

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'environnement

Projet de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur

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

M<sup>elle</sup>: Malia ALITOUCHE

Sous la direction de :

Mme N.BELHANECHÉ

Professeur à l'ENP

Mr H.BALOUL

MAA, Université de Boumerdes

Mr M.Alim

Attaché de Recherche, CDTA

Présenté(e) et soutenue publiquement le (23/06/2016)

**Composition du Jury :**

Président

R.KERBACHI

Professeur à l'ENP

Rapporteurs/ Promoteurs

Mme N.BELHANECHÉ

Professeur à l'ENP

Mr H.BALOUL

MAA, Université de Boumerdes

Mr M.Alim

Attaché de Recherche, CDTA

Examineur

Melle D.IKERMOUD

Doctorante à L'ENP

Invité

Mr B. TIDJET

Ingénieur CEVITALE BEJAIA

Promotion : juin 2016



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'environnement

Projet de Fin d'Etudes en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur

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

M<sup>elle</sup>: Malia ALITOUCHE

Sous la direction de :

Mme N.BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
Mr H.BALOUL	MAA, Université de Boumerdes
Mr M.Alim	Attaché de Recherche, CDTA

Présenté(e) et soutenu publiquement le (23/06/2016)

**Composition du Jury :**

Président	R.KERBACHI	Professeur à l'ENP
Rapporteurs/ Promoteurs	Mme N.BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
	Mr H.BALOUL	MAA, Université de Boumerdes
	Mr M.Alim	Attaché de Recherche, CDTA
Examineur	Melle D.IKERMOUD	Doctorante à L'ENP
Invité	Mr B. TIDJET	Ingénieur CEVITALE BEJAIA

Promotion : juin 2016

## ملخص

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

أجريت تجارب النزوح مع التحريك في درجة حرارة 40°C مغذي درجة مئوية , في وسط مغذي (زيت الزيتون)

تم تحليل ظاهرة النزوح على أساس دراسة أولية معتمدة على تغيير كتلة عينات PET, و PP . هذا بالإضافة إلى استخدام ثلاث تقنيات تحليلية: تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء , المجهر الإلكتروني الماسح, الأشعة السينية مضان الطيف

التعبئة, PET , PP , هجرة, بلازما كلمات مفتاحية :

## Abstract

This work aims to study the possibility of reducing the phenomenon of migration between the bottles made out of polyethylene terephthalate (PET) and containers in polypropylene (PP) with olive oil, by applying a method of surface treatment with plasma. Migration tests are performed at 40°C with agitation in a simulator environment (olive oil) before and after surface treatment.

The migration phenomenon is studied on the bases of a preliminary analyses on the variation of the weight of test tubes of PP and PET with the help of three analyses technics: Fourier transform infrared(FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray fluorescence spectrometry ( XRF).

Keywords : packaging , PP, PET, migration, plasma, olive oil

## Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier la possibilité de réduire le phénomène de migration entre des emballages plastiques à base de polyéthylène téréphtalate (PET) et de polypropylène (PP) avec l'huile d'olive, par l'application d'un procédé de traitement de surface au plasma. Des essais de migration sont effectués à 40 °C avec agitation dans un milieu simulateur (huile d'olive) avant et après traitement de surface.

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des pastilles de PET et de PP. ainsi à l'aide de trois techniques d'analyse : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), et spectrométrie de fluorescence X (XRF).

Mots clés : emballage ,PET, PP, plasma , migration, huile d'olive.

*Dédicace*

*Les hommes se définissent par des rencontres.*

*D'abord celle de leurs parents. Puis celles qu'ils font au cours de leurs vies.*

*À ma mère, a mon père*

*À la mémoire de mes frères : Mourad, Fatah rabi yarhamhoum*

*À mon frère Lahcen et sa femme Amel, à mon frère Djamel*

*À ma meilleure amie et très chère sœur : Samia et son mari Karim*

*À ma grande mère*

*À mes neveux : Mourad, Rasim, Fatah*

*À ma petite nièce : Nour El houda*

*À mes meilleurs amies : Amira Samra , Bouchra ,Zakia,*

*Nour El houda, Imen*

*À tous mes proches*

*À tous mes amis et tous mes camarades*

*Je dédie ce modeste travail*

*Malia*

## Remerciements

Louange à dieu qui nous a aidé à terminer ce travail et nous a donné le courage et la patience.

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. H. BALOUL, 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 œil bienveillant.

Profonde gratitude et grande reconnaissance à 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. KERBACHI qui en présidant le jury me fait un très grand honneur. Je remercie aussi Mme IKERMOUD qui n'a pas hésité à examiner mon mémoire. Je remercie les membres du jury de répondre présent et d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie Monsieur KERCHICHE de m'avoir donné l'occasion de faire des analyses par spectroscopie XRF, ainsi que monsieur H.BENAISSA, responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) au laboratoire de chimie de la police scientifique, pour l'aide qu'il m'a fournie pour la réalisation de l'analyse par spectroscopie IRTF.

Je remercie Mr TIDJET ingénieur de CEVITAL BEJAIA d'avoir accepté notre invitation.

Je remercie tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, Trouvez ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements. Et enfin j'adresse mes remerciements les plus sincères à ma famille et tous mes amis qui m'ont été d'une grande d'aide durant les années passées à l'école.

## **Table des matières**

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....16

### **Chapitre 1 : Les interactions contenants/contenus dans les emballages alimentaires**

1.1. Les emballages alimentaires .....	19
1.1.1. Définition et rôle .....	19
1.1.2. Les différents matériaux d'emballage.....	19
1.2. Les emballages plastiques.....	19
1.2.1. Définition et Classification des polymères.....	19
1.2.2. Les polymères dans l'emballage.....	20
1.2.3. Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques.....	21
1.3. Les interactions contenus / contenants.....	22
1.3.1. La Migration.....	23
1.3.2. La sorption.....	23
1.3.3. La perméation.....	24
1.3.4. Les facteurs influençant la migration.....	24
1.3.4.1. La nature de l'aliment emballé.....	25
1.3.4.2. Les Conditions de contact.....	25
1.3.4.3. La nature et l'état du polymère.....	25
1.3.4.4. Influence de la microstructure du polymère.....	25
1.3.5. Les migrants potentiels.....	26
1.3.6. Conséquences des interactions contenus/ contenants.....	26
1.3.6.1. Conséquences sur les produits emballés.....	26
1.3.6.2. Conséquences sur les matériaux polymères.....	27
1.4. Réglementation européenne concernant l'emballage plastique.....	27
1.4.1. Limites de migration.....	28

1.4.2. Evaluation de la migration.....	28
1.4.2.1. Les Tests de migration.....	28
1.4.2.2. Milieu simulateur.....	29
1.4.2.3. Conditions de contact.....	29
<b>Chapitre 2 : Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate</b>	
2.1. Introduction.....	32
2.2. Le polypropylène.....	32
2.2.1. Polymérisation du propylène.....	32
2.2.2. Procédés de polymérisation.....	34
2.2.2.1. Polymérisation en masse.....	34
2.2.2.2. Polymérisation en suspension.....	34
2.2.2.3. Polymérisation en phase gazeuse.....	34
2.2.3. Propriétés du polypropylène.....	35
2.2.3.1. Caractéristiques principales.....	35
2.2.3.2. Propriétés chimiques.....	35
2.2.3.3. Propriétés physiques.....	35
2.2.3.4. Propriétés mécaniques.....	35
2.2.4. Les migrants potentiels dans le cas des pp.....	36
2.3. Polyéthylène téréphtalate.....	36
2.3.1. Synthèse du PET.....	37
2.3.2. Propriétés du PET.....	37
2.3.2.1. Propriétés physiques et thermiques.....	38
2.3.2.2 Propriétés chimiques.....	39
2.3.3. Les migrants potentiels dans le cas des PET.....	39
2.4. Corps gras.....	40
2. 4.1. Définition.....	40
2. 4.2. L'huile d'olive.....	41
2. 4.2.1. Définition... ..	41
2.4.2.2. Composition chimique et caractéristiques.....	42



### **Chapitre 3 : Aperçu sur le traitement des polymères par plasma**

3.1. Introduction.....	44
3.2. Définition du plasma.....	44
3.3. Classification des plasmas.....	45
3.4. Applications des plasmas.....	48
3.5. Plasma basse pression.....	49
3.6. Effets du traitement plasma.....	50
3.7. Les avantages et les inconvénients du procédé plasma.....	58

### **Chapitre 4 : Les techniques d'analyses utilisées**

4.1. Introduction.....	54
4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR).....	54
4.2.1. Principe .....	54
4.2.2. Appareillage.....	54
4.3. Microscopie électronique à balayage.....	55
4.3.1. Principe.....	55
4.3.2. Appareillage.....	56
4.4. Spectrométrie par fluorescence X.....	58
4.4.1. Principe.....	58
4.3.2. Appareillage.....	58
4.3.3. Applications.....	59

### **Chapitre 5 : Produits utilisés et méthodologie expérimentale**

5.1. Produits utilisés.....	61
5.1.1. Éprouvettes de PP.....	61
5.1.2. Éprouvettes de PET.....	61
5.1.3. L'huile d'olive.....	63
5. 2. Traitement par le plasma argon.....	63
5. 2. 1. Dispositif expérimental.....	63
5. 2. 2. Mode opératoire du traitement au plasma Air .....	64

5.3. Mode opératoire des essais de migration.....	66
5.4. Mesure et méthode d'analyse de la migration.....	68
5.4.1. Mesure de la variation de masse.....	68
5.4.2. Microscopie à Balayage Electronique.....	68
5.4.3. Analyse par spectrométrie de fluorescence X.....	69
5.4.4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	71

## **Chapitre 6 : Résultats et discussions**

6.1. Introduction .....	73
6.2. Etude préliminaire des interactions emballages/milieu simulateur basée sur la variation de masse.....	73
6.2.1. Effet de la puissance sur le taux de variation de masse.....	73
6.2.2. Effet de la distance sur le taux de variation de masse.....	76
6.3. Etude des interactions basée sur les résultats d'analyse physicochimiques.....	79
6.3.1. Analyse morphologique par le MEB .....	79
6.3.2. Analyse de la migration par spectrométrie de fluorescence X.....	82
6.3.2.1. Détermination de la teneur en métaux des pastilles non traitées et traitées au plasma lors des essais de migration.....	83
6.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	83
6.3.3.1. Etude de la migration à partir des pastilles traitées et non traitées ayant été en contact avec le milieu simulateur liquide .....	87
6.4. Conclusion.....	93
Conclusion générale.....	95
Références Bibliographiques.....	98
Annexes.....	106

## Listes des figures

<b>Figure 1.1 :</b> Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur.....	23
<b>Figure 2.1 :</b> Structure chimique du polypropylène.....	32
<b>Figure 2.2 :</b> Les différentes conformations possibles de polypropylène.....	33
<b>Figure 2.3 :</b> formule chimique du polyéthylène téréphtalate.....	37
<b>Figure 2.4 :</b> Méthode de synthèse du PET.....	37
<b>Figure 3.1 :</b> Schéma de la différence entre plasma et gaz neutre.....	45
<b>Figure 3.2:</b> Classification des plasmas (température de particule en fonction de la densité volumique).....	46
<b>Figure 3.3:</b> décharge couronne.....	47
<b>Figure 3.4 :</b> types de configuration de décharge à barrière diélectrique.....	47
<b>Figure 3.5:</b> Processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid.....	49
<b>Figure 3.6 :</b> Représentation schématique de l'interaction plasma-polymère.....	50
<b>Figure 4.1 :</b> Interféromètre de Michelson.....	55
<b>Figure 4.2 :</b> Schéma de base d'un appareil de MEB.....	56
<b>Figure 4.3:</b> Phénomènes d'excitation et de désexcitation de l'atome.....	57
<b>Figure 4.4 :</b> Principe de l'analyse XRF.....	58
<b>Figure 5.1 :</b> Barquette de margarine (MATINA).....	60
<b>Figure 5.2:</b> Bouteille d'huile de tournesol (Elio).....	61
<b>Figure 5.3 :</b> Schéma représentatif du dispositif plasma argon.....	62
<b>Figure 5.4:</b> Schéma représentatif de la source inductive.....	63
<b>Figure 5.5:</b> Emplacement des échantillons dans la chambre à vide avant d'être traités.....	64
<b>Figure 5.6 :</b> Des échantillons au cours de traitement plasma.....	65
<b>Figure 5.7:</b> Schéma représentatif de la cellule de migration.....	67
<b>Figure 5.8:</b> Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.....	67
<b>Figure 5.9:</b> Microscope électronique à balayage.....	68

<b>Figure 5.10</b> : Echantillons de PP et PET placés sur le porte échantillon après métallisation..	69
<b>Figure 5.11</b> : Spectromètre de Fluoresce X.....	70
<b>Figure 5.12</b> : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier.....	71
<b>Figure 6. 1.</b> Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles de PP traitées par plasma pour une distance fixée à : A- 0,5 cm, B- 1,5 cm.....	75
<b>Figure 6. 2</b> : Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles de PET traitées par plasma pour une distance fixée à : A- 0,5 cm, B- 1,5 cm.....	75
<b>Figure 6.3</b> : Effet de la distance sur le taux de variation de masse des pastilles de PP traitées par plasma pour une puissance fixée à : C-100W, D- 50W.....	78
<b>Figure 6.4</b> : Effet de la distance sur le taux de variation de masse des pastilles de PET traitées par plasma pour une puissance fixée à : C-100W, D- 50W.....	78
<b>Figure 6.5</b> : Analyse par MEB des pastilles de PP.....	80
<b>Figure 6.6</b> : Analyse par MEB des pastilles de PET.....	81
<b>Figure 6.7</b> : variation de la teneur résiduelle en métaux détectés dans le cas des pastilles PP traitées et non traitées.....	85
<b>Figure 6.8</b> : variation de la teneur résiduelle en métaux détectés dans le cas des pastilles PET traitées et non traitées.....	86
<b>Figure 6.9</b> : Spectre infrarouge de la pastille de PP témoin.....	88
<b>Figure 6.10</b> : Structures chimiques de l'Irganox 1010 et de l'Irganox 1076.....	89
<b>Figure 6.11</b> : Spectres infrarouges des pastilles PP non traitées ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j).....	90
<b>Figure 6.12</b> : Spectres infrarouges des pastilles PP traitées (P= 100 W, t= 1 min, d= 0,5 cm, p= 10 <sup>-1</sup> mbar) ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j)....	90
<b>Figure 6.13</b> : variation du rapport d'absorbance A 1725 / A 1374 (C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	91
<b>Figure 6.14</b> : variation du rapport d'absorbance A 1166 / A 1374 (-C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.....	91
<b>Figure 6.15</b> : Spectre infrarouge de la pastille de PET témoin.....	91
<b>Figure 6.16</b> : spectre IR du PET témoin observé dans d'autres travaux.....	92

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Codes et utilisations des différents types de polymères d’emballage.....	20
<b>Tableau 1.2</b> : Utilisation des additifs dans les principaux Polymères.....	22
<b>Tableau 1.3</b> : Classification des aliments et des constituants susceptibles de migrer.....	29
<b>Tableau 1.4</b> : Milieu simulant et aliment simulé selon la directive n°97/48/CE.....	29
<b>Tableau 1.5</b> : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires.....	29
<b>Tableau 1.6</b> : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires.....	30
<b>Tableau 2.1</b> : différentes familles de polypropylène.....	34
<b>Tableau 2.2</b> : Migrants potentiels des emballages alimentaires en PP.....	36
<b>Tableau 2.3</b> : Principales caractéristiques des polyéthylènes téréphtalates.....	37
<b>Tableau 2.4</b> : Migrants potentiels des bouteilles en PET.....	40
<b>Tableau 2.4</b> : Teneur en acides gras de l'huile d'olive en pourcentage par rapport aux acides gras totaux.....	41
<b>Tableau 3.1</b> : secteurs d’activités des plasmas.....	48
<b>Tableau 5.1</b> : Propriétés du PP utilisé.....	61
<b>Tableau 5.2</b> : Propriétés du PET utilisé.....	62
<b>Tableau 5.3</b> : Conditions de travail de réacteur plasma Air.....	66
<b>Tableau 6.2</b> : Teneur en métaux du milieu simulateur.....	83
<b>Tableau 6.2</b> : Teneur en métaux dans le cas des pastilles PP non traitées.....	84
<b>Tableau 6.3</b> : Teneur en métaux dans le cas des pastilles PET non traitées.....	88
<b>Tableau 6.3</b> : Principales bandes caractéristiques de la pastille de PP témoin.....	89
<b>Tableau 6.4</b> : Principales bandes caractéristiques de la pastille de PET témoin .....	93

## **Liste des abréviations et notations**

**PET** : Polyéthylène téréphtalate

**PP** : Polypropylène.

**PS** : Polystyrène

**PVC** : Polychlorure de vinyle.

**PA** : Polyamide.

**PTFE** : polytétrafluoroéthylène.

**ADN** : acide désoxyribonucléique.

**PE** : polyéthylène.

**HDPE** : polyéthylène haute densité.

**LDPE** : Le polyéthylène basse densité.

**ppm** : partie par million.

**tg** : Température de transition vitreuse.

**CSAH** : Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine.

**INRA** : Institut National de la Recherche Agronomique.

**SQUALE** : Unité de Recherche sur la Sécurité et la Qualité des Aliments Emballés.

**CEE** : Commission des communautés européennes.

**ppb** ; partie par milliard.

**UV** : Ultraviolet.

**IRTF** : Infrarouge à Transformée de FOURIER.

**LMG** : Limite de migration globale.

**LMS** : Limite de migration spécifique.

**MEB** : Microscope électronique à balayage.

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Aujourd'hui, l'emballage occupe une place de plus en plus importante dans notre vie quotidienne il est destiné à **contenir** et à **protéger** des marchandises, allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur **manutention** et leur **acheminement** du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation.

L'emballage doit satisfaire aux besoins et contraintes techniques des industriels. Aussi, il doit satisfaire les attentes du consommateur et répondre aux exigences législatives, notamment en termes de sécurité sanitaire et de protection de l'environnement.

La multiplicité des produits, les contraintes de conservation, les commodités d'utilisation et aujourd'hui, les exigences liées à l'environnement, font qu'il existe une grande variété de matériaux. Parmi eux, les matières plastiques sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification.

L'usage intensif de ces matériaux s'explique par ses diverses caractéristiques : légers, malléables, imperméables, ne rouillent pas, résistants aux chocs, faciles à entretenir et s'adaptent à toutes sortes de situations. De plus leur faible densité permet de réduire les coûts de transport.

Cependant, les emballages plastiques présentent parfois des effets irréversibles sur la santé des consommateurs. En effet ils contiennent, des monomères résiduels et des adjuvants susceptibles de migrer vers les produits alimentaires emballés avec des conséquences sur les plans organoleptique ou toxicologique.

Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé [1], La maîtrise de ces effets passe inévitable par la mise en place du principe de précaution.

Des travaux de recherche ont été menés en vue de diminuer ce phénomène, les principales méthodes qui ont été proposées afin de diminuer la migration des additifs ou adjuvants sont [2] :

- 1- La modification de surface ;
- 2- L'utilisation de plastifiants polymériques permanents ;
- 3- L'utilisation d'autres plastifiants ;
- 4- L'utilisation d'autres polymères.

Modifier et contrôler les propriétés de surface d'un matériau sans changer ses propriétés intrinsèques est un enjeu majeur. Plusieurs méthodes ont été développées pour traiter sélectivement la surface du polymère. On compte parmi ces techniques le greffage de groupes fonctionnels (ex : oxydation par acides forts, traitement par ozone, traitement par la flamme, UV, laser), l'irradiation ionique, le dépôt de film mince et également les traitements par plasma [2].



## Introduction générale

---

Les traitements plasma sont commodes car ils ne nécessitent pas l'utilisation de solvant, ils traitent les surfaces sur une faible épaisseur et ils ne modifient donc pas les propriétés intrinsèques des matériaux [3].

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du traitement par une source plasma froid avec l'air comme gaz plasmagène sur les différentes interactions susceptibles d'avoir lieu entre l'emballage alimentaire plastiques à base de polyéthylène téréphtalate (PET) et le polypropylène (PP) avec l'huile d'olive vierge comme milieu simulateur .

Le traitement par plasma froid dépend de quatre paramètres importants :

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

Dans notre étude, nous avons varié la puissance, et la distance entre la source plasma et l'échantillon, le temps d'exposition et, la pression, ont été fixées au départ. Les essais de migration ont été effectués avec agitation continue à 40°C durant 12 jours avec l'huile d'olive comme milieu simulateur.

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, les emballages alimentaires considérés.

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PP et PET en contact avec le milieu simulateur ainsi qu'à l'aide de techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie de fluorescence X et la microscopie électronique à balayage (MEB) .

Ce mémoire de fin d'études est composé de 2 principales parties :

- La première partie est une étude bibliographique qui regroupe quatre chapitres dont le premier est consacré à des généralités sur les emballages alimentaires et, aux notions fondamentales relatives à l'interaction contenant /contenu. Le deuxième aborde quelques caractéristiques des polymères étudiés qui sont le polypropylène et polyéthylène téréphtalate, le troisième est un aperçu sur le traitement des polymères par plasma et enfin le quatrième chapitre décrit les différentes techniques d'analyses.
- La deuxième partie est une étude expérimentale, qui se compose de chapitres dont le premier est consacré à la description de la méthodologie expérimentale suivie, du matériel et les produits utilisés, tandis que le deuxième regroupe les résultats et leurs discussions.

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale dans laquelle nous présenterons les principaux résultats que nous avons obtenus ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail.

**Chapitre 1 : Les  
interactions  
contenant /contenu  
Dans les emballages  
alimentaires**

## 1.1. Les emballages alimentaire

### 1.1.1. Définition et rôle

Dans la réglementation algérienne, l'emballage est défini comme étant tout contenant constitué de matériaux de toute nature, destiné à conditionner, conserver, protéger, présenter et permettre la manutention, le stockage et le transport de tout produit et assurer l'information du consommateur [4].

### 1.1.2. Les différents matériaux d'emballage

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication d'emballages sont : le verre, le métal, les matières plastiques ainsi que le bois et ses dérivés (papier, carton...), Les emballages constitués de plusieurs matières premières sont qualifiés de " composites ".

## 1.2. Les emballages plastiques

### 1.2.1. Définition et Classification des polymères

Les polymères sont des macromolécules constituées de centaines, voire de milliers d'atomes, ils peuvent être naturels (cellulose, protéines...) issus de la faune et de la flore ou synthétiques (polyéthylène téréphtalate (PET), polypropylène (PP), Polyamide PA...) réalisés par réactions chimiques, appelées réactions de polymérisation, à partir de monomères [5].

Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines.....etc.

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle, le polytetrafluoroéthylène, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides...etc.

On peut classer les polymères synthétiques en trois grandes familles [5] :

- **Les thermoplastiques** : Ce sont des polymères dont la structure est linéaire ou ramifiée. Les macromolécules sont reliées entre elles par des liaisons de types Van Der Waals ou hydrogènes. Ils se présentent sous forme semi-cristalline ou sous forme amorphe. Ils sont sensibles à la température et aux solvants. Ce sont les polymères les plus fabriqués dans l'industrie plastique tel que : le **PE, PP, PET**.
- **Les élastomères** : Ce sont des polymères dont la structure est linéaire, les macromolécules sont reliées entre elles par des ponts ou nœuds chimiques de réticulation (liaisons covalentes) qui sont des atomes de S, C ou O, ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle souple. Le procédé qui permet de réaliser ces pontages est appelé procédé de vulcanisation. Dans ce type de polymère, le taux de réticulation est faible (un nœud pour environ une centaine d'unités constitutives), c'est

## Chapitre 1 : les interactions contenant/contenu dans les emballages

ce qui confère au polymère sa propriété élastique, c'est le cas des caoutchoucs, mais cette propriété est perdue à basse température car il passe à l'état vitreux.








- **Les thermodurcissables** : Ce sont des polymères de structure tridimensionnelle amorphe, ayant un taux de réticulation important (10 à 100 fois plus important que les élastomères) c'est ce qui leur confère leur rigidité. Ils sont peu solubles dans les solvants, ne fondent pas mais plutôt se décomposent à hautes températures et donc ne peuvent être mis en forme par chauffage. Ils sont mis en forme une fois pour toutes pendant la fabrication. Les thermodurcissables sont employés comme matrice dans les matériaux composites structuraux.

Tous ces polymères se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité.

