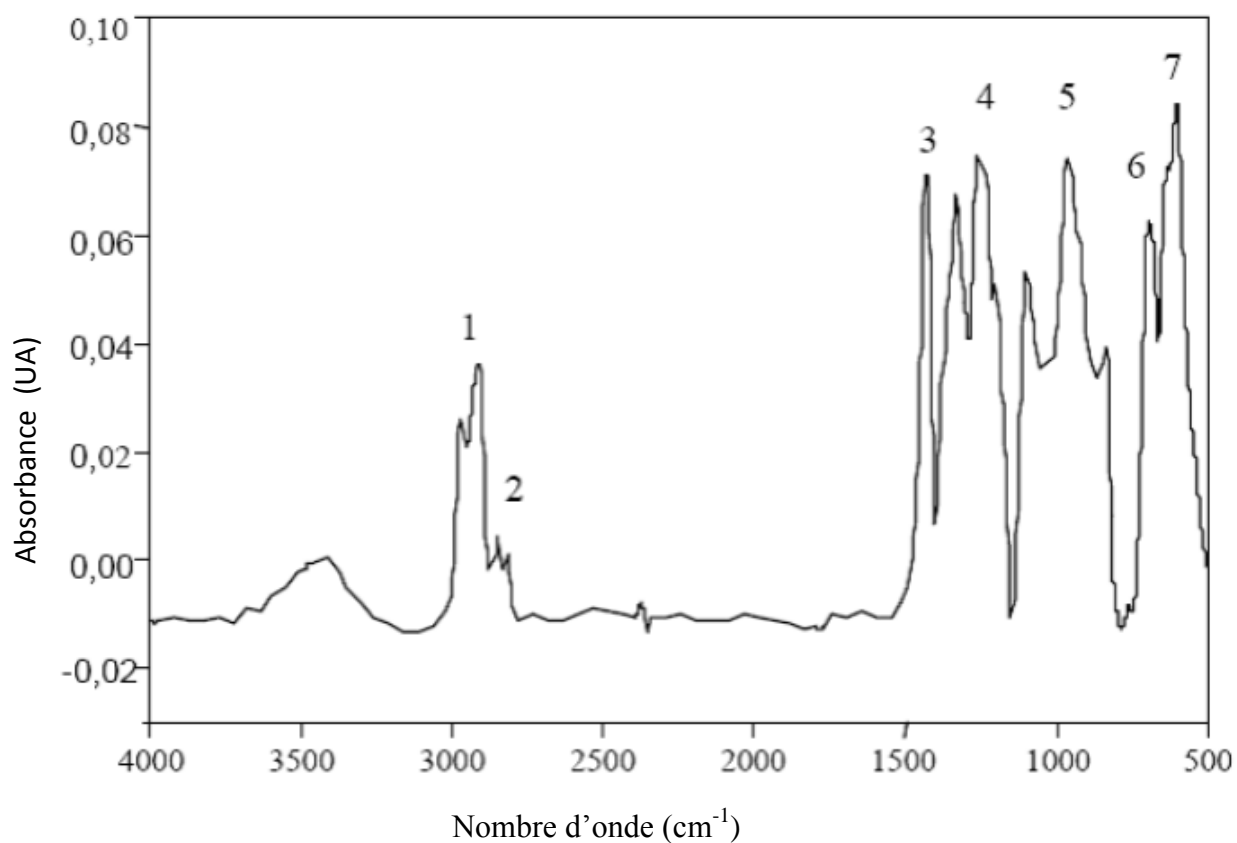


Figure A2. 1: Spectre infrarouge du PVC brut.

Tableau A2. 1: Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PVC [SILVERSTEIN & al., 1998]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2970	Elongation des - CH -
2	2935 - 2850	Elongation des CH ₂
3	1434	Déformation des CH ₂
4	1350 - 1297	Déformation des CH ₂
5	1260 - 1200	Déformation des C-H
6	970 - 830	Déformation des CH ₂
7	770 - 540	Elongation des C - Cl