### 1.2.2. Les polymères dans l'emballage

Les différentes matières plastiques employées dans l'emballage sont représentées par un code visuel sous forme de triangle fléché entourant un chiffre, qui correspond à un type de polymère selon la liste portée sur le tableau I.1.

**Tableau 1.1** : Codes et utilisations des différents types de polymères d'emballage [6]

Code	Décryptage	Champs d'application
 PET	Polyéthylène Téréphtalate	bouteilles d'eau minérale et de jus de fruits, emballages jetables de toutes sortes (boîtes pour salades, plateaux de présentation), emballages résistants au four, emballages de cosmétiques
 HDPE	Polyéthylène haute densité	bouteilles de lait, bouchons vissés, flacons pour cosmétiques, jouets, ...
 PVC	Polychlorure de vinyle	boîtes alimentaires, bouteilles d'eau minérale, films alimentaires, flacons, jouets.
 LDPE	Polyéthylène basse densité	barquettes, films alimentaires, flacons, jouets, sacs congélation, sacs poubelles
 PP	Polypropylène	barquettes (beurre, margarine), pots de yaourt, biberons
 PS	Polystyrène	couverts et verres en plastique, emballages alimentaires (pot de yaourt) emballage pour les œufs
 OTHER	Autres, habituellement du polycarbonate	réipients alimentaires (bouteilles de ketchup), biberons, bouteilles en plastique de 20 litres, gourdes, gobelets en plastique rigides

### 1.2.3. Les additifs usuels des emballages alimentaires plastiques

Les adjuvants ou les additifs sont des composés souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, qui ont pour effet principale de modifier les propriétés de la résine, soit pour faciliter la mise en œuvre, soit pour changer les propriétés physiques, chimiques, ou électriques du produit fini. Les adjuvants sont des composés organiques ou organométalliques incorporées généralement en faible concentration aux plastiques. Tandis que les additifs sont des substances minérales utilisées en grande quantité.

- **Les plastifiants** : Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple, flexible [7].
- **Les lubrifiants** : Les lubrifiants facilitent la transformation du polymère, ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes. Il s'agit de cires organiques d'alcools gras, d'acides gras, d'esters et de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé [7].
- **Les charges** : Des charges sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient des mélanges, d'en accroître la résistance au feu ou de renforcer certaines autres propriétés physiques, Les charges les plus répandues sont la craie, et le talc. Le PVC contient jusqu'à 50 % de charges. Celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement [7].
- **Colorants et pigments** : Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur, cet effet va permettre de donner une valeur à l'objet [8].
- **Ignifugeants** : Ces additifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu. Parmi les additifs ignifugeants on trouve les composés phosphorés, les composés halogénés, les hydrates d'aluminium ...etc [8].
- **Les stabilisants** : Les stabilisants sont utilisés afin d'empêcher la dégradation thermique du polymère lors de sa mise en œuvre ainsi que pour préserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation. Ils sont utilisés à de faibles teneurs de 0,25 à 3% [8].
- **Les antioxydants** : Sous l'action de l'oxygène et des agents polluant de l'air on assiste à une rupture des liaisons des macromolécules. Pour éviter ces effets, on ajoute des antioxydants au polymère mais cela à très faible teneurs généralement inférieur à 1% (sauf le noir de carbone) [5].

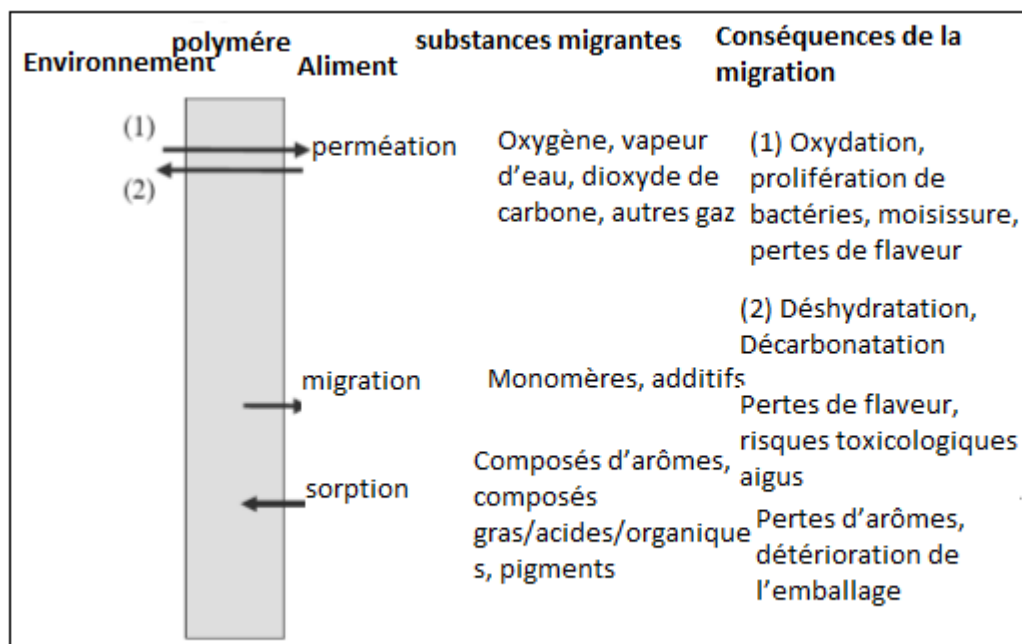
Le tableau 1.2 résume les principaux additifs utilisés dans certains polymères

**Tableau 1.2** : Utilisation des additifs dans les principaux Polymères [1].

	<b>PE</b>	<b>PP</b>	<b>PS</b>	<b>PVC</b>	<b>PET</b>
<b>Antioxydants</b>	×	×	×	×	
<b>Stabilisants à la chaleur</b>				×	
<b>Stabilisants UV</b>	×	×	×	×	
<b>Charges</b>	×	×	×	×	×
<b>renforts</b>	×	×	×	×	×
<b>Lubrifiants agent de démoulage</b>	×	×	×	×	×
<b>Plastifiants</b>			×	×	

### 1.3. Les interactions contenus / contenants

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologique [9]. Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption et la migration Ces dernières sont illustrées dans la Figure 1.1.



**Figure 1.1 :** Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur [10].

### 1.3.1. La Migration

Dans l'emballage, le mot migration est utilisé pour décrire le phénomène de transfert des constituants de l'emballage plastique (monomères résiduels, additifs, néoformés) vers le produit conditionné, ce phénomène pose un problème de sécurité alimentaire.

Le contrôle de la migration des constituants des matériaux d'emballage peut être effectué selon deux voies [11] :

- ✓ La migration globale
- ✓ La migration spécifique

De façon générale, le phénomène de migration peut se produire à différents instants depuis le conditionnement de l'aliment ; à savoir : pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson et, même parfois, la consommation de l'aliment [10].

### 1.3.2. La sorption

La sorption est le transfert de matière de certains constituants de l'aliment vers l'emballage plastique et leur pénétration dans le polymère. Ce processus peut induire une perte d'arôme de l'aliment et une modification structurale du polymère qui peut influencer sur ses propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales (vieillessement du polymère) [10].

### 1.3.3. La perméation

La perméation est le transfert de matière des gaz de l'atmosphère vers l'intérieur de l'emballage notamment l'oxygène vers l'aliment et le dioxyde de carbone vers l'emballage. Ce phénomène favorise la prolifération de bactéries dans l'aliment et peut conduire aussi à une perte d'arôme et la contamination du produit. Pour éviter ce processus, il faut que le polymère ait une bonne propriété barrière [10].

### 1.3.4. Les facteurs influençant la migration

Le phénomène de migration des constituants du contenant vers le contenu alimentaire dépend de plusieurs paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné. Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage. Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère. Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la diffusivité [10].

#### 1.3.4.1. La nature de l'aliment emballé

La migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé. L'industrie agroalimentaire distingue, selon la nature, cinq catégories d'aliments : aqueux, acide, alcoolique, gras et sec. Selon l'affinité qu'un composé migrant a pour l'une des cinq catégories précédentes, la migration sera plus ou moins importante. Le tableau 1.3 montre, pour chaque nature d'aliment, les composés ayant le plus de chance de migrer

**Tableau 1.3 :** Classification des aliments et des constituants susceptibles de migrer [6].

Nature de l'aliment	Nature chimique des constituants susceptibles de migrer
Aliments acides, aliments aqueux, aliments faiblement alcooliques	Sels, métaux, molécules organiques polaires
Aliments gras, extraits végétaux	Non polaires, substances organiques lipophiles
Aliments secs	Substances volatiles, molécules à faible masse molaire

La migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [1].



### 1.3.4.2. Les Conditions de contact

La migration s'accroît avec :

- L'élévation de la température

Lorsque la température augmente, les molécules au sein des chaînes du polymère s'agitent rapidement, agissant ainsi sur leur mobilité et vitesse de migration. Les phénomènes de diffusion d'une molécule dans un polymère suivent un processus d'activation de type Arrhénius [12,13]. La vitesse de diffusion est fonction de la température selon la relation

$$D=D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

Avec :

$Ea$ : Energie d'activation du phénomène, (kJ mol<sup>-1</sup>)

$T$ : Température absolue de diffusion, (K)

$D_0$ : Facteur de fréquence, (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)

$R$ : Constante des gaz parfaits = 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

- L'accroissement de la durée de contact contenant-contenu
- L'agitation

L'agitation permet une meilleure solubilisation ce qui permet le renouvellement de la couche de liquide en contact avec le matériau [1].

- L'accroissement de la surface de contact

### 1.3.4.3. La nature et l'état du polymère

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de la nature et de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfinés et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PVC, PA).

### 1.3.4.4. Influence de la microstructure du polymère

Les zones cristallines sont beaucoup plus denses que les zones amorphes. Elles sont donc pratiquement imperméables. Ainsi, la diffusion se produit principalement dans les régions amorphes du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques. Ces mouvements microbrowniens peuvent avoir comme conséquence la formation de trous pendant que les chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres. Ces espaces deviennent des sites actifs pour les molécules diffusantes, qui viennent s'y loger [14].

### 1.3.5. Les migrants potentiels

Les migrants potentiels sont des composés susceptibles de migrer de l'emballage vers l'aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal [15].

Une classification des migrants potentiels en trois catégories facilite l'évaluation du risque sanitaire [16] :

- Les réactifs et produits de polymérisation : on distingue
  - Les résidus de monomères ayant servi à la polymérisation, Ils ont un potentiel de migration important, leur masse moléculaire étant souvent faible (exemple : le chlorure de vinyle,  $M=62,5$  g/mol et l'acrylonitrile,  $M=53$  g/mol) ;
  - Les catalyseurs ou les amorceurs à base de métaux et /ou substances organiques utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation ;
  - Les petites molécules obtenues comme sous – produits lors de la réaction de polycondensation. Par exemple, selon le type de la polycondensation du PET, de l'eau ou du méthanol peuvent être générés [17]. Ce second produit est bien entendu toxique, et donc à éliminer par différents procédés industriels.
- les additifs et adjuvants technologiques utilisés dans la synthèse du matériau d'emballage.
- Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisibles. Ces substances présentes dans l'emballage ne sont pas introduites de façon délibérée. Ils peuvent provenir de plusieurs origines :
  - De la dégradation du polymère, de ses additifs, sous l'action de la lumière, de l'oxydation, d'une mise en œuvre à haute température prolongée, d'une hydrolyse (les polymères polaires nécessitent un séchage avant mise en œuvre) ou de la réactivité entre eux [18] ;
  - De la perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage [19] ;
  - D'une pollution accidentelle (produits domestiques, essence, diluants, solvants, pesticides...) [18].

### 1.3.6. Conséquences des interactions contenus/ contenants

#### 1.3.6.1. Conséquences sur les produits emballés

- La migration des monomères et additifs transférés provoque des conséquences sur les plans organoleptiques et/ou toxicologiques ;

- la sorption de certaines molécules de l'aliment par les matériaux polymères peut causer une perte d'arôme et un déséquilibre aromatique ;
- diminution de la qualité sensorielle et la durée de vie du produit ;
- perte totale de l'odeur ou à un changement du caractère de l'arôme.

### 1.3.6.2. Conséquences sur les matériaux polymères

- vieillissement physique des polymères qui se traduit par une altération lente et irréversible de ses propriétés physique chimique et mécaniques ;
- L'endommagement sous contraintes responsable de la formation des craquelures ou des fissures dans le matériau ;
- changement de la cristallinité et jaunissement du polymère ;
- gonflement de l'emballage susceptible de provoquer des modifications de structure interne.

## 1.4. Réglementation européenne concernant l'emballage plastique

Depuis une dizaine d'années, les pays européens ont connu des crises sanitaires majeures liées à des contaminations chimiques des aliments par des substances venant des emballages (vernissés, internes de boîtes de conserve, joints de pots en verres, encres, colles...), faisant des emballages la première source de contamination la moins maîtrisée [19].

L'Europe s'est dotée d'une réglementation détaillée et rigoureuse en matière de contrôle des contenants à usage alimentaire. En France par exemple, l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), a créé dès 1986, une unité de recherche sur la sécurité et la qualité des aliments emballés (SQUALE) dans un souci de préserver la sécurité des consommateurs. A l'échelle de l'union européenne, l'aptitude des matériaux au contact avec les aliments est régie par le Règlement CE n°1935/2004 remplaçant la directive 89/109/CEE [20]. En effet, Le règlement 1935/2004 prévoit le principe d'inertie selon lequel les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires ne doivent pas céder à ce dernier des constituants en une quantité susceptible de présenter un danger pour la santé des consommateurs et d'entraîner une modification inacceptable de la composition des aliments ou d'altérer leurs caractères organoleptiques.

Différents types de matériaux font l'objet d'une réglementation spécifique à l'heure actuelle, dont entre autres les matières plastiques régies par les directives communautaires 2002/72/CEE, 82/711/CEE, 85/772/CEE.

Ces directives établissent en fonction du matériau utilisé [9]:

- Des listes de substances autorisées dites « *listes positives* » pour la fabrication. Il s'agit des monomères et additifs autorisés au contact alimentaire à l'exclusion des colorants, pigments et catalyseurs ;
- Des limites de migration (spécifiques et/ou globales) de toutes ces substances ;
- Des conditions particulières d'emploi du matériau fini ;
- Des dispositions particulières sur l'étiquetage ;

- Des approches qui concernent les simulants alimentaires et le contrôle de la migration.

### 1.4.1. Limites de migration

Quatre limites de migration sont définies par les textes réglementaires européens :

- **LMG**: limite de migration globale dans la denrée alimentaire ou dans le simulant alimentaire. Elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau. La LMG est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm<sup>2</sup> de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.
- **LMS**: limite de migration spécifique dans la denrée alimentaire ou dans le simulant alimentaire. Elle concerne la masse totale d'un constituant connu et bien identifié qui migre de l'emballage vers l'aliment, La LMS peut être exprimée en mg de migrant/kg d'aliment ou en mg de migrant/dm<sup>2</sup> de matériau.

Cette limite est calculée sur la base du dossier toxicologique de la substance. Elle est reliée à la dose journalière admissible (DJA) ou tolérable (DJT) (en mg/Kg de masse corporelle).

En admettant qu'un individu moyen de 60 Kg ingère quotidiennement 1 Kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm<sup>2</sup> de surface, soit [10]:

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 60 \text{ mg/dm}^2 \text{ de matériau}$$

- **QMS** : quantité maximale permise de substance «résiduelle» dans l'emballage lors de sa mise en œuvre, et pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques [10].
- **QMA** : quantité maximale par unité d'aire d'emballage, cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 ppb dans l'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm<sup>2</sup> de matériau [16].

### 1.4.2. Evaluation de la migration

#### 1.4.2.1. Les Tests de migration

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 93/8/CEE et 97/48/CEE précise les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être effectués. Pour cela, des liquides simulant, les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions de tests (temps de contact et températures) sont normalisées. Les barèmes de durée et température d'essais doivent être choisis de façon à optimiser les essais tout en respectant les conditions de contact prévisibles les plus sévères.

### 1.4.2.2. Milieu simulateur

Comme il n'est pas toujours possible d'utiliser des aliments pour essayer des matériaux en contact avec les denrées alimentaires, on a recours à des liquides simulateurs, définis par la réglementation Européenne, qui sont regroupés dans le tableau 1.4.

**Tableau 1.4:** Milieu simulant et aliment simulé selon la directive n°97/48/CE [6]

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Abréviation
Aliment aqueux (pH>4.5)	Eau distillée ou de qualité équivalente	Simulateur A
Aliments acides (pH≤4.5)	Acide acétique à 3% (p/v) dans l'eau	Simulateur B
Aliments alcoolisés	Ethanol à 10% volumique. (cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10% (v/v))	Simulateur C
Aliment gras	Huile d'olive raffinée ou autres simulateurs d'aliments gras	Simulateur D
Aliment sec	Néant	Néant

### 1.4.2.3. Conditions de contact

- La durée de contact entre le contenant et le milieu simulant est déterminée comme indiqué dans le tableau 1.5.

**Tableau 1.5 :** Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires [21].

Durée de contact	Durée de l'essai
$t \leq 0,5h$	0,5h
$0,5h < t \leq 1h$	1h
$1 < t \leq 2h$	2h
$2h < t \leq 4h$	4h
$4h < t \leq 24h$	24h
$> 24h$	10j

## Chapitre 1 : les interactions contenant/contenu dans les emballages

---

- La température à laquelle est effectué l'essai est donnée dans le tableau 1.6.

**Tableau 1.6** : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires [21].

Température de contact	Température d'essai
$T < 5^{\circ}\text{C}$	$5^{\circ}\text{C}$
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	$40^{\circ}\text{C}$
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	$70^{\circ}\text{C}$
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ}\text{C}$
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	$121^{\circ}\text{C}$
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	$130^{\circ}\text{C}$
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	$150^{\circ}\text{C}$
$T > 150^{\circ}\text{C}$	$175^{\circ}\text{C}$

dans le cas des emballages en plastiques destinés à entrer en contact avec l'huile d'olive à la température ambiante ou à une température inférieure pendant une période non précisée, l'essai de migration doit être effectué à  $40^{\circ}\text{C}$  et  $20^{\circ}\text{C}$  pendant une durée de douze jours.

**Chapitre 2 :**  
**Généralités sur le**  
**polypropylène et le**  
**polyéthylène**  
**Téréphtalate**

# Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

## 2.1. Introduction

Actuellement, les emballages en matière plastique ont pris un essor considérable. Ces matériaux présentent l'avantage d'être peu coûteux (matières premières), légers, imperméables, inoxydables, résistants aux chocs, et faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permettra, après développement des filières de recyclage, d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques.

La grande majorité des plastiques d'emballage est fabriquée à partir de cinq polymères : polyéthylène (haute et basse densité PE), polyéthylène téréphtalate (PET), polychlorure de vinyle (PVC), polypropylène (PP) et polystyrène (PS).

Dans notre cas d'étude, nous nous intéresserons aux polymères suivants : le PP et le PET.

## 2.2. Le polypropylène

Le **polypropylène** (ou **polypropène**) de sigle PP et de formule chimique  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$  (Figure 2.1) est un polymère thermoplastique semi-cristallin C'est-à-dire qu'une partie des chaînes seulement est impliquée dans l'arrangement cristallin, le reste forme la phase amorphe. Il fait partie de la famille des polyoléfines, avec un tonnage représentant 21 % du totale des matières plastiques [22].

Au contraire de la structure moléculaire symétrique du polyéthylène, le module monomère du polypropylène comporte un groupe latéral de  $\text{CH}_3$  (méthylène) qui peut être disposé différemment dans l'espace au cours de la polymérisation.

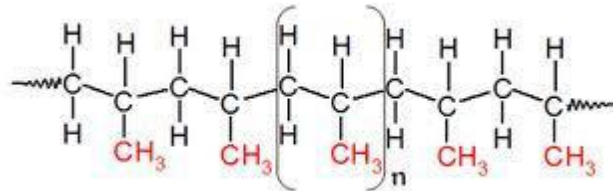


Figure 2.1 : Structure chimique du polypropylène [22].

### 2.2.1. Polymérisation du propylène

Le polypropylène est une polyoléfine résultant de la polymérisation en chaîne des monomères **propylènes**  $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3)]$  en présence de catalyseurs. Parmi les catalyseurs utilisés dans ce type de réaction on trouve les catalyseurs de Ziegler-Natta et les métallocènes. Ces derniers doivent conduire à certains résultats comme :

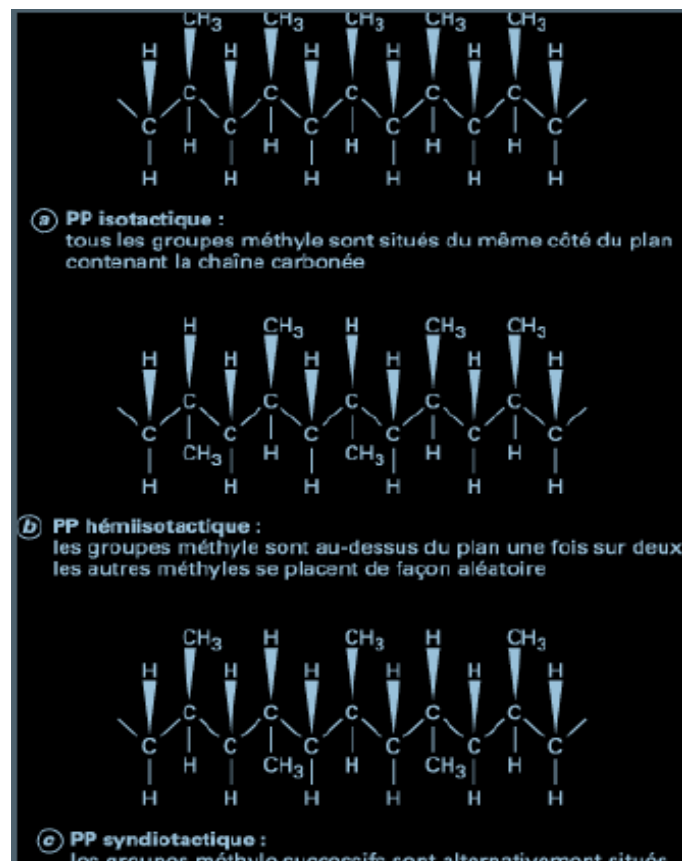
- Vitesse rapide de polymérisation ;
- Isotacticité élevée du produit ;
- Rendement élevé en polymère.

Il existe trois conformations possibles pour le polypropylène, celles-ci étant déterminées par la position du groupement  $\text{CH}_3$  le long de la chaîne principale :



## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

- Atactique : le polymère est dit atactique si les groupes sont répartis de façon aléatoire le long de la chaîne ;
- Isotactique : le polymère est dit isotactique si les groupes sont toujours du même côté du plan de la chaîne ;
- Syndiotactique: le polymère est dit syndiotactique si les groupes sont répartis alternativement de part et d'autre de la chaîne.



**Figure 2.2 :** Les différentes conformations possibles de polypropylène [23].

Avec les catalyseurs Ziegler Natta de dernière génération, on obtient une isotacticité supérieure à 98 % qui permet aux producteurs de s'affranchir des étapes de purification pour extraire le PP [23].

Sous le nom de polypropylène se cache en réalité tout un ensemble de matériaux (Tableau 2.1). On peut au moins distinguer les homopolymères, les copolymères et les compounds [24].

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

**Tableau 2.1** : différentes familles de polypropylène [24].

<b>Homopolymère</b>	<b>Copolymère</b>	<b>Compound</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>- Obtenu par polymérisation Ziegler Natta d'un seul monomère (propylène)</li><li>- Gazeux à température ambiante</li><li>- Très soluble dans l'acide acétique</li><li>- Insoluble dans l'eau</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Obtenu par copolymérisation de propylène et d'éthylène</li><li>- Représente 20% de la production de matériaux étiquetés PP</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Mélange de PP et d'additifs minéraux (les fibres de mica et les composés de talc ou le carbonate de calcium)</li><li>- Ou mélange de PP /élastomère</li><li>- La teneur de PP ne dépasse pas 40%</li></ul>

### 2.2.2. Procédés de polymérisation

Il existe trois sortes de procédés de polymérisation du propylène développés par l'industrie [25].

#### 2.2.2.1. Polymérisation en masse

Dans ce procédé, l'amorceur est dissous directement dans le monomère et la réaction conduit à un polymère lui aussi soluble dans le monomère. Cependant, au fur et à mesure que la polymérisation avance, la viscosité augmente, ce qui rend de plus en plus difficile l'homogénéisation du milieu et l'élimination de la chaleur dégagée par la réaction. Dans le cas des polymérisations radicalaires, une augmentation de la concentration en radicaux est observée, ce qui engendre des risques d'explosion. Aussi, en pratique les polymérisations sont stoppées avant que le taux de conversion maximal ne soit atteint [26].

#### 2.2.2.2. Polymérisation en suspension

Dans cette approche, le monomère est insoluble dans le milieu dispersant. Les gouttelettes ainsi formées mesurent généralement quelques centaines de micromètres et sont partiellement stabilisées grâce aux actions combinées d'une agitation soutenue et d'un tensioactif. Dans le cas des polymérisations radicalaires classiques, l'amorceur est généralement dissous dans le monomère et sa décomposition est activée par une élévation de température [27].

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

---

### 2.2.2.3. Polymérisation en phase gazeuse

Dans ce type de polymérisation, le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide [26].

### 2.2.3. Propriétés du polypropylène

#### 2.2.3.1. Caractéristiques principales [27]

- Faible densité ;
- Très grande dureté ;
- Très bonne résistance à hautes températures ;
- Grande résistance à la fissuration ;
- Faible absorption d'eau ;
- Grande résistance aux agents chimiques ;
- Thermoformable ;
- Inertie physiologique ;
- Excellente résistance à la pliure ;
- Ne vieillit pas ;
- 100% recyclable.

#### 2.2.3.2. Propriétés chimiques [27,23]

- Possède une très bonne stabilité chimique. A des températures inférieures à 60 °C, il est pratiquement insoluble ;
- Il est insoluble dans l'eau, même sous forme de film (emballage) ;
- Le polypropylène non traité est très sensible à l'oxydation. D'où la nécessité, de lui adjoindre des antioxydants et d'éviter d'utiliser tout catalyseur d'oxydation ;
- Le polypropylène est aussi sensible aux radiations UV qui peuvent accélérer sa dégradation, Celle-ci se manifeste par une altération de ses propriétés mécaniques.

#### 2.2.3.3. Propriétés physiques [25]

- Le polypropylène a une masse volumique d'environ  $904 \text{ Kg.m}^{-3}$ , de ce fait il présente le polymère industriel le plus léger ;
- Le polypropylène a une température de fusion d'environ  $165^\circ\text{C}$ , ce qui permet le remplissage à chaud des corps creux ;
- Le polypropylène est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité augmente avec la température. Elle est relativement forte aux solvants organiques mais très faible aux solutions aqueuses ;
- Le polypropylène est un polymère semi-cristallin. Dans le cas des copolymères statistiques, la présence d'éthylène perturbe la cristallisation, ce qui entraîne pour ces derniers une transparence plus élevée et une brillance améliorée.

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

---

### 2.2.3.4. Propriétés mécaniques [23,25]

- Le polypropylène est dur et semi-rigide. Sa dureté est supérieure à celle du polyéthylène ;
- La résistance aux chocs quant à elle est excellente. Elle dépend de la masse moléculaire moyenne, de la copolymérisation, de l'orientation des molécules. Les copolymères ont une résistance au choc supérieure à celle des homopolymères.

### 2.2.4. Les migrants potentiels dans le cas des pp

La composition chimique des barquettes alimentaires en polypropylène comporte de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de migrer vers la denrée alimentaire. Les candidats potentiels à la migration sont [28] :

- Les monomères, comonomères et catalyseurs utilisés dans la polymérisation. En effet ces derniers peuvent ne pas réagir en totalité et rester dans la matrice PP à l'état de traces ;
- Les additifs ajoutés pour améliorer les propriétés du polymère ou lui en donner d'autres, tels les plastifiants, stabilisants et antioxydants. Ces additifs ont un potentiel migratoire très grand, et peuvent générer des composés néoformés qui seront relargués dans l'aliment ;

Les produits de dégradation du polypropylène issus de réactions secondaires lors de sa mise en œuvre, et/ou de son vieillissement qui, modifie sa morphologie structurale jusqu'à la rupture de la chaîne polymérique et altère par la même occasion ses propriétés. Le vieillissement peut être accéléré si les conditions d'entreposage (température), d'entretien et d'utilisation lui sont favorables. Ces produits sont de nature chimique et peuvent présenter de grands risques sur la santé.

**Tableau 2.2** : Migrants potentiels des emballages alimentaires en PP [29].

Monomères/ Comonomères	Additifs	Produits de dégradation	
		Mise en œuvre (T=150-300)	Combustion
-propylène -propylène-éthylène	-Iragnox 1010 -Iraganox 1790 -Hostanox	-Aldéhydes, cétones, -Hydrocarbures aliphatiques insaturés, -Acides gras volatils	-Monoxyde de carbone, -Dioxyde de carbone -composés aliphatiques aromatiques

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

### 2.3. Polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate de sigle PET ou PETE, est parfois appelé (polytéréphtalate d'éthylène). Il s'agit d'un polymère thermoplastique, linéaire et semi cristallin de formule chimique  $(C_{10}H_8O_6)_n$  faisant partie de la famille des polyesters saturés. Le motif de répétition de masse molaire  $192 \text{ g.mol}^{-1}$ , est constitué d'un cycle benzénique associé de chaque côté à une fonction ester, dont l'une est reliée à un groupement éthyle.

Il peut être fabriqué à partir du pétrole brut ou encore synthétisé par différentes réactions [28].

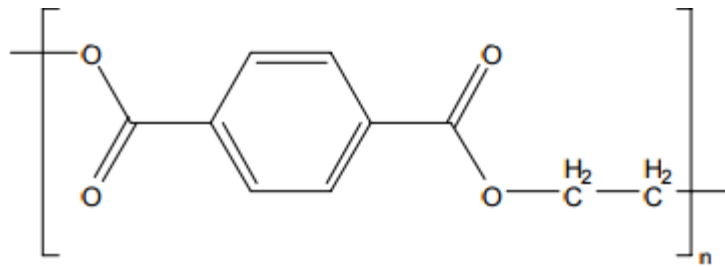


Figure 2.3 : formule chimique du polyéthylène téréphtalate.

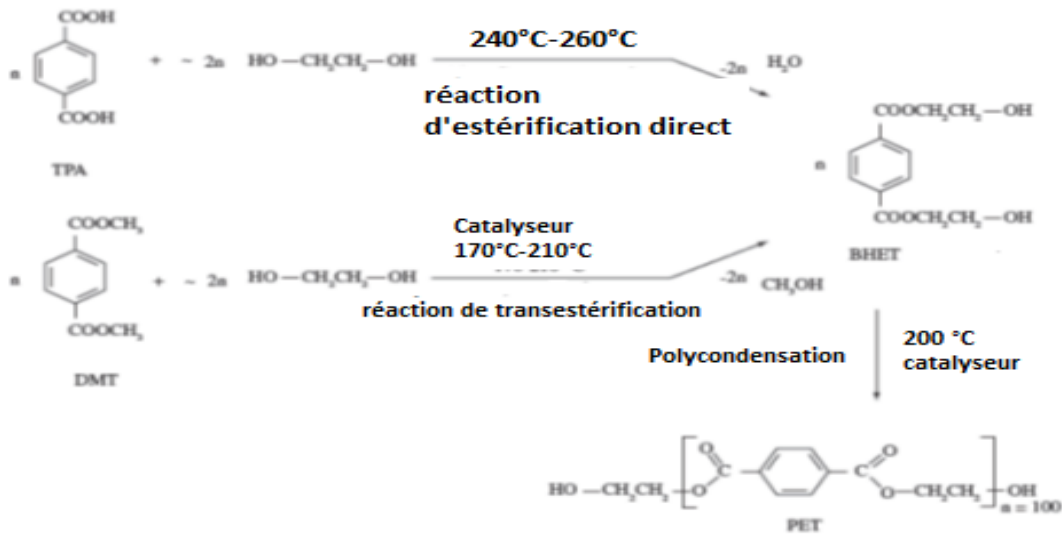
#### 2.3.1. Synthèse du PET

Il existe trois grandes voies de synthèse du PET [28] :

- Estérification de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique ;
- Polytransestérification du téréphtalate diméthyle par l'éthylène glycol ;
- Réaction entre l'acide téréphtalique et l'oxyde d'éthylène.

Les deux premiers procédés sont les plus utilisés dans l'industrie mais avec un avantage pour le deuxième car la purification du polymère est plus facile. La figure II.4 illustre les mécanismes réactionnels :

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate



**Figure 2.4** : Méthode de synthèse du PET [10].

Dans les deux procédés, la première étape est la formation du monomère bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BEHT) qui sert d'intermédiaire pour la fabrication du PET. La différence entre ces deux procédés réside dans la distinction des produits que donne chacune d'elles mais aussi des conditions de travail.

Dans la première réaction, l'eau est générée comme sous-produit et la séparation est aisée, celle-ci ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur car les groupements acide carboxylique de l'acide téréphtalique sont réactifs et catalytiques, elle est réalisée à haute température

( $240 - 260^\circ\text{C}$ ) et sous vide ( $0.3 - 0.5\text{ MPa}$ ) jusqu'à ce que le rapport  $[\text{EG}]/[\text{AT}]$  soit compris entre 1,3 et 1,5 [10,16].

Le deuxième procédé génère du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) qui est éliminé par distillation. Il a lieu entre  $160$  et  $180^\circ\text{C}$ , sous vide et nécessite l'addition d'un catalyseur de type métallique, seulement ce dernier est désactivé lorsque le rapport  $[\text{EG}]/[\text{DMT}]$  est compris entre 1,7 et 2 pour éviter l'augmentation de la vitesse de dégradation thermique du polymère [10,16].

La deuxième étape consiste en une polycondensation du BEHT produisant un excès d'éthylène glycol qui est éliminé sous vide. Cette réaction est réalisée à haute température variant de  $280$  à  $300^\circ\text{C}$ , sous vide ( $10 - 50\text{ Pa}$ ), et a lieu en présence de catalyseur organométallique, les catalyseurs à base d'antimoine (essentiellement le  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) sont les plus utilisés dans 90% de la production mondiale, du fait de leur faible coût et de la bonne qualité du PET synthétisé. D'autres catalyseurs existent à base de : germanium, aluminium, titane et zéolithes, mais beaucoup moins utilisés du fait de leur prix élevé et de la qualité du PET synthétisé qui est moins bonne dans ces cas [10].

Durant la synthèse on ajoute des adjuvants pour améliorer les propriétés physico-chimiques et l'aspect extérieur du polymère tels que [6] :

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

---

- La résistance à l'oxydation ;
- La résistance à la dégradation UV ;
- Les propriétés mécaniques (rigidité, souplesse) ;
- La Coloration du polymère.

### 2.3.2. Propriétés du PET

#### 2.3.2.1. Propriétés physiques et thermiques

Depuis le début des années 80, le PET a progressivement remplacé d'autres matériaux (le polychlorure de vinyle et le verre) utilisés comme emballage dans l'industrie alimentaire. L'utilisation de ce polymère a été privilégiée compte tenu de ses propriétés physiques, mécaniques et chimiques comme la transparence, la légèreté, l'étanchéité au gaz, protection contre l'oxygène et une résistance élevée aux chocs... ect.

Le polyéthylène téréphtalate est un solide blanc inodore ayant [28]:

- Un poids moléculaire  $M = 20.000 - 40.000 \text{ g/mol}$  ;
- Une densité variant de  $1,38 \text{ à } 1,40 \text{ g/cm}^3$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ );
- Un point de fusion  $255 \text{ }^\circ\text{C} - 265 \text{ }^\circ\text{C}$ , et un point de ramollissement  $245 \text{ }^\circ\text{C} - 248 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Il possède, par rapport à nombre de polymères une bonne tenue thermique ( $< 150^\circ\text{C}$ ) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes).

#### 2.3.2.2. Propriétés chimiques

Le polyéthylène téréphtalate est insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques et est relativement résistant à des solutions diluées d'acide (70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5%  $\text{HCl}$ , 30%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), aux solutions froides alcalines et aux agents de blanchiment (le sodium, l'hypochlorite ou le peroxyde d'hydrogène). Par ailleurs, il s'hydrolyse sous l'action des solutions alcalines à des températures supérieures à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , même sous l'action de l'eau [33].

Compte tenu de la structure du polymère, celle-ci influe sur les propriétés du PET. Nous donnons, en qualité d'exemple, les propriétés générales du PET amorphe et du PET semi-cristallin.

Le tableau 2.3 montre que le PET semi-cristallin est plus résistant mais aussi plus fragile contrairement au PET amorphe compte tenu de leurs propriétés thermiques et mécaniques [30]. Ce matériau est plus rigide à basse température et devient de plus en plus caoutchouteux à des températures supérieures à la température vitreuse  $T_g$  qui représente la variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. Il présente une température de cristallisation  $T_c = 145^\circ\text{C}$  permettant un réarrangement de la structure la conduisant vers un état d'équilibre.

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

**Tableau 2.3** : Principales caractéristiques des polyéthylènes téréphtalates [31].

Propriétés		PET amorphe	PET semi cristallin
Physiques	Masse Volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1,30-1,34	1,39 - 1,47
	Absorption d'eau (24H, 23 °C en %)	21,9	21,9
Thermiques	Température de fusion (°C)	/	255
	Température maximal d'exploitation (°C)	115	/
	Température minimal d'exploitation (°C)	-40	/
Mécaniques	Contrainte seuil (MPa)	56-80	60 – 75
	Allongement au seuil (%)	3-300	70 – 90
	Module de traction (GPa)	2-2,2	2,5 – 3
Résistance Chimique	Acides dilués /Acides concentrés	++ / -	/
	Alcalins	--	/
	Alcools	++	/
	Graisses-Huiles	++	/
	Halogènes	++	/
	Hydrocarbures aromatiques	++	/
		++ très bonnes	- passables / -- mauvaises

### 2.3.3. Les migrants potentiels dans le cas des PET

La composition chimique des bouteilles en PET comporte de nombreux composés organiques et inorganiques susceptibles de diffuser vers l'aliment. Les candidats potentiels à la migration (tableau 2.4) sont les suivants [10,16]:

- Des monomères et comonomères, principaux réactifs pour la polymérisation du PET et qui peuvent se trouver en quantités significatives dans la matrice PET, après polymérisation ;
- Des catalyseurs à base d'antimoine Sb, présents à l'état de traces dans la matrice PET ;
- Des sous-produits issus des réactions secondaires lors de la fabrication des bouteilles ;
- Des produits indésirables issus de la dégradation du PET pouvant avoir lieu dans diverses conditions (forte exposition aux rayonnements UV, traitement thermique prolongé lors du recyclage, etc.) ;
- Des additifs incorporés dans le polymère pour ajuster ses caractéristiques. Ces derniers ont un potentiel migratoire très grand, car non liés chimiquement à la chaîne polymérique, ils génèrent des composés néoformés qui seront relargués dans l'aliment ;
- Des impuretés présentes dans les additifs, et d'autres après recyclage ;
- Des substances étrangères, ne faisant pas partie des listes positives, qui sont introduites involontairement durant la fabrication des matières plastiques.



## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

**Tableau 2. 4 :** Migrants potentiels des bouteilles en PET [10,32].

Monomères/ Comonomères	Additifs	Catalyseurs	Produits de dégradation
-Acide téréphtalique- Éthylène glycol	-Iragnox 1010	-Trioxyde d'antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-Diéthylène glycol
-Téréphtalate de diméthyle- Éthylène glycol	-Irganox 1790		-Acéaldéhyde -Formaldéhyde -Oligomères cycliques

### 2.4. Corps gras

#### 2.4.1. Définition

Les corps gras sont des aliments dont le pourcentage en lipides est très élevé. Ils comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animales, les beurres et les margarines ; les premières sont composées uniquement de triglycérides et quelques constituants mineurs, tandis que les beurres et les margarines sont des émulsions d'une phase aqueuse dans une phase grasse douées de propriétés plastiques [33,34]. La distinction entre huile et graisse repose sur le point de fusion. Les huiles sont fluides à la température de 15°C tandis que les graisses sont solides ou concrètes à la même température [35].

#### 2.4.2. L'huile d'olive

##### 2.4.2.1. Définition

L'huile d'olive est la matière grasse extraite du fruit de l'olivier à l'exclusion des huiles obtenues par solvant ou par des procédés de réestérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature.

L'huile d'olive est un corps gras parfaitement réglementé tant pour sa définition que pour sa composition, il occupe une place importante dans la consommation en huiles végétales à l'échelle mondiale.

Les principales variétés de consommation sont :

- **L'huile d'olive vierge :** C'est l'huile obtenue du fruit de l'olivier uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions, thermiques notamment, qui n'entraînent pas d'altération de l'huile, et n'ayant subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration [36].

Elles font l'objet du classement et des dénominations ci-après :

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

---

- **Huile d'olive vierge extra** : huile d'olive vierge dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0,8 gramme pour 100 grammes.
  - **Huile d'olive vierge** : huile d'olive dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 2 grammes pour 100 grammes.
  - **Huile d'olive vierge courante** : huile d'olive dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 3,3 grammes pour 100 grammes.
  - **Huile d'olive vierge lampante** (non propre à la consommation en l'état) : huile d'olive dont l'acidité libre exprimée en acide oléique est supérieure à 3,3 grammes pour 100 grammes.
- **Huile d'olive raffinée** : huile d'olive obtenue par le raffinage d'huiles d'olive vierges. Son acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 0,3 gramme pour 100 grammes.
  - **L'huile d'olive** : huile obtenue à partir d'un coupage d'huile d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge propre à la consommation en état, son acidité libre exprimée en acide oléique est au maximum de 1 gramme pour 100 grammes.
  - **L'huile de grignons d'olive** : C'est l'huile obtenue par traitement aux solvants des grignons d'olive à l'exclusion des huiles obtenues par des procédés de réestérification et de tout mélange avec d'autres huiles.

### 2.4.2.2. Composition chimique et caractéristiques

- **Composition**

L'huile d'olive est essentiellement constituée d'acide oléique monoinsaturé, un faible pourcentage d'acides gras saturés et un pourcentage acceptable d'acides gras polyinsaturés [37].

Les limites de variabilité de la teneur des principaux acides gras de l'huile d'olive exprimée en % des acides gras totaux sont dans le tableau 2.4 :

## Chapitre 2: Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène téréphtalate

---

**Tableau 2. 5:** Teneur en acides gras de l'huile d'olive en pourcentage par rapport aux acides gras totaux [37].

Acide gras	Pourcentage
Acide myristique	$\leq 0,05$
Acide palmitique	7,5 – 20,0
Acide heptadécanoïque	$\leq 0,3$
Acide heptadécénoïque	$\leq 0,3$
Acide stéarique	0,5 – 5,0
Acide oléique	55,0 – 83,0
Acide linoléique	3,5 – 21,0
Acide linoléique	$\leq 1,0$
Acide arachidique	$\leq 0,6$
Acide eïcosénoïque	$\leq 0,4$
Acide lignocérique	$\leq 0,2$
Acide palmitoléique	0,3 – 3,5

- **Caractéristiques de l'huile d'olive [38]**

- Point d'auto-ignition : 343°C ;
- Point d'ébullition : 300 °C ;
- Point d'éclair : 225 °C ;
- Point de fumée : 210 °C contre 180 °C pour la température normale de friture ;
- Point de trouble : entre 5 et 10 °C ;
- Point de fusion : -6 °C ;
- Densité : 0,92 (1 litre d'huile d'olive pèse env. 920 g) ;
- Viscosité (à 20 °C) : 84 CP ;
- Indice de réfraction : 1.4677-1.4705 ;
- Indice de saponification : 184 -196 ;
- Apport calorique : 9 calories par gramme.

# **Chapitre 3 : Aperçu sur le traitement des polymères par plasma**

### 3.1. Introduction

Les techniques de modification de surface qui peuvent transformer un polymère à bas coût en produits à forte valeur ajoutée pour des applications de haute technologie sont devenues une part importante de l'industrie du plastique. Afin d'obtenir de nouvelles propriétés plusieurs méthodes ont été développées qui sont généralement choisies en fonction du type de polymère et des données géométriques des pièces à traiter. On compte parmi ces techniques le greffage de groupes, l'irradiation ionique, le dépôt de film mince et également les traitements par plasma qui constituent une nouvelle perspective [39].

Les techniques de modifications de surface par plasma peuvent être appliquées pour différents objectifs :

- Réduire la diffusion des molécules vers l'intérieur et l'extérieur du substrat ;
- Créer des fonctions chimiques spécifiques à la surface pour favoriser les interactions à l'interface ;
- Améliorer la biocompatibilité du polymère sans altérer ses propriétés mécaniques et physiques ;
- Augmenter ou diminuer l'hydrophilie ou la lipophilie ;
- Induire une réticulation de surface ;
- Modifier la morphologie de la surface: augmenter ou diminuer la rugosité de la surface ;
- Nettoyer la surface de contaminants ;
- Eliminer la structure extrême de surface peu adhérente ;
- Augmenter l'énergie de surface.

### 3.2. Définition du plasma

Le physicien américain Langmuir est le premier qui a introduit le terme "plasma" à la physique en 1928 pour définir un gaz ionisé [40]. Un plasma (Figure III.1) est un gaz partiellement ou totalement ionisé, globalement neutre. C'est un état de la matière haut en énergie considéré comme le quatrième état de la matière. Il se compose ainsi d'électrons, d'ions, de radicaux libres et de particules neutres (atomes, molécules). Pour le créer, il suffit d'appliquer à un gaz une énergie suffisante (champ électrique) pour réorganiser la structure électronique des espèces (atomes, molécules...) menant à la production d'espèces excitées et d'ions.

Les particules excitées peuvent revenir à leur état initial par photoémission. C'est ce qui explique en partie la lumière émise par un plasma [41].

L'énergie nécessaire à la formation d'un plasma peut avoir différentes sources. On trouve des plasmas dans la nature, par exemple sur le soleil aussi bien que dans les éclairs et les flammes mais aussi dans des phénomènes atmosphériques tels que les "aurores boréales".

La figure 3.1 illustre la différence entre un plasma et un gaz neutre

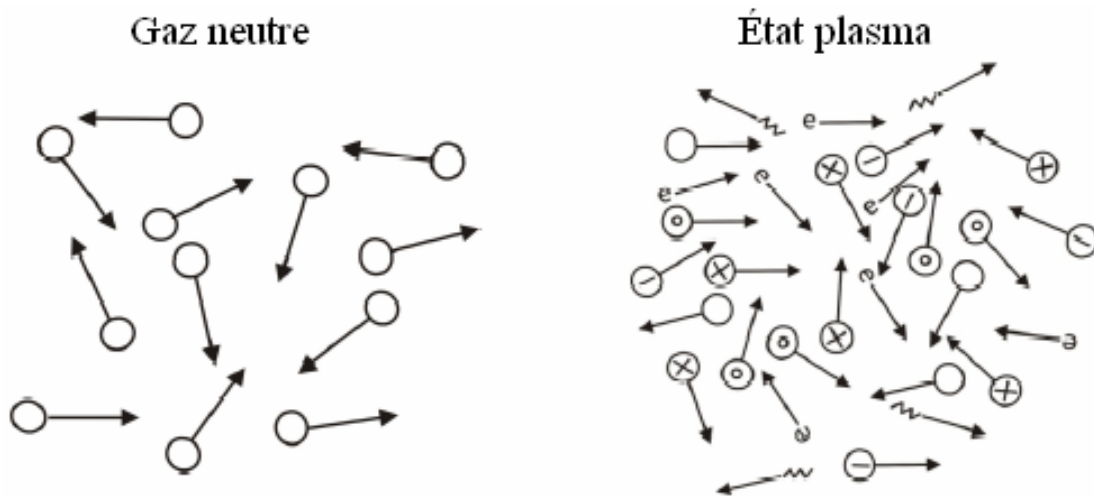


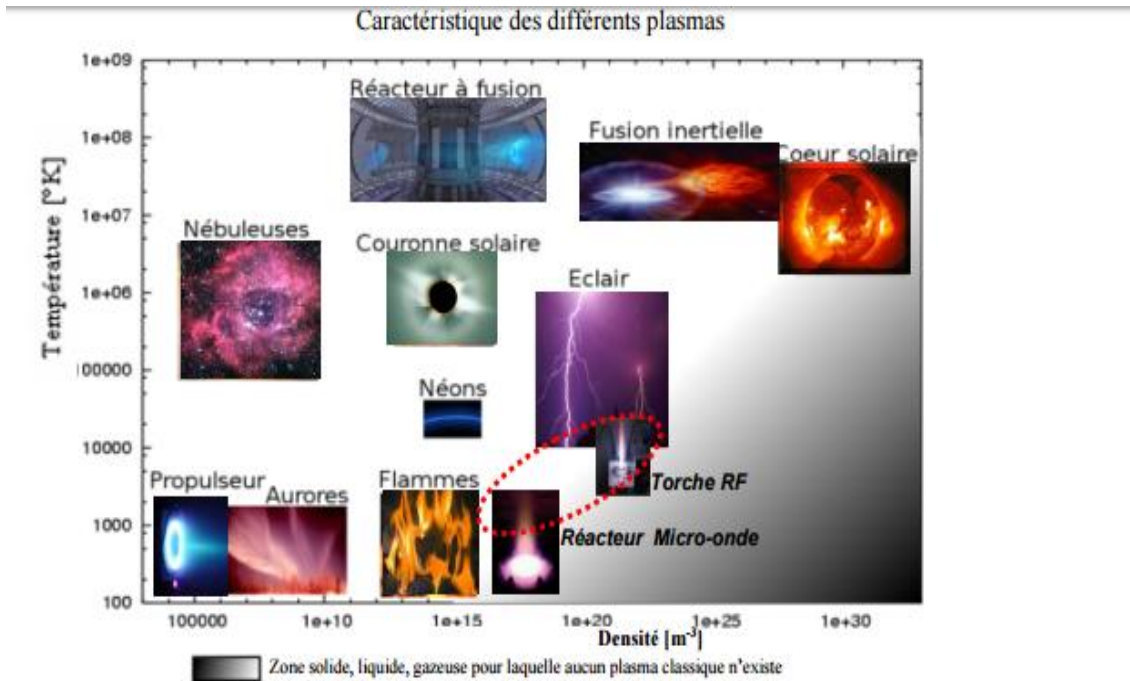
Figure 3.1 : Schéma de la différence entre plasma et gaz neutre [42].