Annexe 2.2- Le Complexe Calcium- Zinc

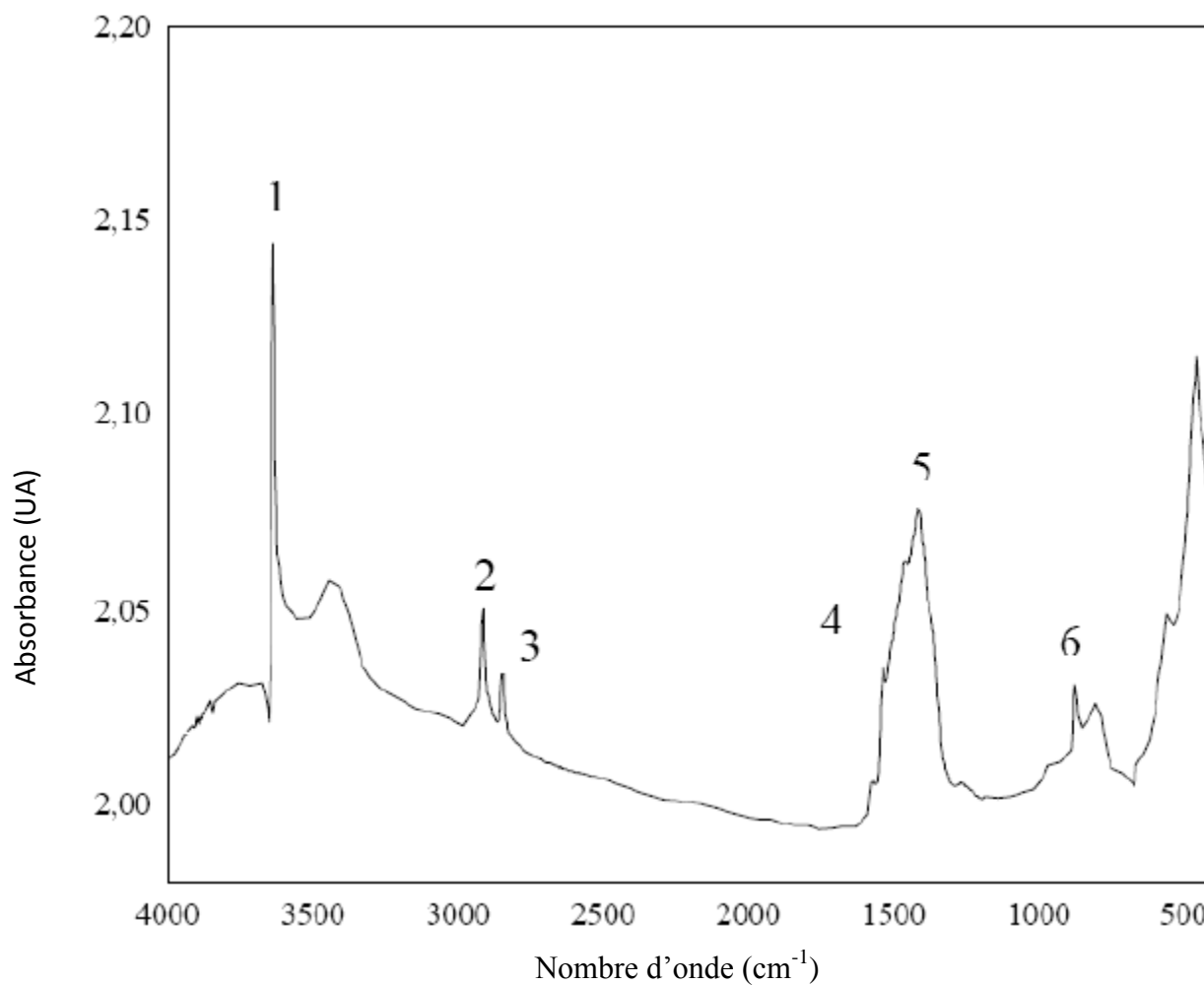


Figure A2. 2: Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn.

Table A2. 2: Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn [SILVERSTEIN & al., 1998]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	3640,71	Elongation de (O-H)
2	2916,5	CH (méthyle, méthylène)
3	2847,93	O-CH ₂
4	1538,01	Vibration de déformation de COO (ester)
5	1414,87	Vibration de déformation de (C - O ; O-H)
6	874,06	(CH ₂) _n , n > 3

Annexe 2.3- L'huile de tournesol époxydée

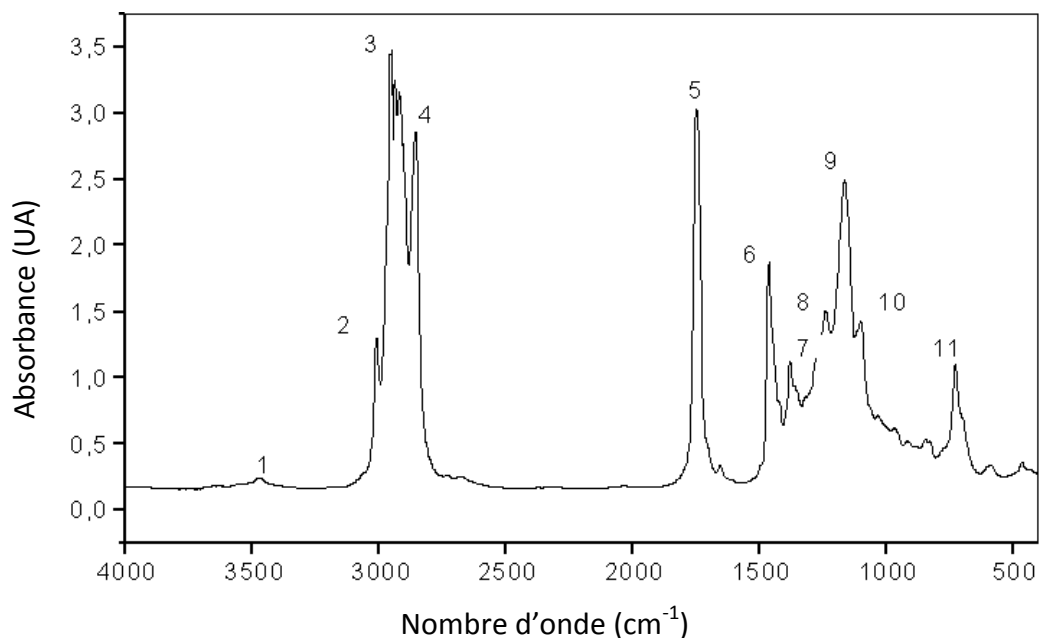
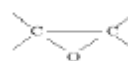


Figure A2. 3: Spectre infrarouge de l'HTE.

Table A2. 3: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'HTE [SILVERSTEIN & al., 1998]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	3468	- C = O (ester)
2	3008	- CH époxyde, = C - H (Cis)
3	2919	- CH -
4	2855	- CH -
5	1725	C = O (ester)
6	1460	-CH ₂ - (méthylène)
7	1378	- CH ₃ (méthyle)
8	1238	
9	1163	-C - O (époxyde), - CH ₂ -
10	1101	- C - O (ester), - CH ₂ -
11	729	- C - O , (CH ₂) _n , - HC = CH - (Cis).