### 3.3. Classification des plasmas

Il existe trois types de plasma qui se différencient par leurs propriétés thermodynamiques [43] :

- **Les Plasmas chauds (soleil, étoiles):** Dans ce cas le gaz est complètement ionisé en équilibre thermodynamique total, la température électronique est très élevée (quelques millions de K).
- **Les plasmas thermiques:** Le plasma est en équilibre thermodynamique ce qui implique que toutes les espèces dans le plasma (électrons, ions, espèces neutres et excitées) sont à la même température, autrement dit l'énergie cinétique est bien répartie entre toutes ces particules [44].
- **Les plasmas froids:** Dans ce cas, le gaz est faiblement ionisé. Il est majoritairement constitué de molécules et d'atomes (neutres) avec une faible fraction d'ions et d'électrons. La température moyenne du gaz reste voisine de la température ambiante, les électrons atteignent de hautes températures (10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> K). Cependant, les autres particules (ions, radicaux, fragments de molécules, neutres stables) entrent en collision avec d'autres espèces et échangent alors leur énergie. Ces plasmas sont hors équilibre thermodynamique.

La figure 3.2, représente une classification des différentes variétés de plasmas selon le type et la quantité d'énergie transférée au plasma.



**Figure 3.2:** Classification des plasmas (température de particule en fonction de la densité volumique) [2].

Il est évident que les plasmas chauds et thermiques ne peuvent pas être utilisés pour la modification de surface des polymères car ils les détruisent. C'est pourquoi dans la suite du mémoire il ne sera fait référence qu'au plasma dit « froid ».

Dans le domaine des traitements de surface par plasma, on distingue les plasmas à pression atmosphérique et les plasmas à basse pression.

- **Plasmas à pression atmosphérique**

Ces types de plasma sont généralement des décharges couronnes ou décharges à barrières diélectriques. Ils se développent industriellement car ils permettent de s'affranchir de l'utilisation de pompes à vide qui sont souvent coûteuses et encombrantes dans des chaînes industrielles.

- **Décharges couronnes:** Ce type de plasma est très utilisé depuis plusieurs années pour le traitement des films plastiques. Une décharge couronnes se produit lorsqu'un courant continu se crée entre deux électrodes, portées à un haut potentiel, par l'ionisation locale d'un gaz. Il y a alors un champ électrique non homogène qui se crée sur un petit volume. Cependant, travailler à pression atmosphérique engendre des instabilités de charges. De plus, les densités de courant élevées provoquent l'élévation de température du gaz ce qui peut localement dégrader la surface.
- **Décharge à barrières diélectrique:** Elle permet de s'affranchir des désavantages des décharges couronnes. C'est un plasma froid hors équilibre généré à la pression atmosphérique entre deux électrodes, l'une étant portée à haut potentiel et l'autre

## Chapitre 3: Aperçu sur le traitement des polymères par plasma

reliée à la masse. Pour éviter l'instabilité des charges et l'augmentation locale de la température, un courant alternatif est appliqué [45].

Ces types de plasma sont industriellement utilisés pour augmenter l'adhésion de certains matériaux polymère comme les polyoléfines par introduction de groupements polaires [46, 47].

Cependant, comme la modification de surface ne se fait pas sous vide, des contaminations et des variations locales de température peuvent avoir des conséquences importantes sur le traitement [48]. De plus, il a été montré que les groupements polaires introduits par plasma atmosphérique sur des polyoléfines sont très instables et les matériaux doivent être utilisés rapidement après traitement [49].

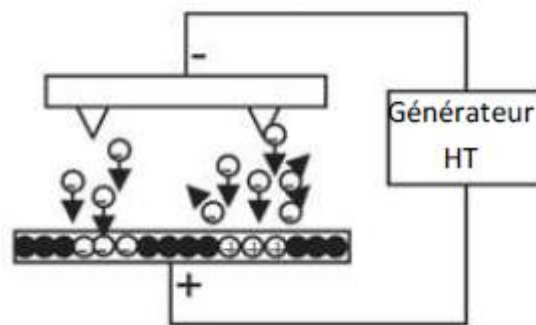


Figure 3.3: décharge couronne [2].

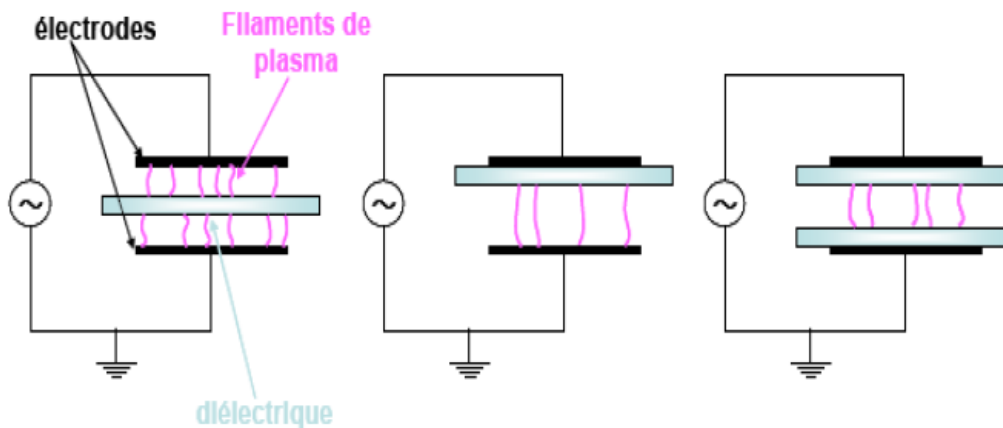


Figure 3.4 : types de configuration de décharge à barrière diélectrique [50].

- **Plasmas sous vide**

Ces plasmas se font en réacteur fermé et sous vide (de  $10^{-3}$  à 1000 Pa). L'équipement comprend un bloc de pompage, une enceinte étanche (en verre ou en alliage métallique) et une source d'excitation. Les plus courantes sont les sources d'onde électromagnétique RF et MO.



## Chapitre 3: Aperçu sur le traitement des polymères par plasma

### 3.4. Applications des plasmas

Les utilisations des plasmas hors-équilibre (plasma froid) se sont développées dans plusieurs secteurs d'activités, le tableau résume ces derniers.

**Tableau 3.1** : secteurs d'activités des plasmas [51].

Domaines d'activités	Applications
Micronanofabrication	-Microélectronique  -Micro-nanotechnologie
Energie	-Cellules photovoltaïques ;  -Piles à combustible, micro batteries.
Environnement	-Traitement des effluents (COV, gaz à effet de serre) ;  - Analyse chimique ;  -Eclairage à basse consommation ;  -destruction des bactéries ;  - neutralisation des odeurs ;  -Traitement des eaux ;  -vitrification et traitement de déchets (REFIOM...) ;  -détection d'impureté ;  -le remplacement de matériaux toxiques où indésirables.
Bio-ingénierie	-Stérilisation plasma (instruments médicaux , emballages) ;  -Implants chirurgicaux.

### 3.5. Plasma basse pression

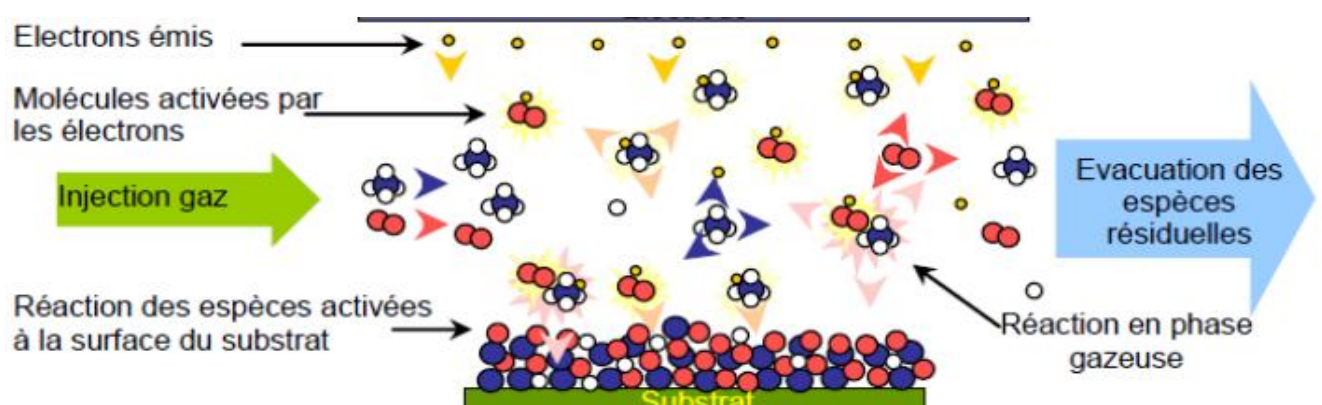
Le plasma à basse pression est produit dans une enceinte confinée placée sous vide au sein de laquelle un gaz est introduit puis soumis à une décharge électrique contrôlée. Cette décharge peut s'obtenir entre deux électrodes (décharge capacitive) où, est générée par des radiations incidentes de champs électriques continu ou alternatif (radio fréquence (RF) ou micro-ondes (MO)).

Dans ce type de plasma, les particules énergétiques (électrons, ions, métastables, radicaux et les photons (UV essentiellement) interagissent avec la surface des polymère et entre eux générant ainsi des réactions en chaîne relevant le plus souvent de la chimie radicalaire [52].

On peut distinguer deux types de plasma froid en fonction des gaz : ceux de gaz réactifs ( $O_2$ , air, eau,  $CO_2$ ,...), ou de gaz inertes (Ar, He...). Les premiers sont utilisés pour modifier la composition chimique de la surface par l'incorporation ou le greffage directe de fonctionnalités voulues sur la surface du matériau. Par exemple; la nitruration du polyéthylène et du polyimide par des plasmas nitrurés pour faciliter l'impression ou promouvoir la biocompatibilité [53]. Les seconds, les plasmas de gaz inertes, ont des effets essentiellement structuraux : dégradation par scissions multiples, ou réticulation par réarrangements internes des chaînes polymères activées [54].

Dans un plasma froid, ce sont essentiellement les électrons qui accumulent l'énergie transmise par le champ. Ces derniers ne sont pas en équilibre thermodynamique avec les ions et les neutres et peuvent atteindre des énergies cinétiques très élevées. Néanmoins, leur énergie électronique dépasse rarement les 25 eV, leur distribution en énergie étant généralement centrée sur quelques eV [55].

Le processus réactionnel est décrit dans le schéma 3.5 :



**Figure 3.5:** Processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid [56].

## Chapitre 3: Aperçu sur le traitement des polymères par plasma

La modification d'une surface se fait de la façon suivante : les électrons émis par le champ électromagnétique entrent en collision avec les molécules de gaz et peuvent transférer leur énergie. Il se produit alors une ionisation ou une dissociation avec création de radicaux. Ces espèces excitées vont diffuser dans l'enceinte du réacteur et à la surface du substrat. A ce stade, plusieurs types de réactions peuvent intervenir à la surface : implantation, transfert d'énergie, création de liaisons ou destruction de liaisons [57].

Il existe deux types de plasma froid basse pression :

- **Le Plasma de décharge:** Dans ce cas le substrat est placé dans le plasma, c'est-à-dire au cœur même de la décharge. Il est donc soumis au bombardement des ions, des électrons, des radicaux libres et des radiations UV de la phase plasma (Figure 3.2). Ce bombardement provoque l'arrachement de la matière du substrat et le départ de produits volatils qui vont changer la composition chimique du plasma.
- **Le Plasma post-décharge :** Cette fois les espèces réactives, à longue durée de vie, sont créées dans la décharge et sont transportées par le flux dans la post-décharge où se trouve le substrat. La séparation dans ce procédé des zones de décharge et de dépôt permet un meilleur contrôle des propriétés de dépôt [58]. La zone de post-décharge n'est à priori pas exempte d'électrons et de photons UV, mais reste riche en atomes, radicaux libres et molécules dans différents états d'excitation à longue durée de vie.

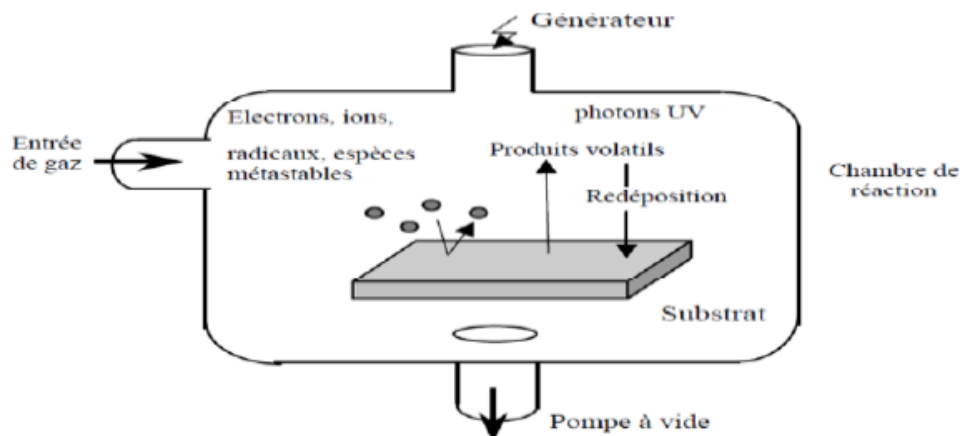


Figure 3.6 : Représentation schématique de l'interaction plasma-polymère [58].

### 3.6. Effets du traitement plasma

La modification d'une surface polymère par un plasma froid se traduit par différentes réactions induites par le bombardement de la surface par les espèces énergétiques créées au sein du plasma. Dans ce type de plasma, quatre effets majeurs sur la surface sont généralement observés. Chacun de ces effets est présent dans un procédé plasma mais l'un peut être favorisé par rapport aux autres en fonction des paramètres expérimentaux (substrat, gaz, design du réacteur, puissance, temps du traitement, etc.). Les quatre effets majeurs sont :

## Chapitre 3: Aperçu sur le traitement des polymères par plasma

---

- **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 où de l'eau, en quantités industrielles, qui contiennent moins de 10 ppm de produits non volatils, ce qui entraîne qu'une surface nettoyée avec des liquides reste contaminée [59].
- **Le décapage où l'ablation de couches superficielles de la surface** : Le concept d'ablation traduit une érosion progressive du matériau, s'effectuant couche à couche. Ce phénomène peut avoir lieu aussi bien avec une radiation IR que UV mais ses caractéristique sont cependant étroitement liées à la nature de la radiation utilisée. L'ablation légère par ce type de plasma permet également d'enlever les couches de faible cohésion cela permet d'améliorer l'adhésion de substrats polymères traités par plasma [55]. Elle peut créer une forte rugosité de la surface et se distingue du nettoyage par la quantité de matériau enlevé.
- **La réticulation ou l'embranchement** : La réticulation a été le premier effet reconnu d'un traitement plasma. Comme le suggéré par le nom de l'acronyme CASING (Crosslinking via Activates Species of Inert Gases) apparait sur les surfaces de polymères exposés à des plasmas de gaz nobles (ex : He ou Ar).

Les espèces actives (métastables de grande durée de vie) de ces gaz, entraînent la création en surface du matériau de radicaux libres et d'instaurations, qui conduisent à la formation de pontages carbonés entre les chaînes polymères par des réactions en chaînes. Ces gaz nobles sont efficaces pour créer des radicaux libres mais ne rajoutent aucune nouvelle fonctionnalité chimique à partir de la phase gaz.

Les réticulations en surface sont souvent utilisées pour améliorer les performances des polymères. En effet, ces phénomènes peuvent augmenter la résistance à la chaleur. De plus, ils permettent de réduire la diffusion des molécules vers l'intérieur et l'extérieur des polymères en formant un réseau tridimensionnel qui jouera le rôle d'une barrière.

Pour obtenir de la réticulation en surface du polymère, il est nécessaire d'utiliser des gaz inertes. Or, des résultats dans la littérature démontrent cet effet pour d'autres gaz réactifs, comme l'oxygène par exemple [60,61].

- **La modification chimique** : L'effet le plus souvent reporté d'un traitement plasma sur un polymère dans la littérature est la modification de la composition chimique de la surface par l'introduction de nouvelles fonctionnalités chimiques venant de l'atmosphère gazeuse du plasma. La fonctionnalisation de surface consiste à attacher des groupes chimiques fonctionnels spécifiques de façon covalente sur une surface pour obtenir un matériau ayant des propriétés de surface fabriquées sur mesure tout en conservant les propriétés de volume [48]. On se sert généralement de plasmas réactifs d'oxygène où contenant des espèces azotées ( $N_2$ ,  $N_2-H_2$ ,  $NH_3$ ) pour greffer des fonctions polaires qui permettent d'améliorer de façon impressionnante l'adhésion, la mouillabilité, la biocompatibilité, etc [62].

### 3.7. Les avantages et les inconvénients du procédé plasma

Un traitement par plasma présente de nombreux avantages lors de la modification de surface de matériaux plastiques entre autres :

- La modification se fait sur quelques couches moléculaires et ne change pas les propriétés intrinsèques du matériau car le plasma affecte seulement l'extrême surface du polymère. En effet, la profondeur affectée par les photons peut aller jusque plusieurs dizaines de nanomètres tandis que la limite pour les autres particules se situe en dessous de 10 nm ;
- Le traitement est rapide, continu et peut se faire sur des objets de géométrie plus ou moins complexe ;
- Les propriétés de surfaces dépendent des paramètres de la décharge tels que la puissance injectée, le temps du traitement, la composition et la pression du gaz facilement ajustable par l'opérateur [63];
- Il est possible de choisir le type de fonctions à incorporer sur le matériau en utilisant le gaz approprié. Par exemple, pour introduire des fonctions amine sur une surface, des gaz tels que l'azote, des mélanges azote/hydrogène ou l'ammoniac seront préférentiellement choisis [3] ;
- C'est une technique qui ne génère pas de déchet ou d'effluent car aucun solvant n'est utilisé. De plus, contrairement à un traitement chimique, il n'y a pas de solvant résiduel sur la surface et le matériau ne gonfle pas ;
- Il s'agit d'une technologie ayant une bonne reproductibilité ;
- Enfin, la modification est uniforme sur toute la surface.

Parmi les inconvénients on peut citer :

- La difficulté de contrôler précisément la quantité et le type de fonctions créées sur une surface. En effet, après un traitement à l'argon par exemple, des radicaux sont formés en surface et lors du contact avec l'air, ils réagissent avec l'oxygène pour créer aléatoirement des fonctions peroxyde, hydroperoxyde, alcool [2] ;
- La difficulté de contrôler la structure chimique qui est dépendante des conditions extérieures telles que l'humidité ou encore la température dont le réglage fin apparait difficile ;
- Le traitement est toutefois caractérisé par des coûts d'utilisations importants ;
- Passer d'un appareil de laboratoire à un réacteur de dimension industrielle pose difficultés.

# **Chapitre 4 :** **techniques d'analyses** **utilisées**

### 4.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des techniques d'analyses physiques utilisées afin de déterminer les principaux migrants.

### 4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissement de diverses origines [64,65].

#### 4.2.1. Principe

Lorsque la longueur d'onde apportée par un faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité de lumière réfléchi ou transmise diminuera. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Or il existe deux types de vibrations [66]:

- Vibration d'élongation : correspond à l'étirement de la liaison A-B ;
- Vibration de déformation (flexion): correspond à la variation d'un angle de valence.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [66].

#### 4.2.2. Appareillage

- **La source**

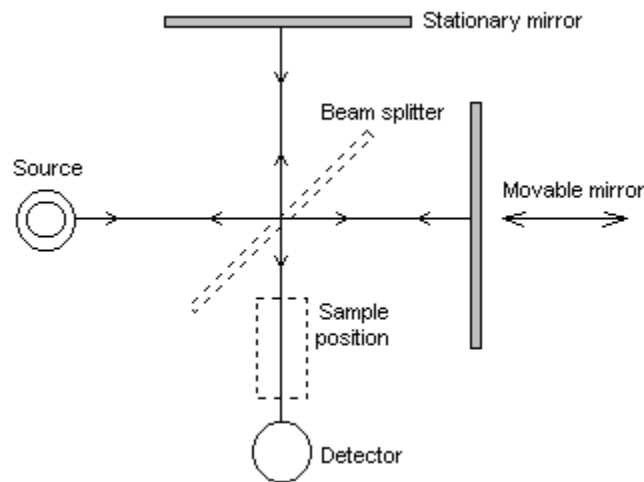
Elle est constituée par un Globar (baquette de carbure de silicium chauffé vers  $1300^{\circ}\text{C}$ , énergie maximale vers  $5300\text{cm}^{-1}$ ), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à  $1900^{\circ}\text{C}$ , énergie maximale vers  $7100\text{cm}^{-1}$ ) [67].

- **Détecteur**

Les plus utilisés sont les détecteurs thermiques.

- **Interféromètre**

Cet instrument (Figure 4.1) permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de Michelson utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe. Ces deux faisceaux se recombinent sur la séparatrice et sont réfléchis sur le détecteur. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [68, 69,70].



**Figure 4.1** : Interféromètre de Michelson [71].

### 4.3. Microscopie électronique à balayage

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 [72].

#### 4.3.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces, basées sur le principe des interactions électrons-matières, 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 détecteur 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 :



- Cristallographique : 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 une à pression de 2 MPa au lieu de  $10^{-4}$  dans les conditions normales [73].

### 4.3.2. Appareillage

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants (Figure 4.2) [74] :

- Une colonne électronique, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (« condenseurs »), un certain nombre de bobines électriques ;
- d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique du faisceau ;
- Une chambre « objet », où est introduit l'échantillon (soit directement soit par l'intermédiaire d'un sas) ;
- Un ensemble de détecteurs qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible ;
- Un système de visualisation des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon ;
- Un ensemble de pilotage et de contrôle informatique, généralement de type compatible PC, l'imagerie étant numérique.

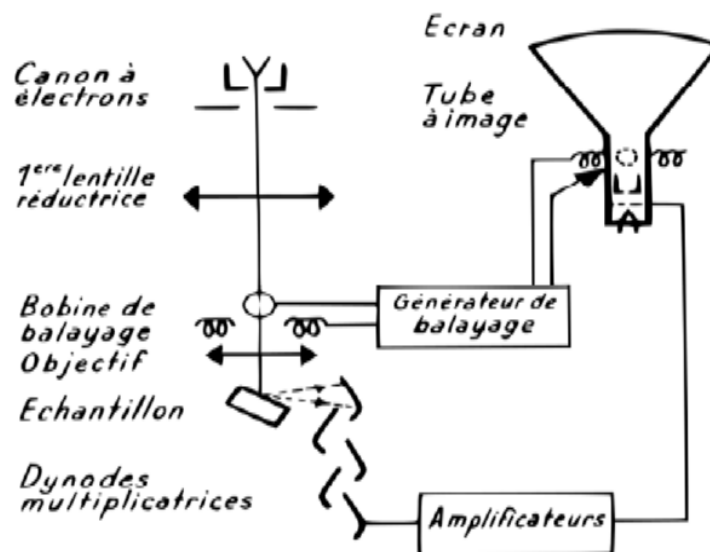


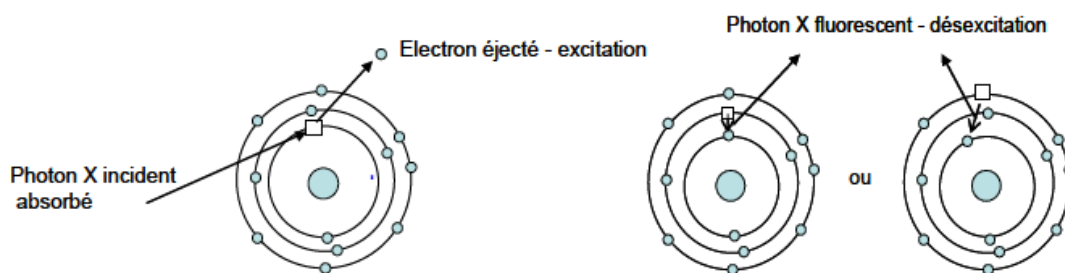
Figure 4.2 : Schéma de base d'un appareil de MEB [50].

### 4.4. Spectrométrie par fluorescence X

#### 4.4.1. Principe

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Le principe de l'analyse consiste au bombardement d'un échantillon par un rayonnement X, issu d'une source radioactive ou d'un générateur de rayons X, l'ionisation par effet photoélectrique conduit à l'émission de rayons X, qui lui sont propres. Les spectres des raies X observés sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Les aires de ces raies X permettent de déterminer leur teneur [75]. Les spectres de rayons X enregistrés sont traités par un programme de déconvolution AXIL (Analysis of X-Ray Spectre by Itérative Least-Squares Fitting). Ce programme est basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires en utilisant l'algorithme de Marquardt [76].

Lorsqu'un atome d'un élément reçoit un rayonnement X, il est alors dans un état excité, suite au déplacement d'un électron vers un niveau d'énergie supérieur. Si l'énergie transférée à l'électron est supérieure au potentiel d'ionisation de l'élément, il est éjecté. L'atome dans un état excité va ensuite retrouver son état stable en revenant à sa configuration électronique initiale. Un électron d'une couche supérieure va descendre pour combler la place laissée vide par l'électron éjecté en émettant des radiations électromagnétiques d'une énergie équivalente à la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition [77,78]. Ces rayonnements sont appelés rayons X et leur énergie est  $E_X = E_i - E_f$ , où  $E_i$  et  $E_f$  sont respectivement les niveaux d'énergies initiale et finale de la transition.



**Figure 4.3:** Phénomènes d'excitation et de désexcitation de l'atome [79].

Les différentes transitions électroniques qui peuvent se produire se font des niveaux les plus hauts en énergie vers les niveaux les plus bas. Une lacune créée peut engendrer plusieurs transitions caractéristiques, ce qui définit le spectre d'émission de rayons X. A chaque transition permise correspond une probabilité de transition.

- **Analyse qualitative**

Les énergies des raies sont données par la loi de Moseley qui exprime la proportionnalité entre l'énergie du rayon X émis par l'élément et le carré de son numéro atomique, selon la relation suivante [76]:

$$h\nu = Rhc (Z - \sigma)^2 \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right]$$

Avec

$\sigma$ : constante d'écran

c: vitesse de la lumière

R: constante de Rydberg

Z: numéro atomique

n, p: nombres quantiques correspondants au niveau d'énergie initial et final

- **Analyse quantitative**

Les concentrations des éléments détectés sont déterminées à partir des aires des raies X correspondantes [76].

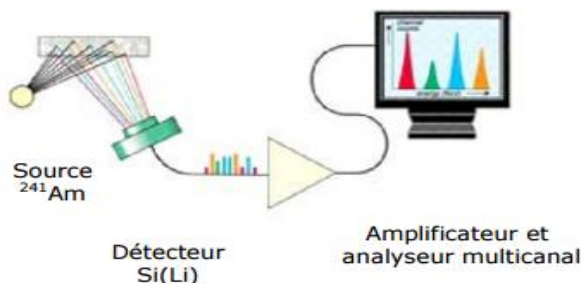
### 4.3.2. Appareillage

La technique d'analyse par fluorescence X (Figure 4.3) comprend trois parties principales [79].

- une source d'excitation, en général on utilise comme moyens d'excitation [78] :
  - ✓ des éléments radioactifs, en utilisant le rayonnement gamma émis par leur décroissance pour exciter la cible ;
  - ✓ les tubes à rayons X dont l'émission de l'anticathode lors du bombardement électronique est utilisée pour exciter la cible ;

Il existe cependant d'autres modes d'excitation comme le rayonnement synchrotron ou l'émission X induite par protons. Cependant, elles nécessitent des installations lourdes peu courantes aujourd'hui.

- une cible qui émet des rayons X ;
- un système de détection comprenant un détecteur et une chaîne électronique avec analyseur multicanal permettant l'identification des raies spectrales.



**Figure 4.4** : Principe de l'analyse XRF [79].

### 4.3.3. Applications

- Identification et tri des métaux et alliages pour leur recyclage ;
- Traitement de surfaces ;
- Analyse des métaux lourds dans les sols et déchets ;
- Dépollution de sites ;
- Détection et quantification des métaux lourds et composés halogénés dans les plastiques, jouets, vêtements, peintures ;
- Analyse, contrôle et identification des métaux précieux des bijoux, dans les composants électroniques et dans les pots catalytiques.

# **Chapitre 5 : Produits utilisés et méthodologie expérimentale**

### 5.1. Produits utilisés

#### 5.1.1. Éprouvettes de PP

Nous avons découpé nos échantillons de PP (non coloré) à partir des barquettes de margarine MATINA (Figure 5.1) fabriquées au niveau de l'unité de Lalla Khedidja de l'entreprise CEVITAL.



**Figure 5.1** : Barquette de margarine (MATINA).

Le tableau 5.1 résume les différentes caractéristiques du polypropylène

**Tableau 5.1** : Propriétés du PP utilisé [84].

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

### 5.1.2. Éprouvettes de PET

Les échantillons de PET sont préparés à partir des bouteilles d'huile de tournesol de marque Elio (Figure 5.2) fabriquées dans le complexe industriel agroalimentaire CEVITAL de BEJAIA.



**Figure 5.2:** Bouteille d'huile de tournesol (Elio).

Quelques caractéristiques des bouteilles de PET sont données dans le tableau 5.2.

**Tableau 5.2 :** Propriétés du PET utilisé [84].

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

### 5.1.3. L'huile d'olive

L'huile d'olive brute est utilisée comme simulant alimentaire de corps gras pour les essais de migration pour les deux polymères (PP et PET). Nous avons travaillé avec une huile d'olive vierge de la marque BAGHLIA fabriquée au niveau de l'entreprise Kiarade (Boumerdès).

## 5. 2. Traitement par le plasma argon

### 5. 2. 1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure. 5.3, est composé :

- D'une chambre sphérique en acier inoxydable de 1 m de diamètre munie 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 figure 5.4 composée d'un tube en pyrex entouré d'une bobine en cuivre refroidie par un système de pompage d'eau. La création du plasma se fait grâce au champ électrique  $E$  dû à la différence de potentiel entre les spires de la bobine et au champ magnétique dû à la variation alternative du courant de la bobine. Le réglage de la puissance se fait par un générateur radiofréquence RF (13.56 MHz) via un adaptateur d'impédance de marque SAIREM, le rôle de ce dernier étant de minimiser, voire annuler, la puissance réfléchie et ainsi protéger le générateur et le manipulateur.

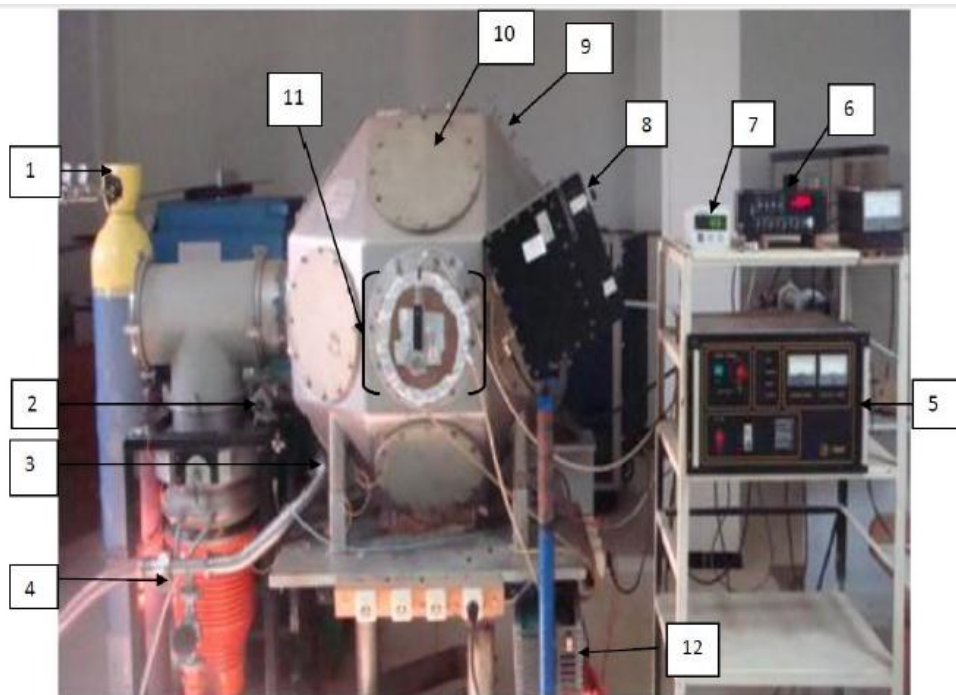
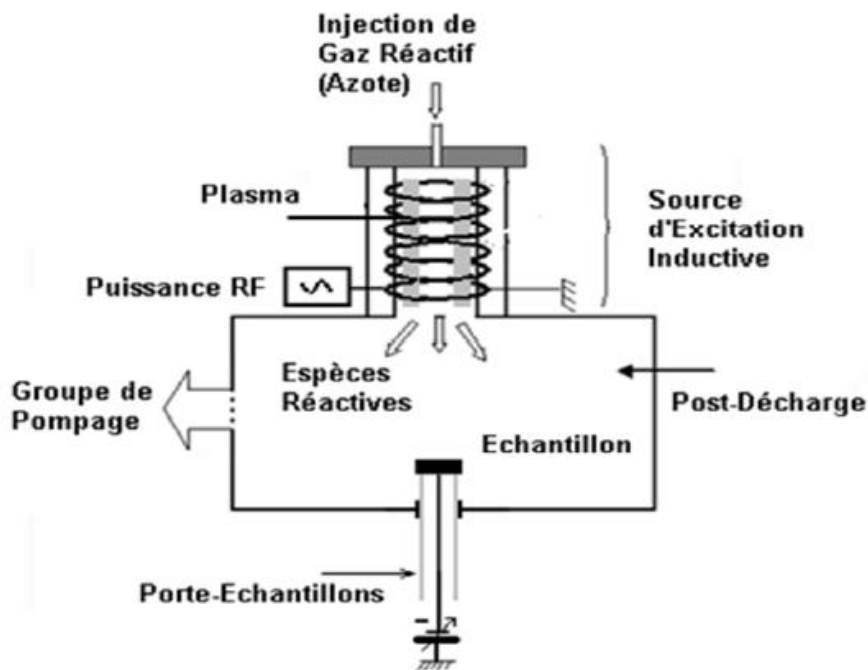


Figure 5.3 : Schéma représentatif du dispositif plasma argon.



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

L'introduction du gaz 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 5.4:** Schéma représentatif de la source inductive.

### 5. 2. 2. Mode opératoire du traitement au plasma Air

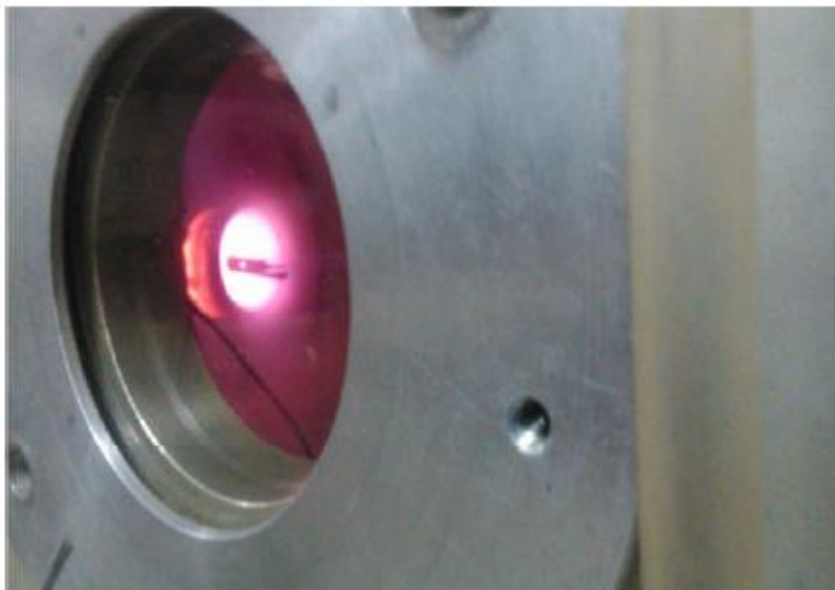
Plusieurs étapes ont été suivies pour le bon déroulement du traitement :

- Placer l'échantillon sur le support et faire entrer le support à l'intérieur de l'enceinte figure 5.5 et figure 5.6 ;
- Enclencher le système de pompage primaire jusqu'à atteindre une pression résiduelle de  $10^{-1}$ mbar ;

- Allumer le générateur RF, augmenter la puissance jusqu'à une valeur voulue tout en faisant attention que les ondes électromagnétiques réfléchies restent nulles.



**Figure 5.5:** Emplacement des échantillons dans la chambre à vide avant d'être traités.



**Figure 5.6 :** Des échantillons au cours de traitement plasma.

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.

## Chapitre 5 : Produits utilisés et méthodologie expérimentale

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

Le temps d'attente pour atteindre un vide résiduel de  $10^{-1}$  mbar est d'une demie heure à peu près.

Pour étudier l'effet du traitement plasma inductif, nous avons fait varier deux paramètres, la puissance et la distance entre la source plasma et l'échantillon tout en maintenant constants les paramètres suivants :

- Le temps d'exposition à 1 min ;
- La pression à  $10^{-1}$  mbar.

Pour cette étude, les échantillons de PP et PET sont traités dans les conditions suivantes :

**Tableau 5.3** : Conditions de travail du réacteur plasma Air

<b>Conditions</b>				
<b>Indice</b>	<b>Puissance (P)</b>	<b>Distance (d)</b>	<b>Temps d'exposition (t)</b>	<b>Pression (p)</b>
CN1	100 W	0,5 cm	1 min	$10^{-1}$ mbar
CN2	50 W	0,5 cm	1 min	$10^{-1}$ mbar
CN3	100 W	1,5 cm	1 min	$10^{-1}$ mbar
CN4	50 W	1,5 cm	1 min	$10^{-1}$ mbar

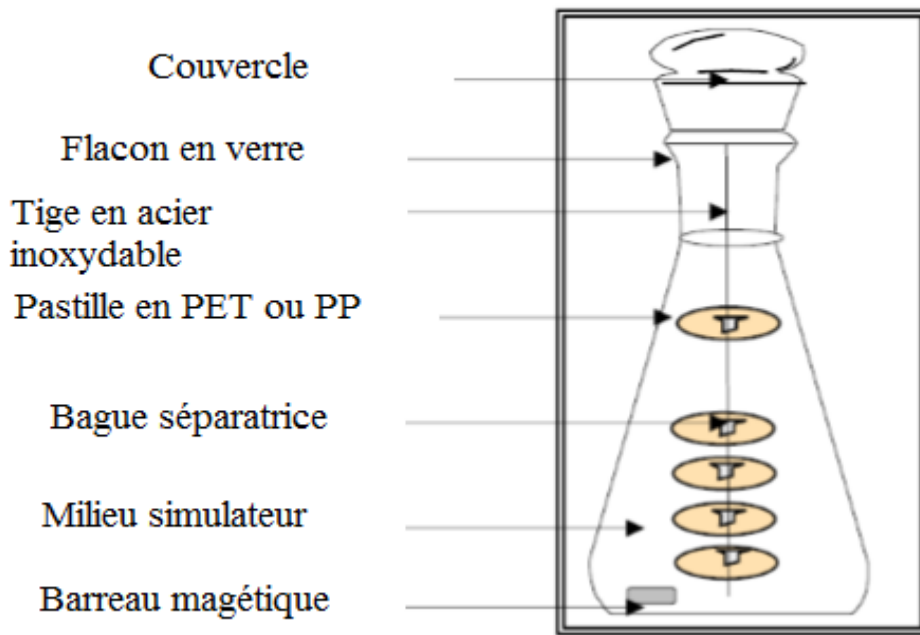
### 5.3. Mode opératoire des essais de migration

Le mode opératoire est simple et consiste à découper les éprouvettes de PET et de PP (sans colorant) en carré de 1cm de côté à partir de bouteilles d'huile ELIO de 1L et de barquettes de margarine MATINA respectivement.

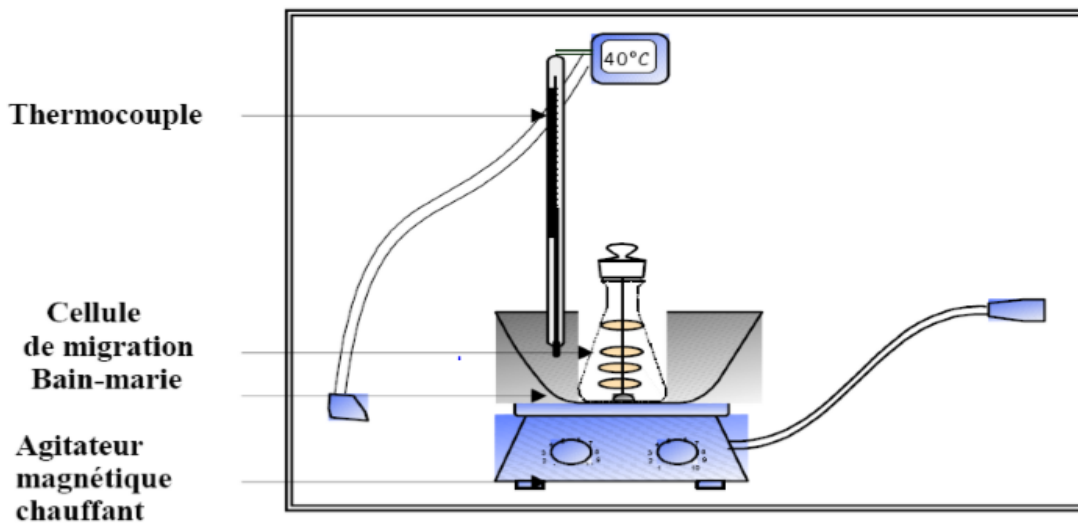
Les essais de migration avant et après traitement de surface ont été réalisés pendant 12 jours avec agitation continue à la température de 40°C.

La cellule de migration fermée hermétiquement est en verre et contient douze éprouvettes immergées dans 120 ml de liquide simulateur. Les pastilles sont séparés les unes des autres par une bague en verre et insérés dans une tige en acier inoxydable. (Voir Figure 5.7)

Le dispositif expérimental représenté dans la figure 5.8 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.



**Figure 5.7:** Schéma représentatif de la cellule de migration.



**Figure 5.8:** Dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration.

Afin de suivre la variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur, un prélèvement d'une pastille et de 10ml du milieu simulateur est effectué chaque jour de façon à maintenir constant le rapport (volume d'huile) / (nombre de disques), Après chaque prélèvement, les pastilles sont essuyées avec de papier filtre puis pesées à l'aide d'une balance analytique de marque METTLER MT5 de précision 0,0001 mg.

## 5.4. Mesure et méthode d'analyse de la migration

### 5.4.1. Mesure de la variation de masse

La nature du phénomène susceptible d'avoir lieu lors du contact des éprouvettes de PP et PET avec le milieu simulateur (huile d'olive) peut être identifiée à partir des résultats des taux de variation de masse équation 5.1 L'évolution du taux de variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact a été suivie :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

Où :

$m_t$  : masse de la pastille prélevée au jour  $t$  après essuyage, on continue la pesée jusqu'à la stabilisation de la masse.

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

### 5.4.2. Microscopie à Balayage Electronique

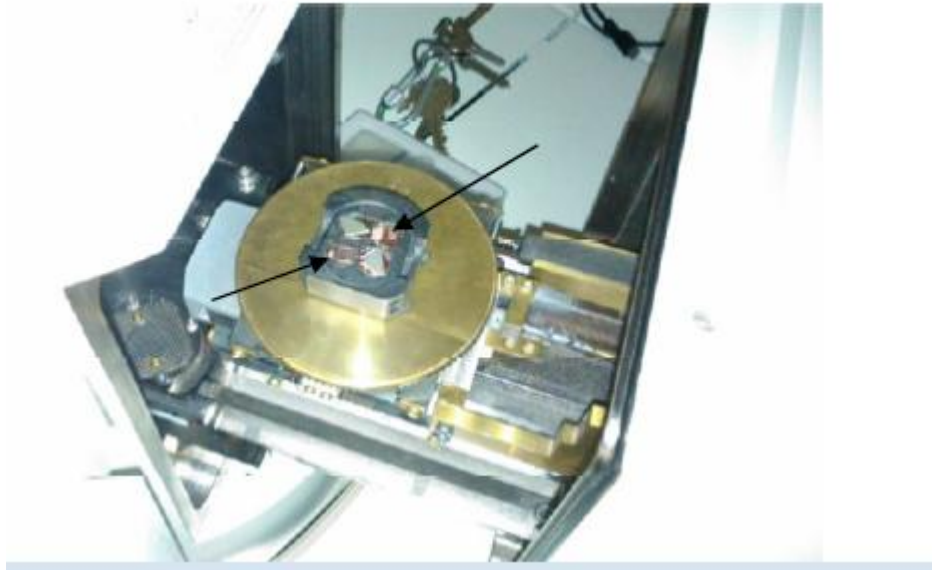
La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat mais aussi il doit être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

Les éprouvettes de PP et PET ayant subi des essais de migration dans le milieu simulateur à savoir l'huile d'olive brute ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **JEOL JSM-6360. UV** relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Figures 5.9 et figure 5.10



**Figure 5.9:** Microscope électronique à balayage.

Les échantillons de PP et de PET sont des isolants thermiques, une métallisation par une quantité d'or est nécessaire pour les rendre conducteurs.



**Figure 5.10 :** Echantillons de PP et PET placés sur le porte échantillon après métallisation.

L'analyse a été faite dans les conditions opératoires suivantes :

- Détecteur : SEI
- Tension d'accélération : 10KV.
- Agrandissement : de X 200 jusqu'à X1000

### 5.4.3. Analyse par spectrométrie de fluorescence X

La XRF est utilisée pour détecter et quantifier les éléments métalliques dans les pastilles prélevées lors des essais de migration.

Le spectromètre utilisé pour l'analyse est de marque Niton XL3T figure 5.11. Il est composé d'un tube de rayons X, dont l'émission de l'anticathode lors du bombardement électronique est utilisée pour exciter la cible. Lors de l'irradiation de l'échantillon, le spectre d'énergie des rayons X émis par les différents éléments de l'échantillon est mesuré à l'aide d'un détecteur à semi conducteur de type Si-PIN haute performance.

D'importantes étapes ont été suivies pour analyser les échantillons :

1. Placer l'échantillon à analyser dans le porte échantillon ;
2. Mettre le porte échantillon sur la cuve d'analyse contenue dans le support de l'appareil d'analyse ;
3. insérer l'analyseur Niton XL3T dans son support fixe ;
4. Mettre l'analyseur sous tension et entrer le code d'accès ;

5. Appuyer sur le poussoir et le palpeur ou (bouton arrière) de façon continue.

Les éprouvettes de PET et PP ayant été en contact avec les milieux simulateurs lors des différents essais de migration ont été analysées telles quelles



**Figure 5.11:** Spectromètre de Fluoresce X.

#### 5.4.4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

Le spectromètre utilisé est de marque Perkin Elmer /Spectrum one relié à un ordinateur doté d'un logiciel par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés figure V.12. Les conditions opératoires sont :

-Résolution : 4 cm<sup>-1</sup>

- Domaine de fréquence : (4000cm<sup>-1</sup>-650cm<sup>-1</sup>)

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée directement sur les pastilles de PP et PET selon le mode ATR.