Annexe 2.4- Le Plastifiant: Di-octyl-phthalate

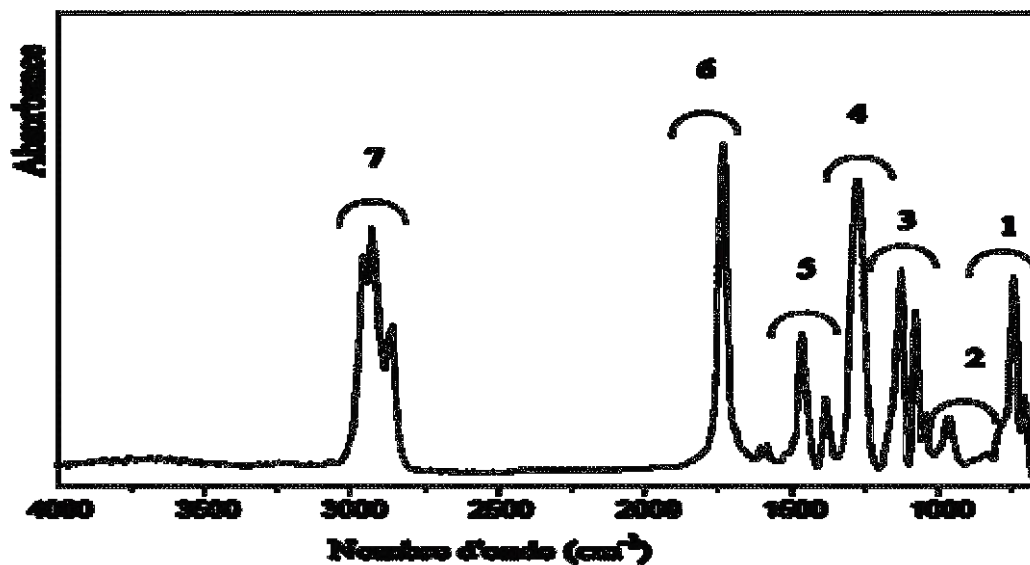


Figure A2. 4: Spectre infrarouge du DOP

Table A2. 4: Groupements fonctionnels caractéristiques du DOP [SILVERSTEIN & al., 1998]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	741	Vibration de déformation (CH ₂) _n , n>4, -CH=CH-(cis)
2	962	Vibration de déformation CH= CH ₂
3	1126	Vibration d'élongation C-O (acide secondaire)
4	1271	Vibration d'élongation C-O (fonction acide)
5	1461-1380	Vibration de déformation C-H et O-H
6	1725	Vibration C=O
7	2926-2859	Vibration d'élongation C-H et O-H

Annexe 2.5-Le lubrifiant: Acide stéarique

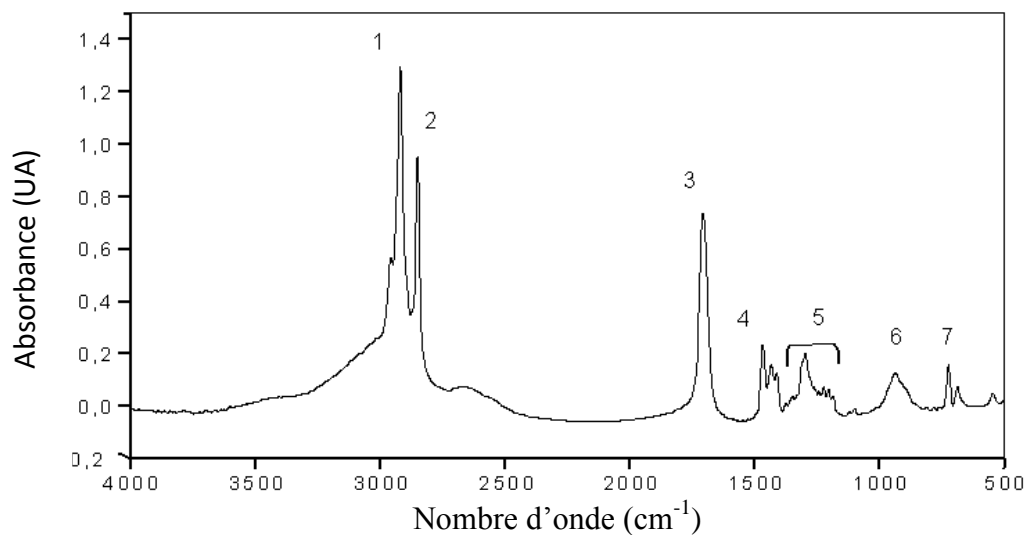
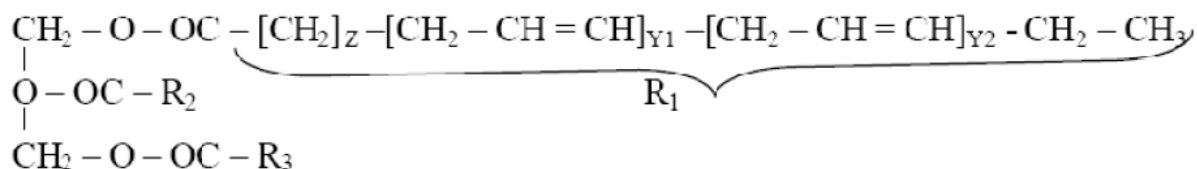


Figure A2. 5: Spectre infrarouge de l'acide stéarique

Table A2. 5: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique
[SILVERSTEIN & al., 1998]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique
1	2956	OH
2	2919	C - H
3	1706	C = O (acide dimère)
4	1468	C - O , O - H
5	1434	CH ₂ (chaîne aliphatique)
6	936	O - H
7	724	(CH ₂) _n , n > 3

Annexe 2.6- L'huile d'olive brute



Où R2, R3 sont des chaînes d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différents du point de vue du nombre de doubles liaisons avec R1.