**Figure 5.12** : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier.



# **Chapitre 6 :**

# **Résultats et**

# **discussions**

### 6.1. Introduction

La mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant. Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit.

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

- l'évolution du taux de variation de masse dans le milieu simulateur en fonction du temps ;
- l'analyse morphologique des pastilles par le microscope électronique à balayage ;
- l'étude qualitative et semi quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ;
- La détermination des teneurs en éléments métalliques dans l'ensemble des éprouvettes en PP et PET ayant été en contact avec le milieu simulateur lors des essais de migration.

### 6.2. Etude préliminaire des interactions emballages/milieu simulateur basée sur la variation de masse.

Cette étude est effectuée en se basant sur la variation de masse des pastilles de PP et PET lors des essais de migration sous agitation continue à une température de 40°C.

L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes permet d'identifier les types d'interactions ayant lieu entre ces derniers et le milieu simulateur d'aliments.

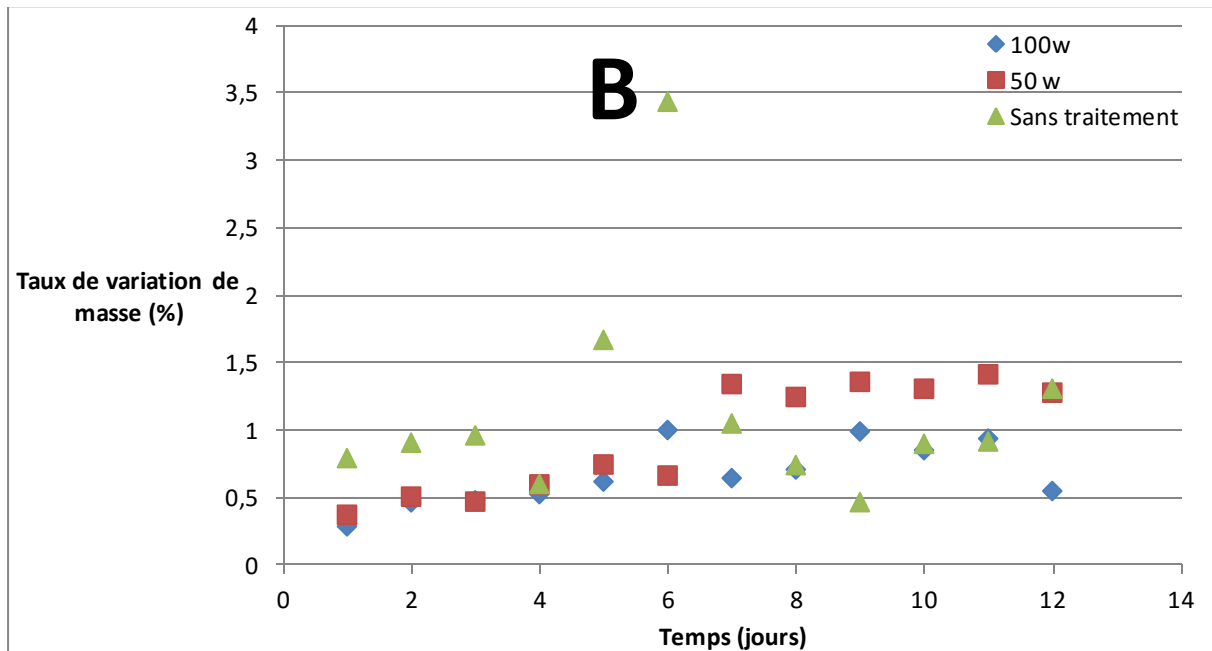
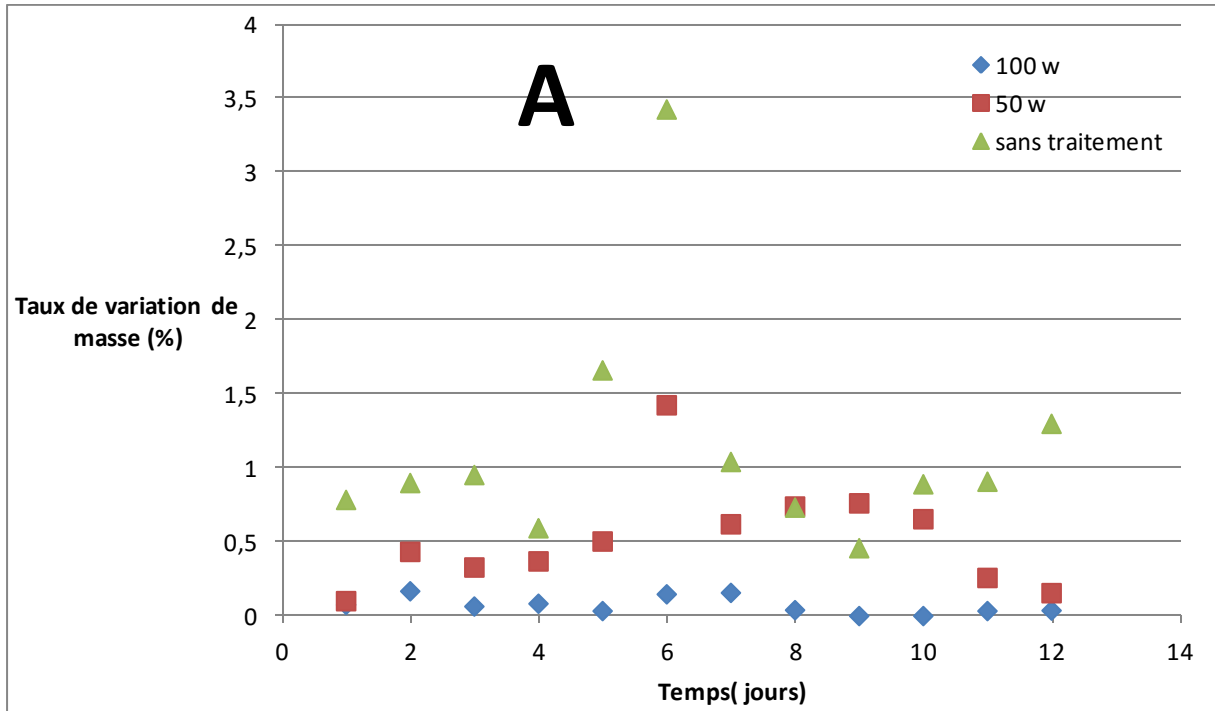
En effet, la diminution du rapport calculé selon l'équation (5.1) signifie qu'une certaine quantité d'additifs est passée du polymère vers le milieu simulateur (phénomène de migration) et inversement, son augmentation signifie un gain de masse ou pénétration du milieu simulateur (phénomène d'absorption).

#### 6.2.1. Effet de la puissance sur le taux de variation de masse

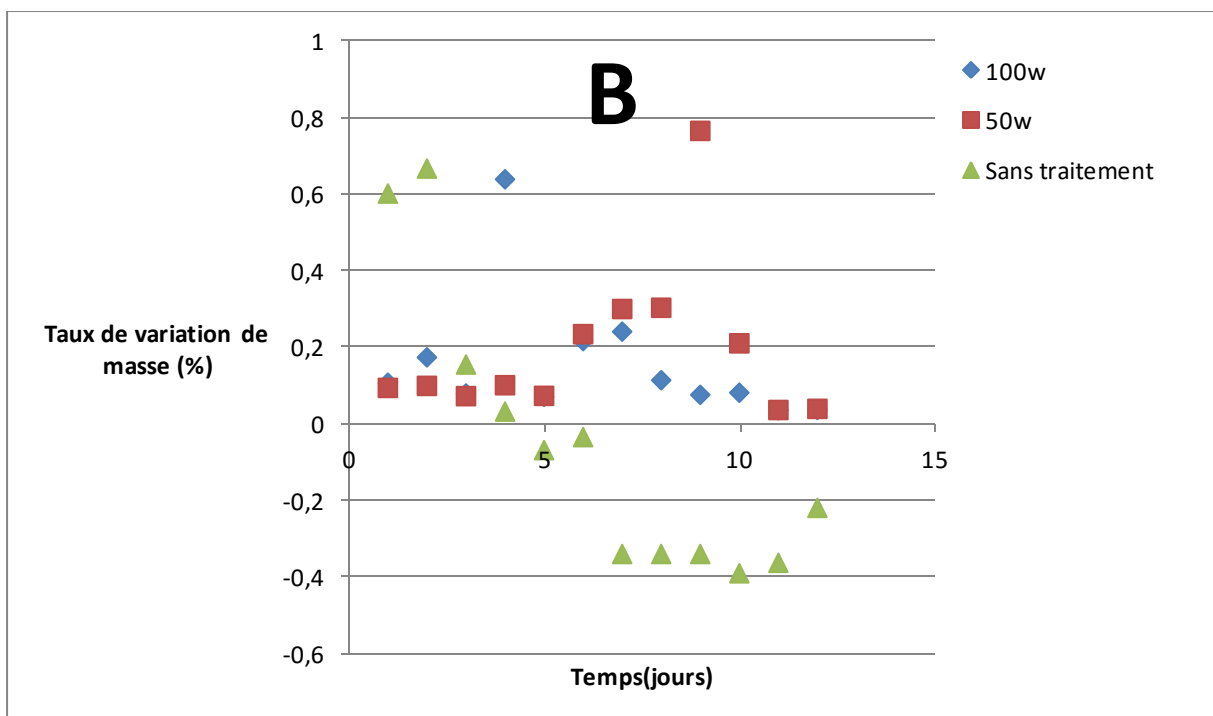
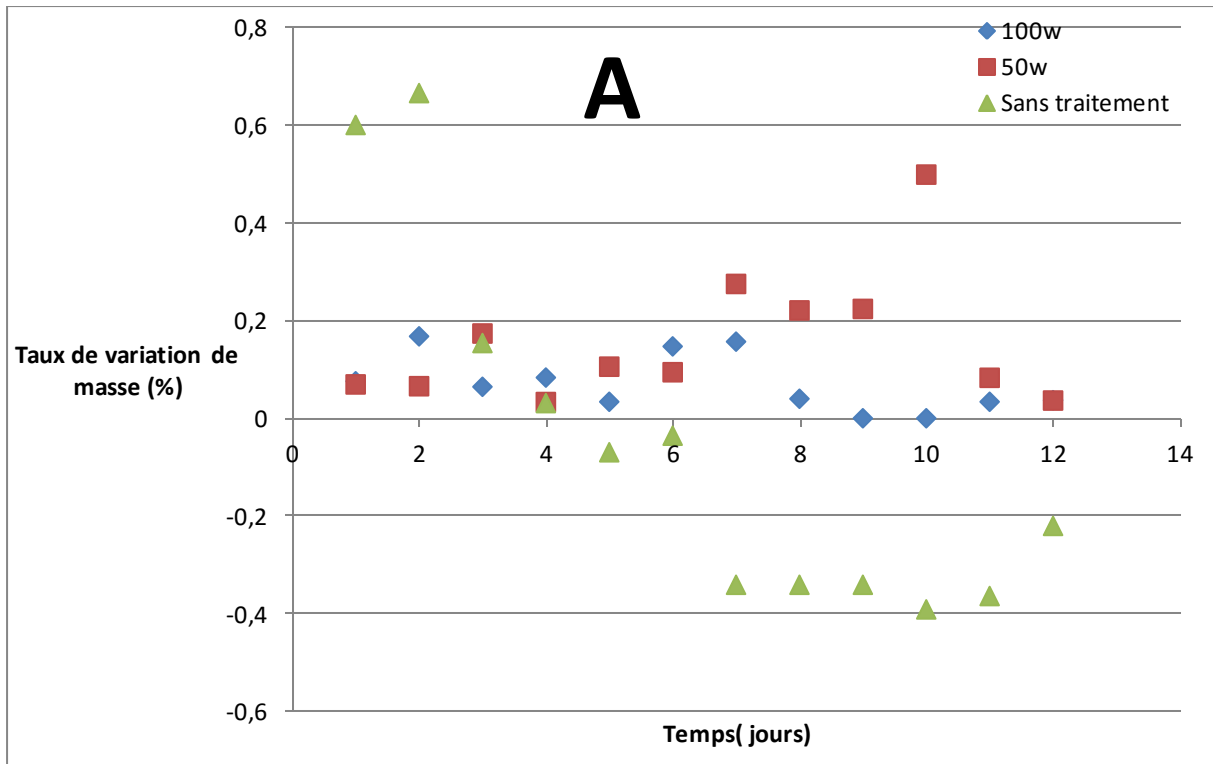
Afin d'étudier l'effet de la puissance sur le taux de variation de masse, on doit fixer le temps, la pression, et la distance entre l'échantillon et la source plasma.

Nous avons choisi de traiter les échantillons de PP et PET à deux puissances 100 watts et 50 watts pour deux distances différentes à savoir 0,5 cm et 1,5 cm, tout en fixant la pression à  $10^{-1}$  mbar et le temps d'exposition à 1 min.

Les figures 6. 1 et 6. 2 montrent respectivement l'effet de la puissance dans le cas des deux polymères PP et PET traités par plasma pour une distance fixée à : 0,5 cm et 1,5 cm.



**Figure 6.1 :** Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles de PP traitées par plasma pour une distance fixée à : A- 0,5 cm, B- 1,5 cm.



**Figure 6. 2 :** Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles de PET traitées par plasma pour une distance fixée à : A- 0,5 cm, B- 1,5 cm.

D'après les graphes 6.1 et 6.2 il ressort en premier lieu que :

- Dans le cas du PP sans traitement (Figure 6.1) le taux de variation de masse augmente dans les 6 premiers jours, ce qui reflète le gonflement des pastilles et donc c'est le phénomène de pénétration qui s'est produit (sorption). Pour les jours qui suivent ( du 6<sup>ème</sup> jour au 9<sup>ème</sup> jour ) on observe la diminution du taux de variation de masse ce qui signifie la migration de certains additifs vers le milieu simulateur. A partir 9<sup>ème</sup> jour, une augmentation se produit et donc une sorption de certains composants du milieu simulateur vers les pastilles a eu lieu .
- Dans le cas du PET (Figure 6.2) sans traitement, une augmentation du taux de variation de masse a eu lieu durant les 2 premiers jours, c'est donc un phénomène de sorption qui prédomine. A partir du 3<sup>ème</sup> jour, il y'a diminution du taux de variation de masse, ce qui signifie la migration de certains composés des pastilles vers le milieu simulateur.

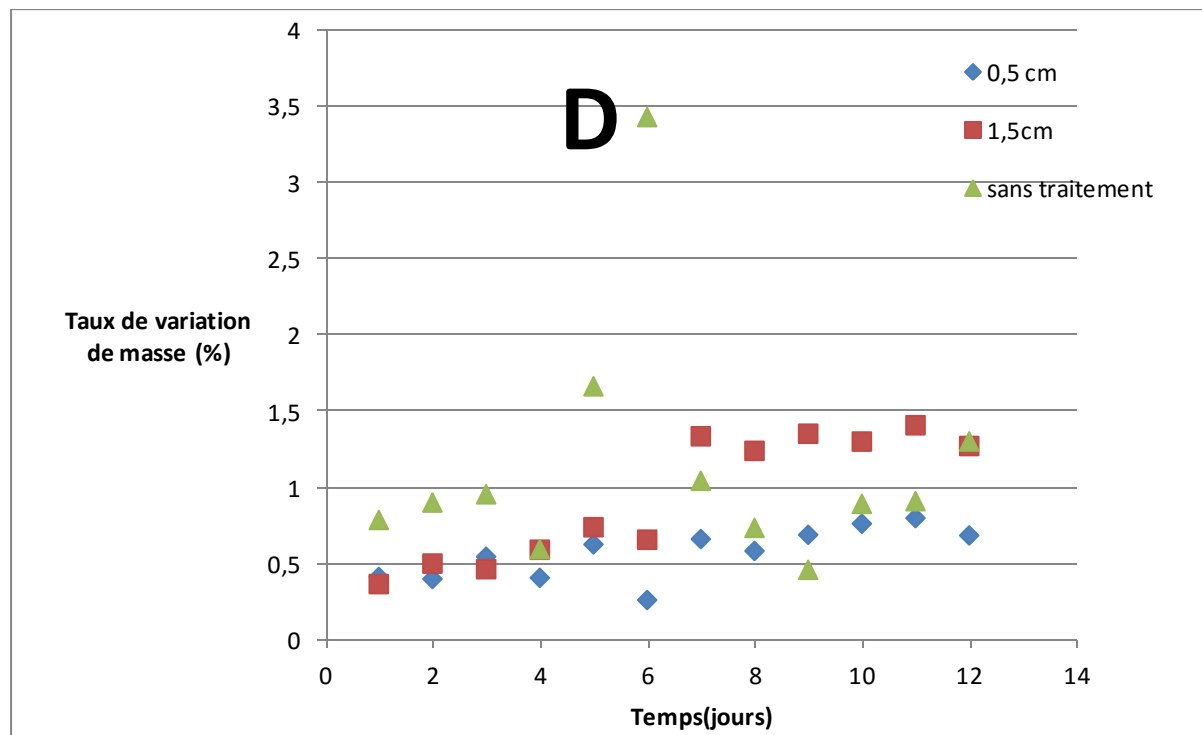
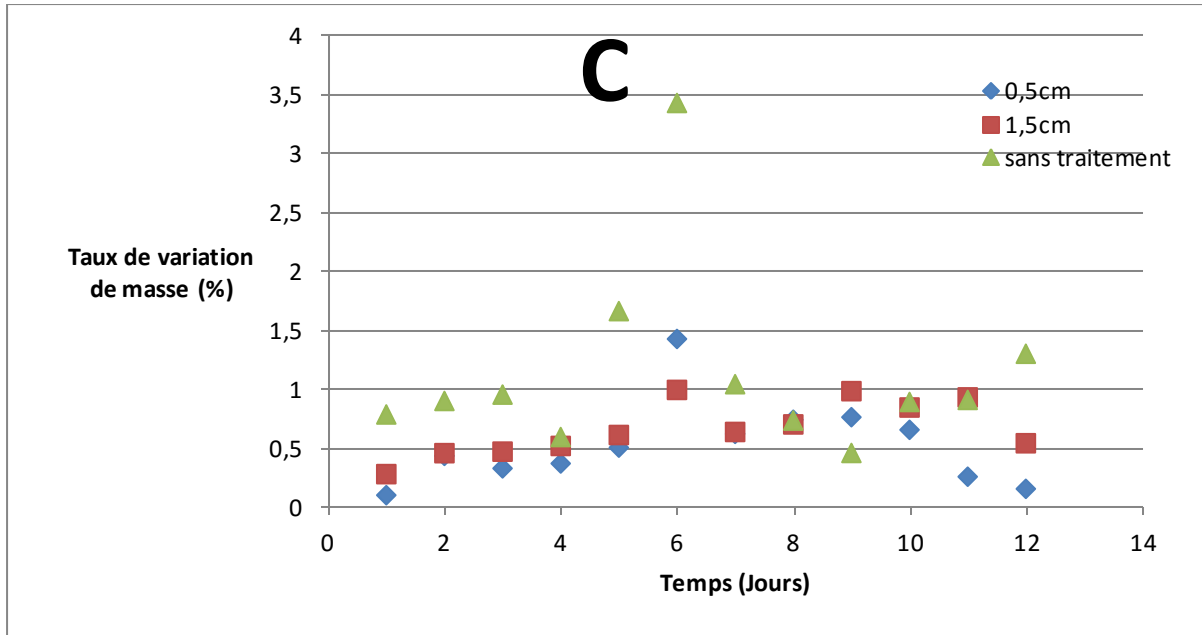
En analysant les résultats obtenus, nous remarquons que l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact lors des essais de migration est relativement plus notable dans le cas des éprouvettes de PP et PET non traitées comparées à celles qui ont été traitées, ce qui montre que le traitement au plasma de ces dernières a diminué le phénomène de migration et celui de sorption . En effet, lorsqu'un polymère est soumis à un plasma, les espèces réactives (ions, électrons.....) et les radiations UV entraînent la création en surface du matériau de radicaux libres et d'insaturations qui conduisent à la formation de pontages carbonés entre les chaînes polymères, ce qui induit la formation d'un réseau tridimensionnel qui jouera le rôle d'une barrière empêchant ainsi les additifs contenus dans l'emballage de migrer vers l'aliment, et l'aliment de pénétrer à l'intérieur du polymère.

Par ailleurs, les figures 6.1 et 6. 2, permettent de constater que l'augmentation de la puissance engendre une diminution du taux de variation de masse. En effet, l'augmentation de la puissance dans le plasma entraîne une augmentation des différents processus réactionnels mis en jeu lors du traitement et par conséquent provoque une augmentation de la proportion de l'énergie échangée entre les particules. Donc, ces dernières auront une plus grande vitesse et les chocs entre ces espèces réactives et la surface du polymère seront plus importants.

### 6.2.2. Effet de la distance sur le taux de variation de masse

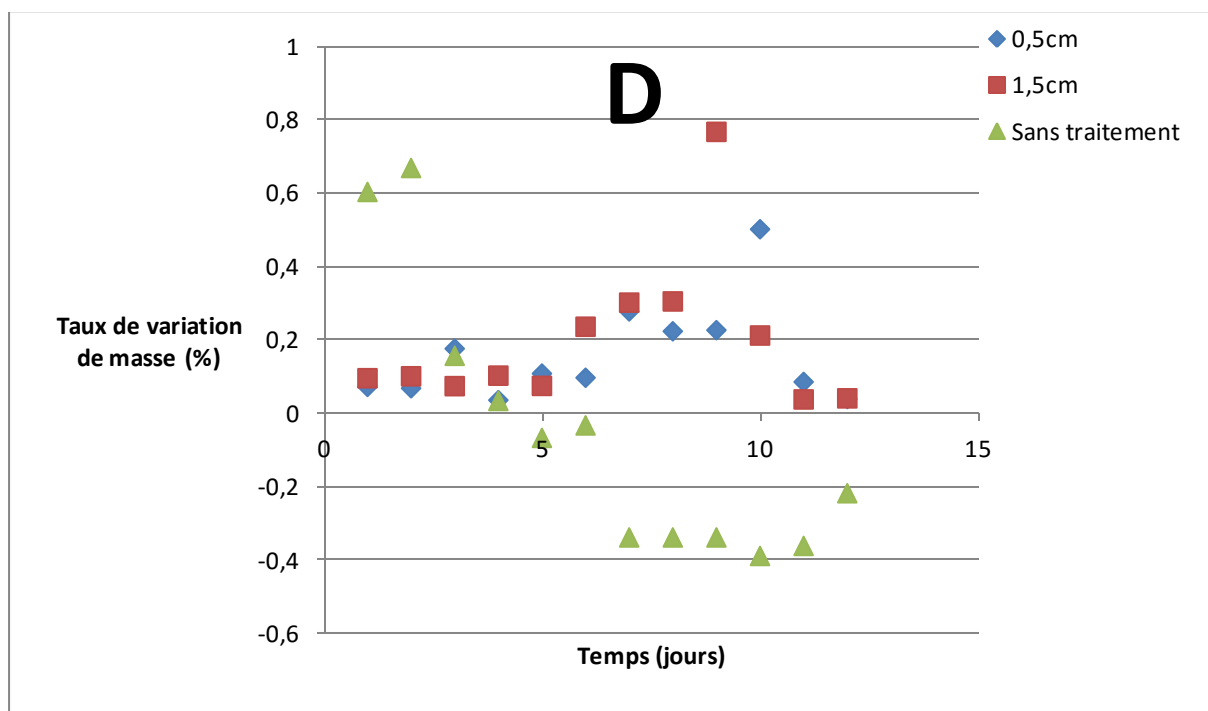
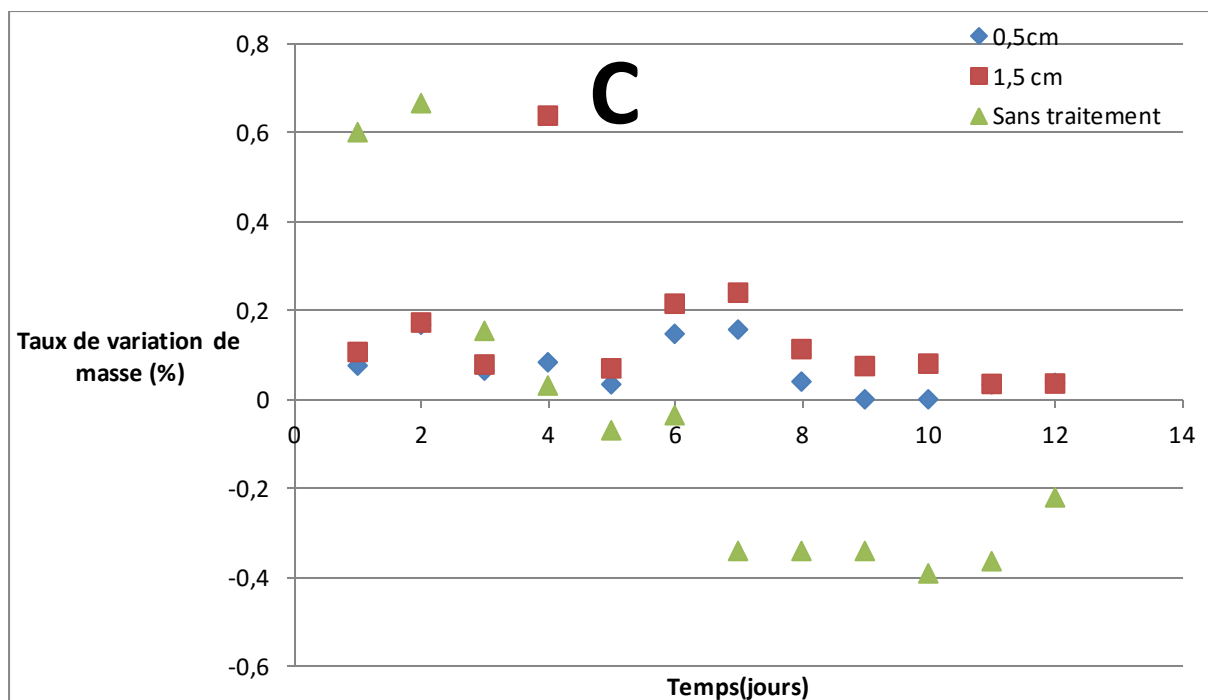
Nous avons travaillé à deux distances 0,5cm et 1,5 cm pour deux puissances différentes à savoir 100 w et 50 w, tout en fixant la pression à  $10^{-1}$  mbar et le temps d'exposition à 1 min.

Les figures 6.3, 6.4 montrent, respectivement, l'effet de la distance dans le cas des deux polymères PP et PET traités par plasma pour une puissance fixée à : 100W et 50 W.



**Figure 6.3** : Effet de la distance sur le taux de variation de masse des pastilles de PP traitées par plasma pour une puissance fixée à : C-100W, D- 50W.

## Chapitre 6: Résultats et discussions



**Figure 6.4 :** Effet de la distance sur le taux de variation de masse des pastilles de PET traitées par plasma pour une puissance fixée à : C-100W, D- 50W.

L'étude en fonction de la distance montre que, plus on s'éloigne de la source plasma, plus le phénomène de transfert vers l'intérieur et l'extérieur du polymère est faible, ceci s'explique par la diminution de la densité d'espèces réactives dans la phase plasma.

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

Ces résultats obtenus sont en concordance avec les autres études, qui ont montré que l'augmentation de la puissance et/ou du temps de traitement résulte en une diminution des phénomènes de transfert [50] [82].

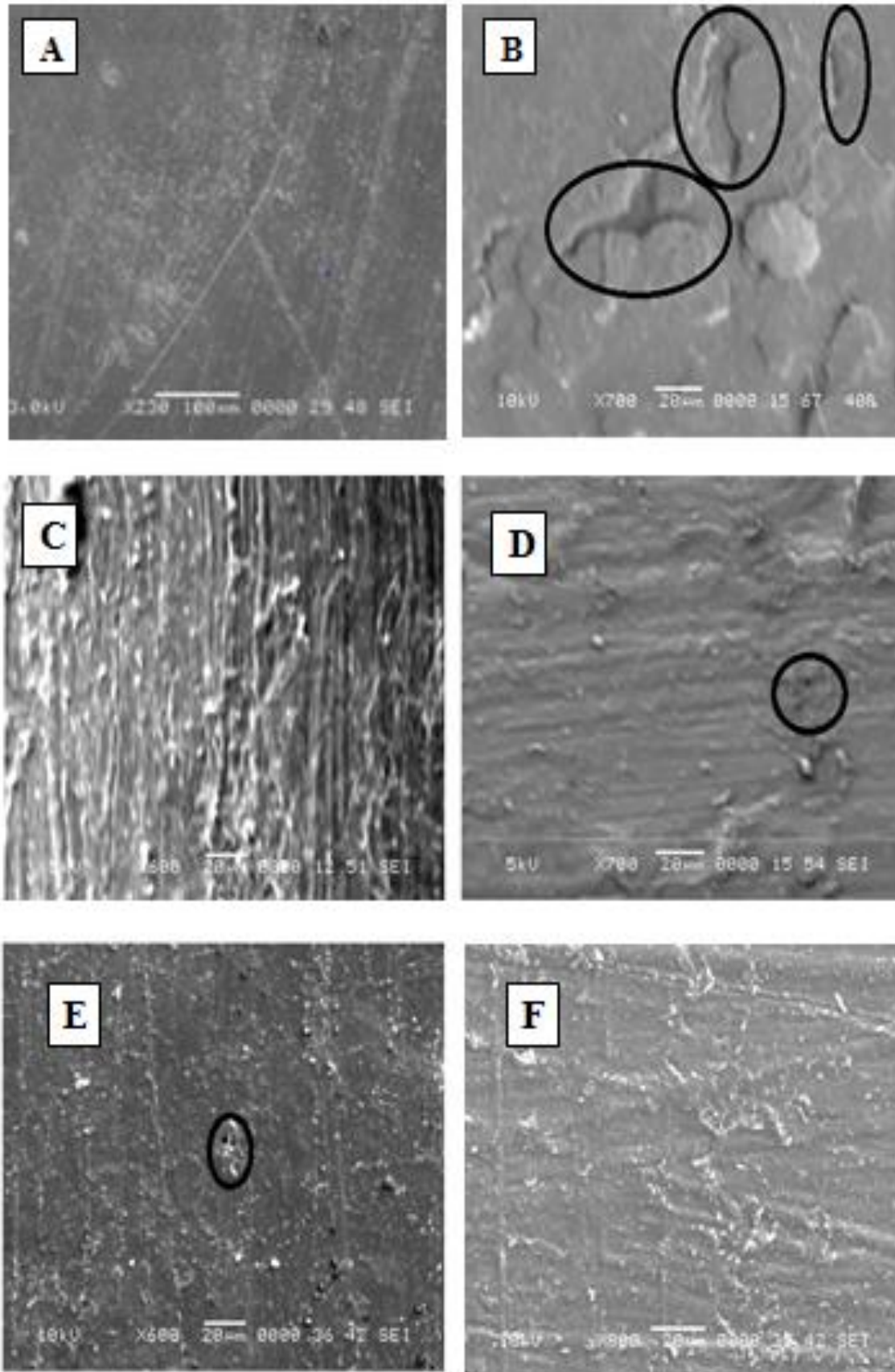
### **6.3. Etude des interactions basée sur les résultats d'analyses physicochimiques**

#### **6.3.1. Analyse morphologique par le MEB**

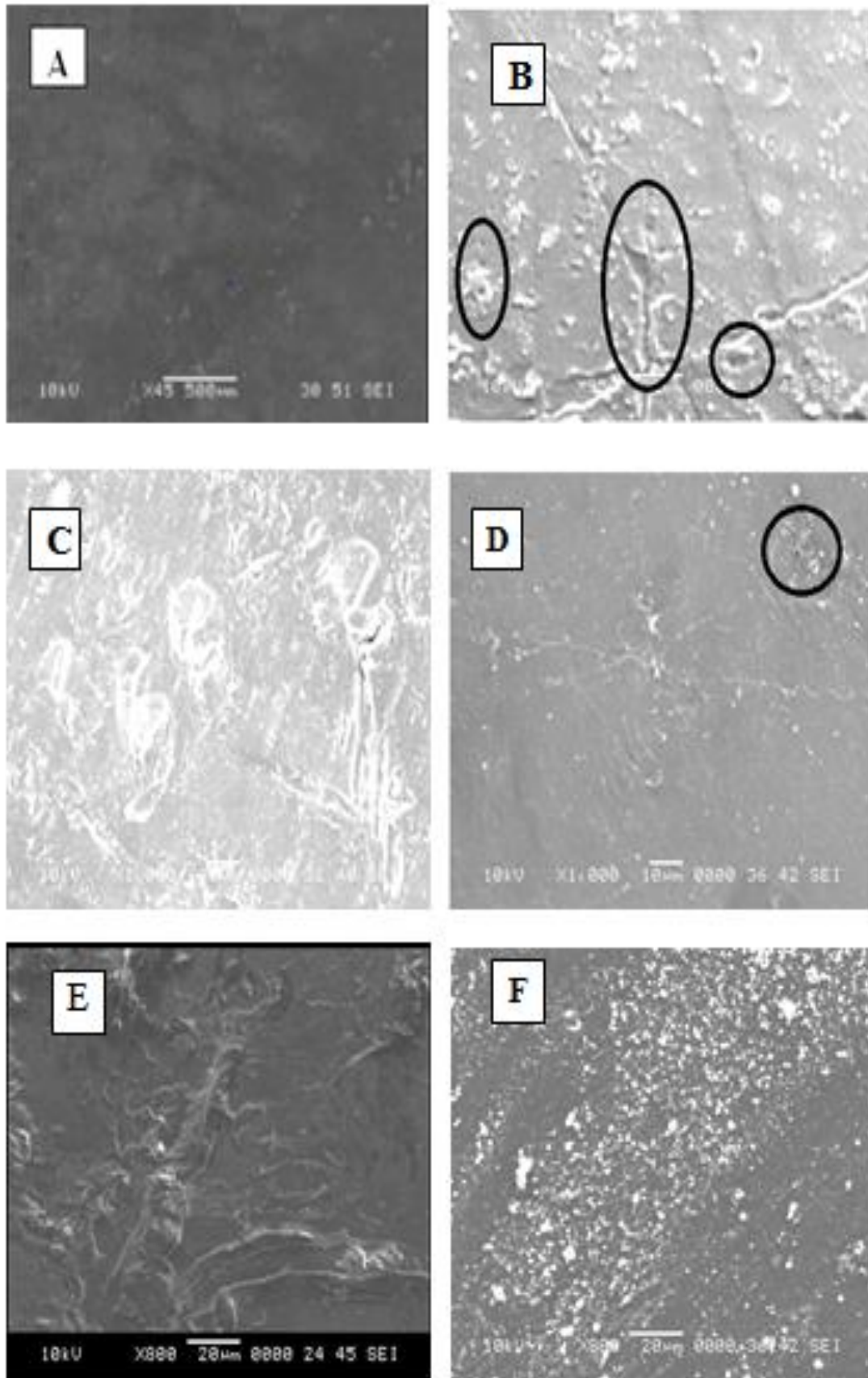
Pour étudier les interactions entre les pastilles de PET et PP traitées et non traitées au plasma, nous avons analysé la morphologie des échantillons par microscope électronique à balayage.

Les Figures 6.5 et 6.6 illustrent, respectivement les images des échantillons PP et PET traités et non traités au plasma analysés par le MEB.





**Figure 6.5 :** Analyse par MEB des pastilles de PP traitées dans différentes conditions.



**Figure 6.6 :** Analyse par MEB des pastilles de PET traitées dans différentes conditions.

## Chapitre 6: Résultats et discussions

---

A-pastille témoin ;

B-pastille témoin après 12 j de contact avec l'huile d'olive ;

C-pastille traitée (dans la CN1 (100w, 0,5cm, 1min,  $10^{-1}$  bar)) après 12j de contact avec l'huile d'olive ;

D-pastille traitée (dans la CN2 (50w, 0,5cm, 1min,  $10^{-1}$  bar)) après 12j de contact avec l'huile d'olive ;

E-pastille traitée (dans la CN3 (100w, 1,5 cm, 1min,  $10^{-1}$  bar)) après 12j de contact avec l'huile d'olive ;

F-pastille traitée (dans la CN4 (50w, 1,5 cm ,1min,  $10^{-1}$  bar)) après 12j de contact avec l'huile d'olive.

Par comparaison des images des échantillons PP, et PET témoins (0j) à celles des échantillons ayant subi les essais de migration pendant 12 jours, on observe les faits suivants :

- L'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur ;

-Les échantillons témoins présentent des surfaces lisses et claires surtout dans le cas du PET témoin ;

-Les surfaces des pastilles ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec les témoins qui présentent des surfaces beaucoup plus lisses ;

- Les trous observés sont plus importants dans le cas des échantillons PP et PET non traités, ce qui indique que le traitement par plasma a été efficace ;

-En comparant les deux polymères, on trouve que les éprouvettes de PET traitées au plasma présentent moins de zones sombres, ce qui indique que le PET est plus sensible au traitement que le PP.

### 6.3.2. Analyse de la migration par spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X a été appliquée à la détermination de la teneur en métaux: Nickel (Ni), mercure (Hg), cadmium (Cd), cobalt (Co), manganèse (Mn), baryum (Ba), césium (Cs), tellure (Te), fer (Fe), chrome (Cr), zirconium (Zr). Dans le liquide simulateur et les éprouvettes traitées et non traitées au plasma ayant subi les essais de migration.

## Chapitre 6: Résultats et discussions

### 6.3.2.1. Détermination de la teneur en métaux du milieu simulateur

Le tableau regroupe les teneurs en métaux du milieu simulateur.

**Tableau 6.1** : teneurs en métaux du milieu simulateur

Teneur en (ppm)	[Ni]	[Hg]	[Cd]	[Co]	[Mg]	[Ba]	[Cs]	[Te]	[Fe]	[Cr]	[Mo]	[Zr]
Huile d'olive vierge	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	11,258	10,88

De ce tableau, il ressort que :

L'huile d'olive brute contient deux des métaux analysés, à savoir le Mo, et le Zr, en faibles quantités, ce qui peut être d'origine naturelle ou dû à une contamination lors du processus d'extraction de l'huile (huilerie traditionnelle). En revanche, le Ni, le Hg, le Cd, le Co, le Mg, le Ba, le Cs, le Te, le Fe, et le Cr n'ont pas été détectés dans ce dernier.

### 6.3.2.2. Détermination de la teneur en métaux des pastilles non traitées et traitées au plasma lors des essais de migration

Les teneurs en métaux des pastilles traitées et non traitées ont été déterminés. Les résultats sont donnés dans les tableaux (6.2, 6.3) et les (annexes 11,12).

Les tableaux 6.1 et 6.2 représentent la variation de la concentration résiduelle des métaux dans les pastilles de PP et PET, respectivement, n'ayant pas été traitées au plasma après contact avec le milieu simulateur.

Les figures 6.7 et 6.8 illustrent la variation de la concentration résiduelle des métaux détectés dans les pastilles PP et PET traitées, et non traitées au plasma respectivement, après contact avec le milieu simulateur.

## Chapitre 6: Résultats et discussions

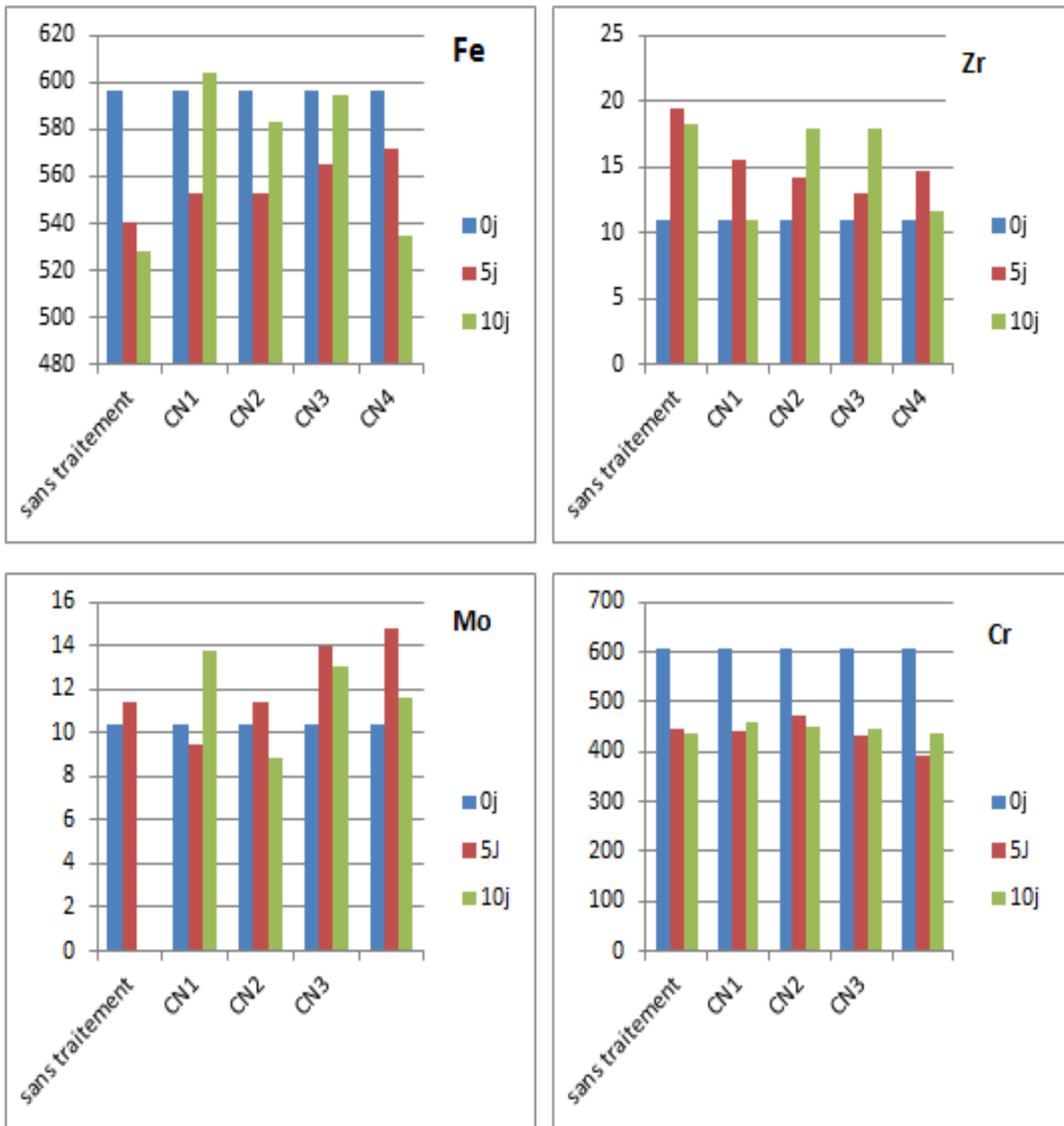
**Tableau 6.2 :** Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des pastilles de PP non traitées.

Teneur (PPm)	[Ni]	[Hg]	[Cd]	[Co]	[Mg]	[Ba]	[Cs]	[Te]	[Fe]	[Cr]	[Mo]	[Zr]
<b>0j</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	596	606	<b>10,382</b>	10,9
<b>5j</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	540	443	<b>11,38</b>	19,4
<b>10j</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<b>527</b>	434,5	23,75	18,2

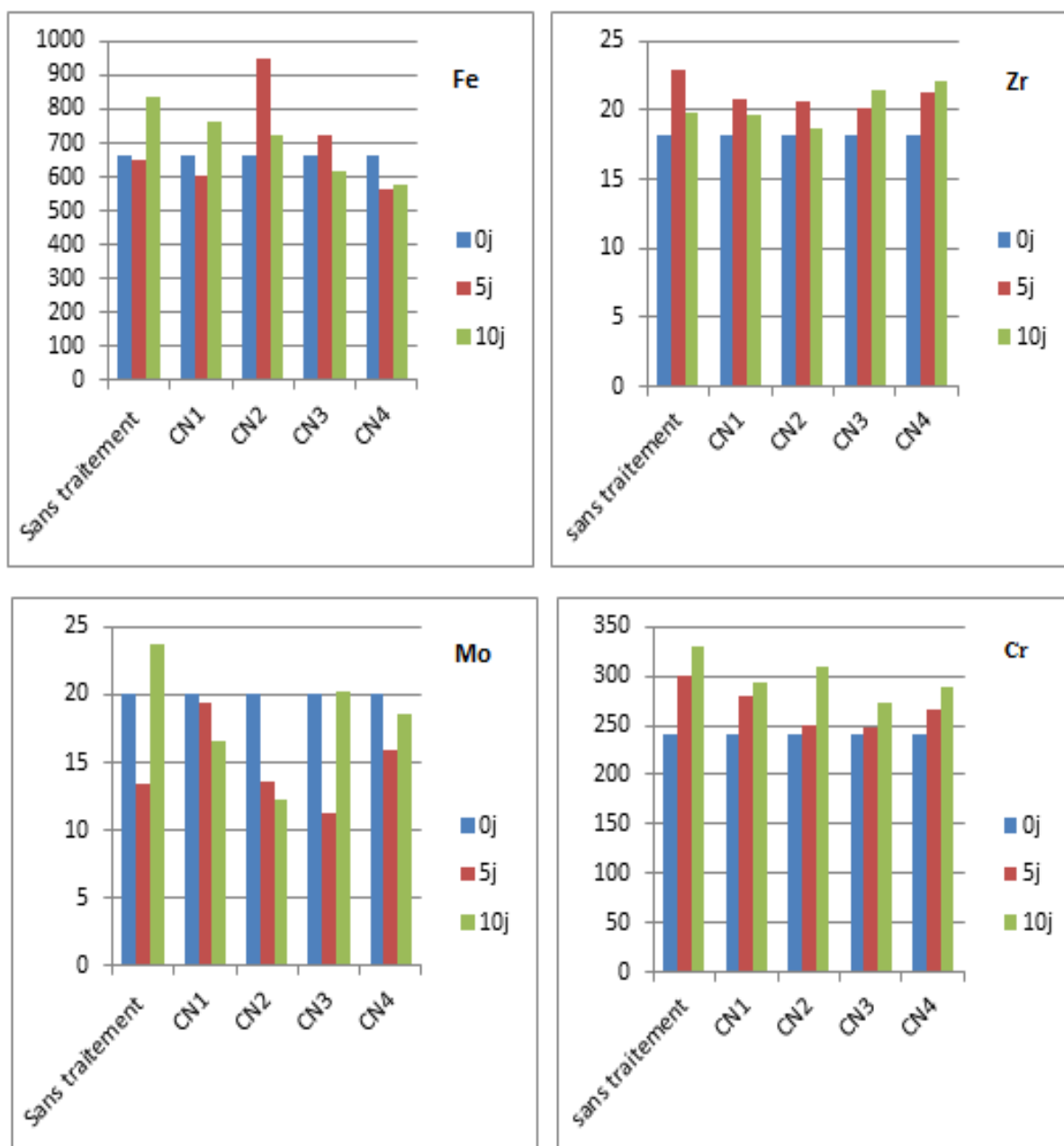
**Tableau 6.3 :** Teneurs résiduelles en métaux dans le cas des pastilles de PET non traitées.

Teneur (ppm)	[Ni]	[Hg]	[Cd]	[Co]	[Mg]	[Ba]	[Cs]	[Te]	[Fe]	[Cr]	[Mo]	[Zr]
<b>0j</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	660,6	240,5	20,059	18,3
<b>5j</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	647,5	299,3	13,48	22,9
<b>10j</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	835,8	330,9	23,75	19,7

LD : limite de détection.



**Figure 6.7** : Variation de la teneur résiduelle en métaux détectés dans le cas des pastilles PP traitées et non traitées.



**Figure 6.8** : Variation de la teneur résiduelle en métaux détectés dans le cas des pastilles de PET traitées et non traitées.

### ➤ Cas du PP

Les résultats obtenus dans le tableau 6.1 montrent clairement que les éléments Ni, Hg, Cd, Co, Mg, Ba, Cs, et Te sont en dessous de la limite de détection dans l'éprouvette de PP témoin. Par contre, elle contient du Fe, du Cr, du Mo et du Zr. Ainsi, soit ces éléments entrent directement dans la composition des additifs utilisés, soit ils sont liés au processus de fabrication.

De plus, les teneurs en Cr et Fe ont tendance à diminuer, et donc nous assistons à un phénomène de migration des additifs contenant ces éléments des pastilles de PP non traitées vers le milieu simulateur.