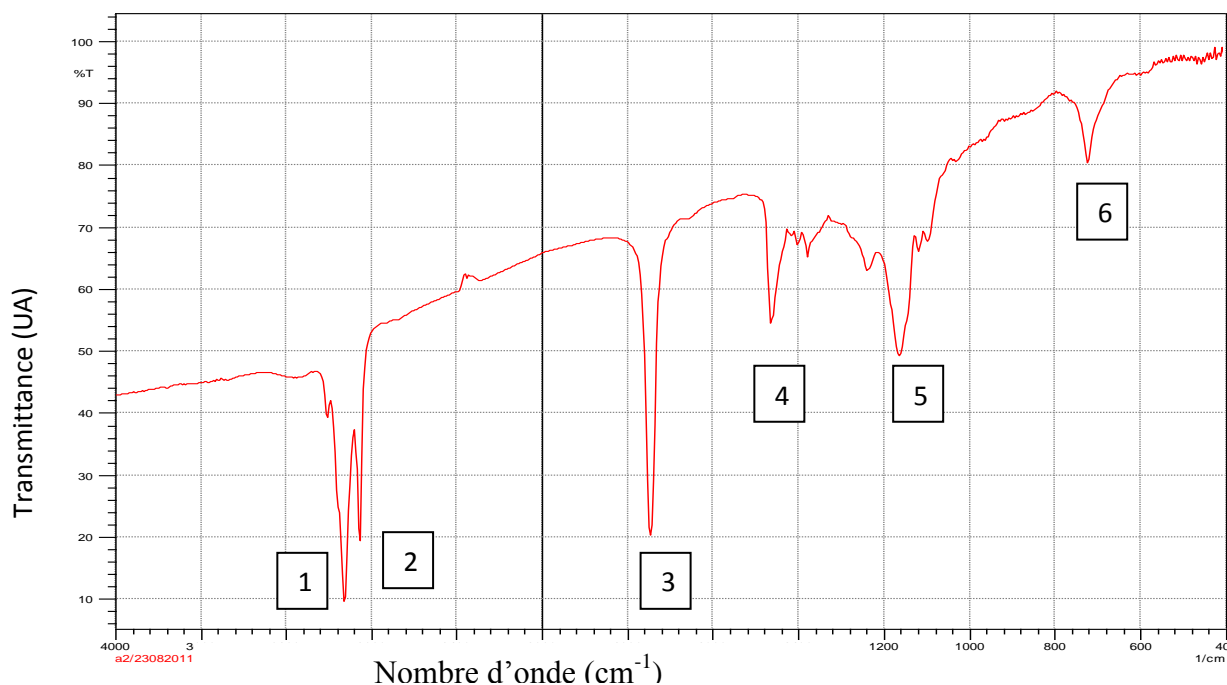


Figure A2. 6: Spectre infrarouge de l'HOB

Table A2. 6: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'HOB [SILVERSTEIN & al., 1998]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2924	Vibration d'élongation de C-H
2	2854	Vibration d'élongation de C-H
3	1746	C = O (ester insaturé)
4	1464	Vibration de déformation de CH ₂
5	1161	C-O (ester secondaire)
6	722	(CH ₂) _{n>3} ; -CH = CH- (cis)

ANNEXE 3 : Spectres de la formulation F40DOP

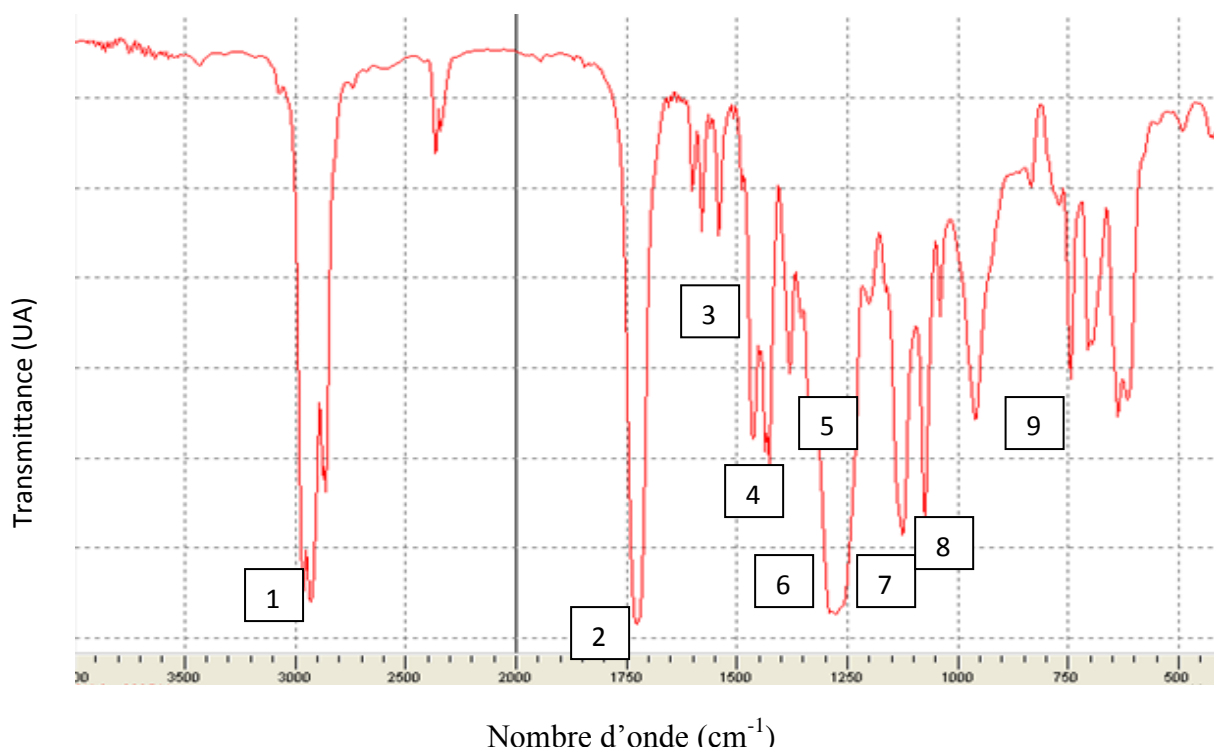
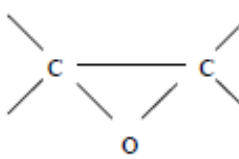
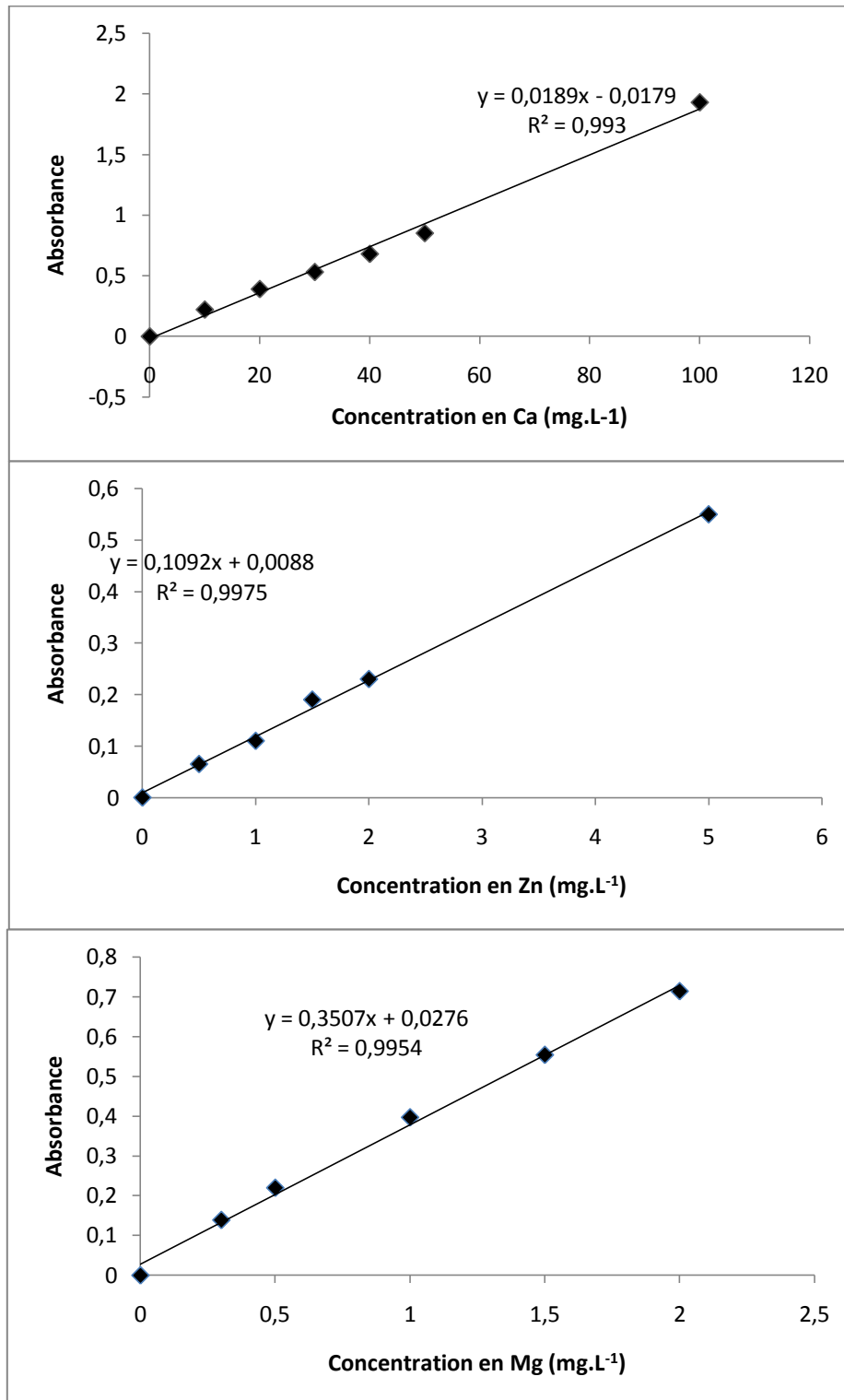


Figure A3: Spectre infrarouge de la formulation utilisée F40 DOP

Table A3: Groupements fonctionnels caractéristiques de la formulation F40 DOP

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2970	- CH -
2	2919	- CH -
3	1725	C = O (ester)
4	1460	-CH ₂ - (méthylène)
5	1434	-CH ₂ -
6	1378	- CH ₃ (méthyle)
7	1272	-C - O (époxyde), - CH ₂ -
8	1159- 1123	- C - O (ester), - CH ₂ -
9	1101	- C - O
10	729	 , (CH ₂) _n - HC = CH - (Cis).

ANNEXE 4 : Courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés par SAA



ملخص

هذا العمل هو في سياق عملية مراجعة لمعالجة السطوح بلازما الأرجون للحد من هجرة الإضافات الواردة في البداية في بولي (كلوريد الفينيل) (CVP) وتحديد المواد المهاجرين.

يتم تنفيذ الصياغة في وجود الملدنات 40 ٪. وتجري الاختبارات الهجرة على 40 درجة مئوية مع الانفعالات في الغذاء المحاكاة ، وهي زيت الزيتون الخام هو درس ظاهرة الهجرة على أساس تحليل أولي على أساس التغيير الشامل في عينات من البلاستيك ، فضلا عن استخدام ثلاث تقنيات التحليلية : تحويل فورييه الأشعة تحت الحمراء (RITF) طيف الامتصاص الذري (SAA) ، والتصوير المجهر الماسح الإلكتروني (MES).

, الأرجون بلازما , هجرة : PVC , الرئيسية لكلمات RITF , SAA , MES.

RESUME

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier un procédé de traitement de surface au plasma argon afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans un emballage plastique le poly(chlorure de vinyle) (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée ainsi que d'identifier les substances migrantes. Une formulation est réalisée en présence de 40 % de plastifiant. Des essais de migration sont effectués à 40 °C avec agitation dans un milieu simulateur d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute.

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des pastilles de PVC ainsi qu'à l'aide de trois techniques d'analyse : infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et l'imagerie par microscopie à balayage électronique (MEB).

Mots clés : PVC, migration, plasma argon, FTIR, SAA, MEB.

ABSTRACT

In this work we studied a surface treatment process using argon plasma to reduce the migration of the additives contained in the initial plastic package (PVC) stabilised with sunflower oil epoxidized and to identify the migrant substances.

One formulation were considered (in the presence of 40 % of plasticizer), migration tests are done under 40°C with agitation in crude olive oil.

The migration phenomenon is studied on the bases of a preliminary analyses on the variation of the weight of test tubes of PVC with the help of three analyses technics: Fourier transform infrared(FTIR), atomic absorption spectroscopy (AAS) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: PVC, migration, argon plasma, FTIR, AAS, SEM.