Par ailleurs, une augmentation de la concentration en Zr est observée celle-ci ne peut provenir que de la pénétration du milieu simulateur dans les pastilles de PP. Par contre, dans le cas du Mo, la concentration de ce dernier a fluctué, ce qui signifie la présence simultanée des phénomènes de migration ainsi que de la sorption.

### ➤ Cas du PET

D'après le tableau 6.2, il ressort en premier lieu que la pastille de PET témoin contient initialement du Cr, du Fe, du Mo, et du Zr. Puis, nous constatons que les teneurs en Cr, et Zr augmentent en fonction du temps et donc une sorption de certains composants du milieu simulateur vers les pastilles a bien eu lieu. Nous constatons aussi que les concentrations en Fe et Mo augmentent et diminuent, ce qui reflète la présence simultanée des phénomènes de migration ainsi que de la sorption.

- Les résultats des tableaux 6.1, 6.2 et des figures 6.8 et 6.9 permettent d'aboutir aux observations suivantes (voir annexe 12 et 11) :

Les teneurs en Fe, et en Cr dans les pastilles de PP traitées restent plus élevées en comparaison avec les pastilles non traitées, ce qui prouve que le traitement au plasma a un effet positif sur la migration des additifs et donc leur diminution.

Les teneurs résiduelles en Cr (présent dans le PET), et Zr (présent dans le PP et le PET) dans les éprouvettes traitées sont inférieures à celles contenues dans les éprouvettes non traitées. Cette différence illustre clairement que le traitement au plasma a diminué le phénomène de sorption.

Le Ni, le Hg, le Cd, le Co, et le Mg n'ont pas été détectés dans les pastilles PP et PET traitées au plasma.

### **6.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Cette technique a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi quantitative du phénomène de migration et de sorption.

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge représentera la somme de tous les constituants, et comme la formulation de l'emballage n'est pas connue,



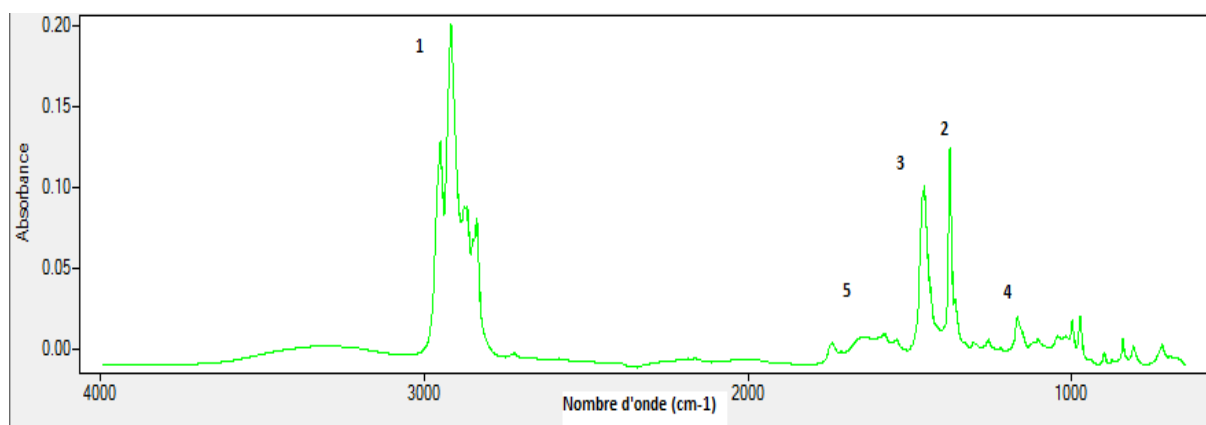
on se limitera à l'identification des groupements fonctionnels des additifs et de suivre leur évolution au cours du temps.

### 6.3.2.1. Etude de la migration à partir des pastilles traitées et non traitées 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 et inversement une diminution d'intensité correspondrait à une migration d'un ou plusieurs constituants.

#### ➤ Analyse du spectre infrarouge du témoin PP

La figure 6.9 représente le spectre IR de la pastille PP avant mise en contact avec le milieu simulateur (témoin).



**Figure 6.9** : Spectre infrarouge de la pastille de PP témoin.

Le tableau 6.4 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge de la pastille.

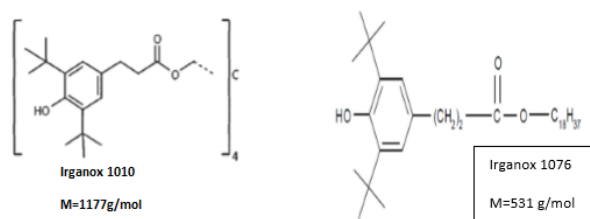
**Tableau 6.4** : Principales bandes caractéristiques de la pastille de PP témoin [50]

Numéro	nombre d'onde	Mode de vibration	Groupement
1	2918	Elongation	-CH (PP)
2	1374	Déformation	-CH <sub>3</sub> (PP)
3	1450	Déformation	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (PP)
4	1166	Elongation	-C=O
5	1725	Elongation	-C-O

La présence des bandes correspondant à la vibration d'élongation (-C-O) et (-C=O) indique la présence de la fonction éther et d'une fonction carbonyle qui seraient présentes dans certains additifs par exemple l'Irganox 1010 et l'Irganox 1076 qui sont des antioxydants

## Chapitre 6: Résultats et discussions

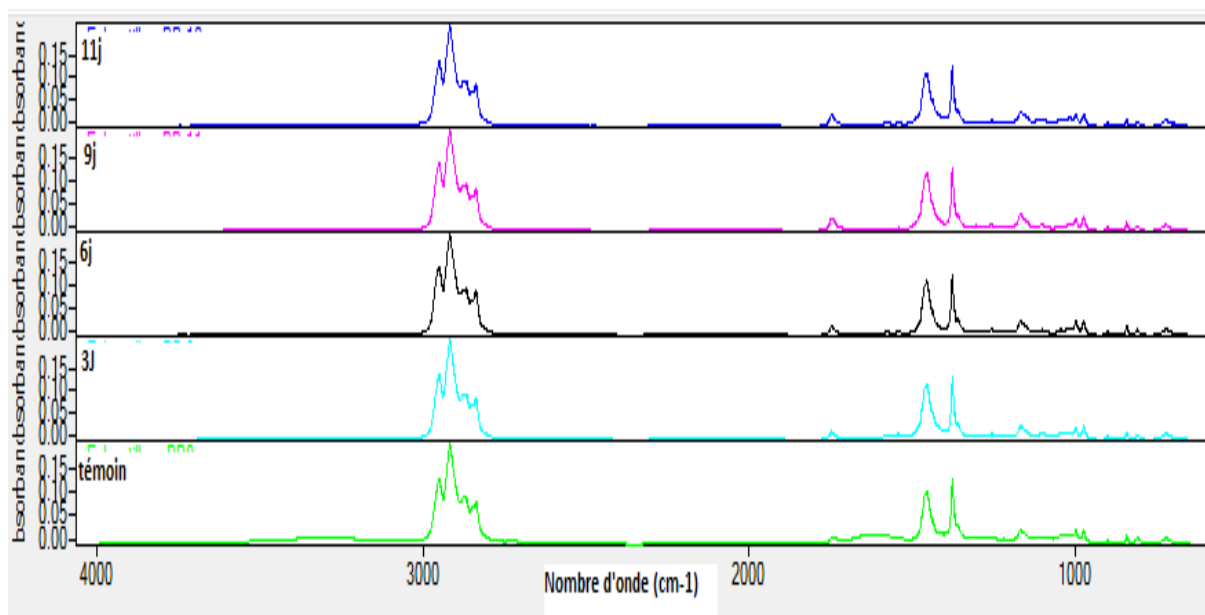
dont les structures sont représentées sur la Figure 6.10 [50]. Les autres bandes détectées caractérisent les groupements fonctionnels spécifiques au PP.



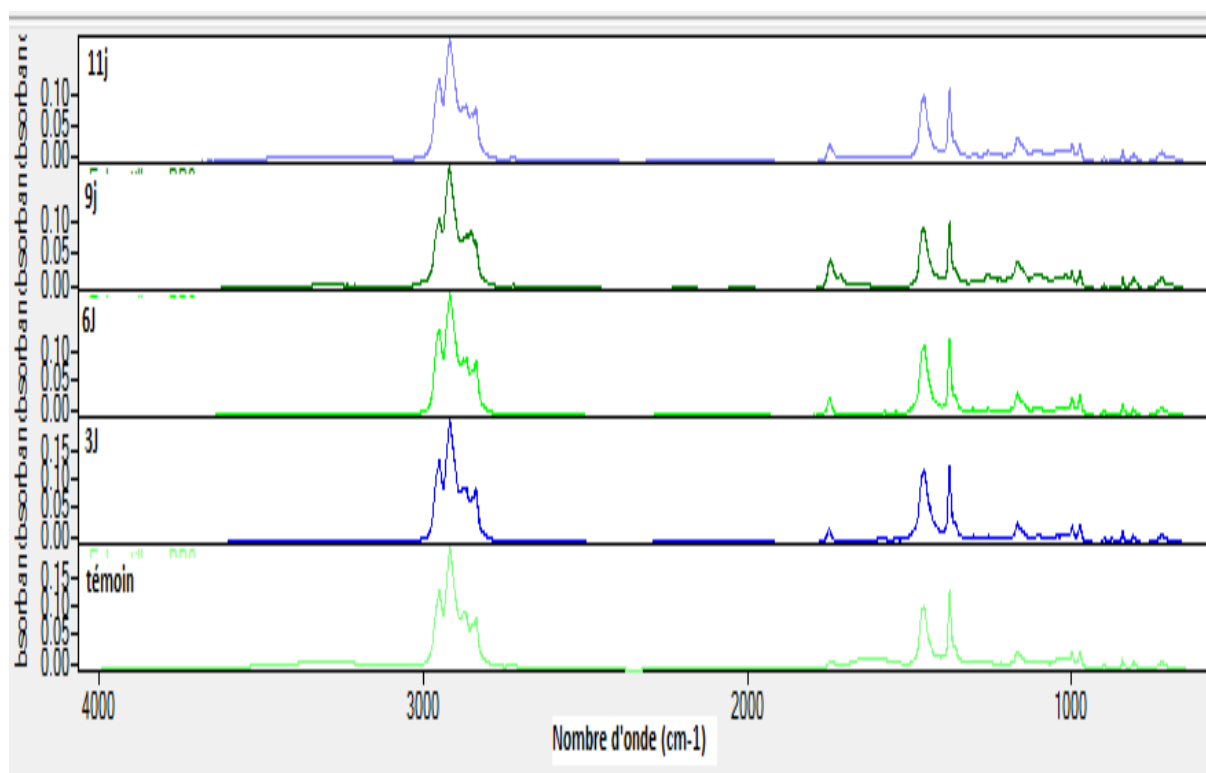
**Figure 6.10** : Structures chimiques de l'Irganox 1010 et de l'Irganox 1076.

### ➤ Analyse des spectres des films du PP avant et après traitement plasma

Les figures 6.11 et 6.12 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PP traitées et non traitées au plasma ayant été en contact avec l'huile d'olive sous agitation continue pendant différents temps de contact (j)



**Figure 6.11** : Spectres infrarouges des pastilles de PP non traitées ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j).



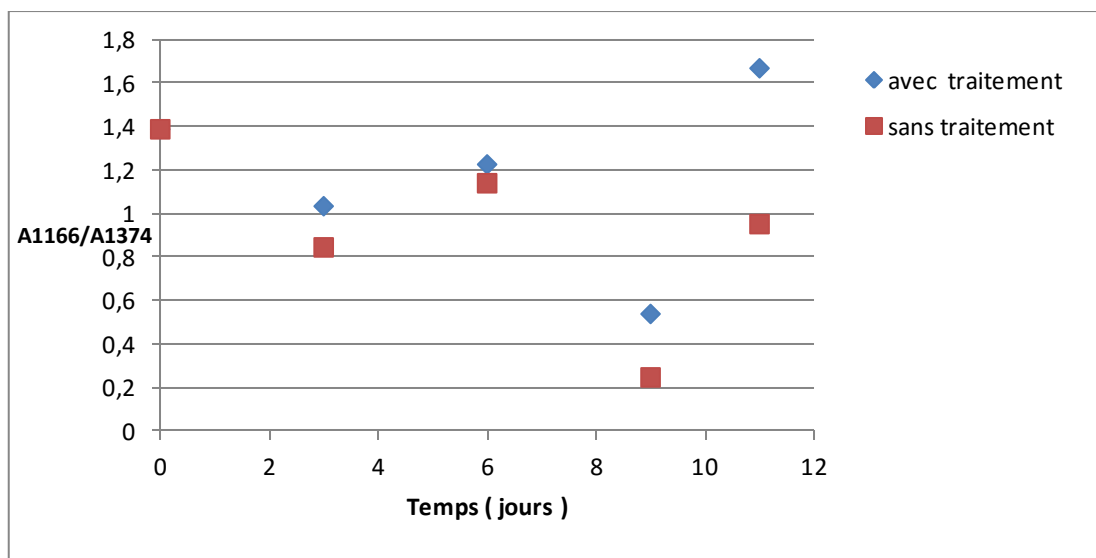
**Figure 6.12** : Spectres infrarouges des pastilles de PP traitées ( $P= 100$  W,  $t= 1$  min,  $d= 0,5$  cm,  $p= 10\text{-}1$  mbar) ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (j).

Une estimation semi quantitative de la migration des additifs s'avère nécessaire car les différents spectres obtenus ont montré qu'il y a effectivement des changements des bandes de vibration. Pour cela on prend la bande correspondant à la vibration de déformation du groupement  $-\text{CH}_3$  ( $1374$   $\text{cm}^{-1}$ ) comme bande de référence. Puis, on calcule les rapports d'absorbance suivants :

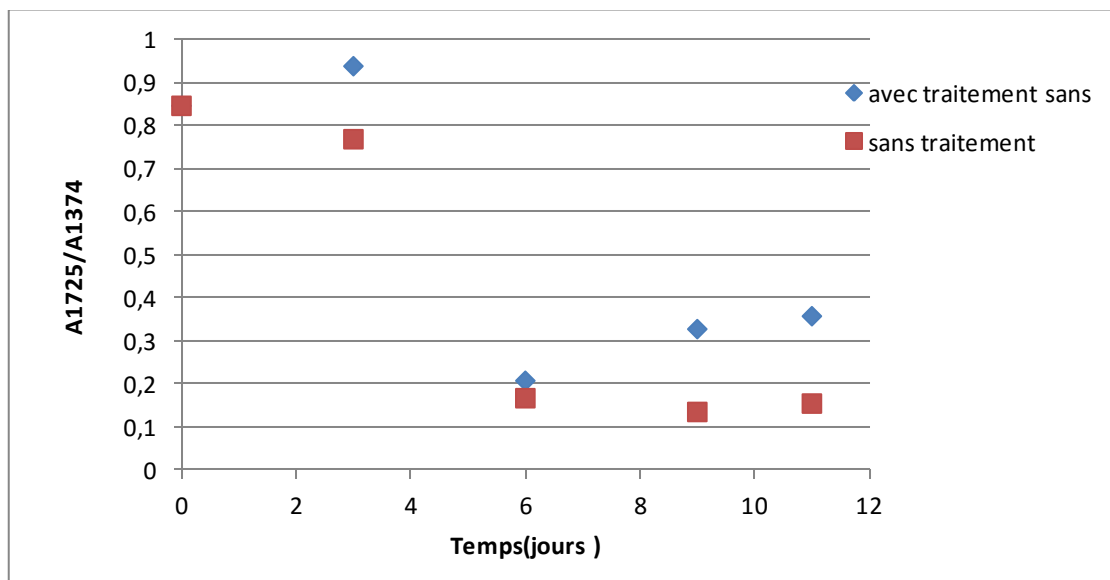
-migration des additifs contenant le groupe  $-\text{C}-\text{O}$  :  $A_{1166}/A_{1374}$  ;

- migration des additifs contenant le groupe  $\text{C}=\text{O}$  :  $A_{1725}/A_{1374}$ .

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les figures 6.13 et 6.14.



**Figure 6.13:** Variation du rapport d'absorbance  $A_{1725} / A_{1374}$  (C=O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.



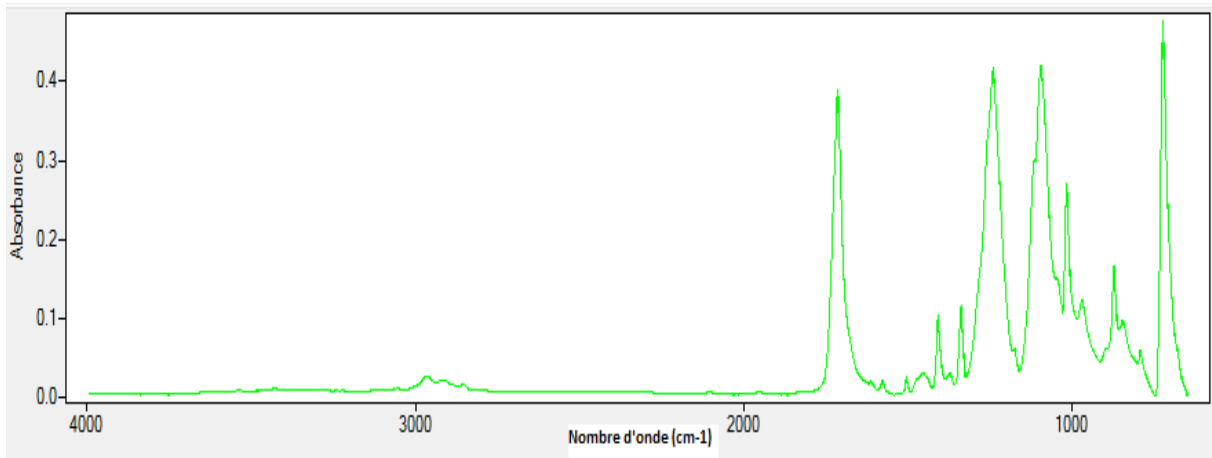
**Figure 6.14:** Variation du rapport d'absorbances  $A_{1166} / A_{1374}$  (-C-O) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive.

L'allure de ces courbes indique la présence des deux phénomènes de diffusion car dans certains cas le rapport d'absorbances augmente et, dans d'autres cas, il diminue (migration et sorption).

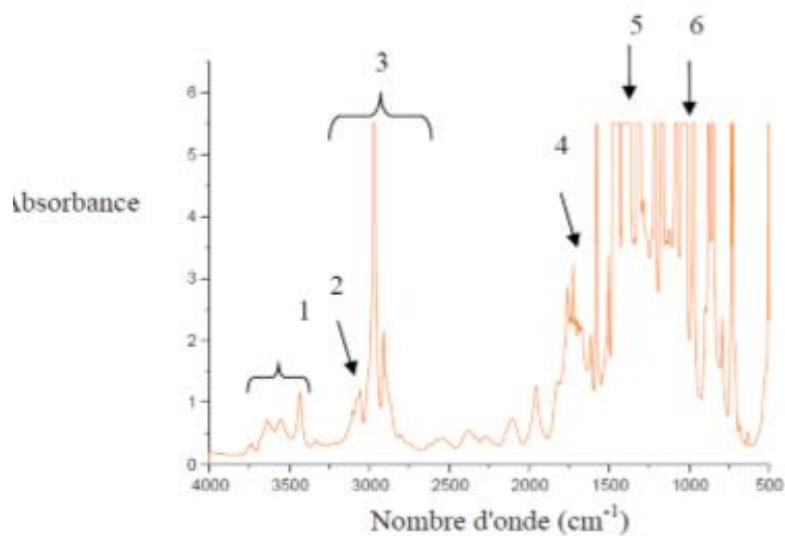
Nous remarquons aussi que les rapports d'absorbances sont moins élevés dans le cas des pastilles traitées au plasma que celles qui ne l'ont pas été, ce qui confirme qu'il y a un effet positif du traitement sur la diminution du phénomène de migration.

### ➤ Analyse du spectre infrarouge du témoin PET

La figure 6.15 représente le spectre IR de la pastille PET avant mise en contact avec le milieu simulateur (témoin).



**Figure 6.15** : Spectre infrarouge de la pastille de PET témoin.



**Figure 6.16** : spectre IR du PET témoin observé dans d'autres travaux [83,50].

Le tableau 6. Résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge de la pastille PET témoin représenté sur la figure 6.16

**Tableau 6.5** : Principales bandes caractéristiques de la pastille de PET témoin

Numéro	nombre d'onde	Mode de vibration	Groupement
1	3639-3556	OH	Acide carboxylique, alcool
2	3054	CH aromatique	Acide carboxylique
3	2971-2908	CH	Ethylène glycol
4	1725	C=O	Ester
5	1475	CH <sub>2</sub>	Ethylène glycol
6	1074	C-O	Alcool, éther

D'après les figures 6.15 et 6.16 et le tableau 6.4 on observe que le spectre IR de la pastille PET avant mise en contact avec le milieu simulateur n'est pas identique au spectre observé dans d'autres travaux [50,83] vu que les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels : OH, CH aromatique, et CH situés à  $3639-3556\text{ cm}^{-1}$ ,  $3054\text{ cm}^{-1}$ , et  $2971-2908\text{ cm}^{-1}$  respectivement n'ont pas été détectés, par conséquent une estimation semi quantitative de la migration des additifs s'avère impossible.

### 6.4. Conclusion

L'étude préliminaire a permis de montrer que le suivi du taux de variation de masse permet de mettre en évidence, la présence des deux phénomènes d'interactions entre les pastilles et le milieu simulateur (huile d'olive) à savoir la sorption et la migration. En effet, les interactions sont plus importantes dans le cas des échantillons de PP et PET non traités.

L'étude morphologique des éprouvettes a confirmé la diffusion des additifs vers le milieu simulateur. La diffusion la plus importante a eu lieu dans le cas des éprouvettes de PP et PET non traitées.

Le traitement au plasma dépend des deux paramètres étudiés, à savoir, la puissance et la distance entre l'échantillon et la source plasma.

Les résultats de XRF viennent conforter ceux obtenus dans l'étude de la variation de masse ainsi que ceux obtenus par l'étude morphologique des pastilles.

L'analyse par spectroscopie FTIR nous a permis de mettre en évidence l'existence de phénomènes de migration ainsi qu'une sorption.

Par ailleurs, c'est les pastilles n'ayant pas été traitées qui ont montré une plus grande sensibilité au phénomène de migration et un phénomène de sorption.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Les phénomènes de transfert de masse aux interfaces emballage-aliment contribuent fortement aux propriétés de barrière et de sélectivité des emballages, ainsi qu'à la sécurité des aliments emballés. La migration des additifs, liée au contact des emballages en plastiques, donne lieu à des fractions très diverses qui peuvent affecter les propriétés mécaniques du polymère ainsi que la nature du milieu au contact.

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

Pour ce faire, Les essais de migration ont été effectués avec agitation continue à 40°C durant 12 jours avec l'huile d'olive comme milieu simulateur.

L'étude du phénomène de migration a compris :

- Une étude basée sur la variation de masse des éprouvettes qui a permis d'analyser le comportement des pastilles de PP et de PET vis-à-vis du milieu simulateur.
- Une étude basée sur les résultats des différentes techniques d'analyses à savoir le MEB, la SAA, les spectroscopies IRTF a permis l'analyse de la migration spécifique des additifs.

Au terme de cette étude, plusieurs points méritent d'être soulignés :

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre clairement que le traitement au plasma a diminué les phénomènes de transfert entre l'emballage et l'aliment. En effet, les pastilles traitées au plasma air présentent des taux de variation de masse plus faibles ce qui prouve l'efficacité de cette approche.

Le phénomène est influencé par la puissance, et la distance entre l'échantillon et la source plasma.

Les résultats obtenus montrent que la puissance électrique et la distance sont des paramètres importants qui doivent être pris en considération lors du traitement plasma, mais en réalité il est difficile de déterminer quel est, parmi ces deux paramètres celui qui apporte le plus de modifications puisque leur effet semble être complémentaire.

La microscopie électronique à balayage a permis de prouver l'existence des interactions entre les éprouvettes traitées et non traitées et le milieu simulateur suite à l'observation de zones de dépression et de l'augmentation de la rugosité des surfaces des échantillons.

A travers les résultats obtenus par spectrométrie de fluorescence X, nous pouvons conclure que les phénomènes de migration et de sorption observés sont plus importants dans les pastilles non traitées. Ce qui met en évidence l'influence du traitement plasma.



## Conclusion générale

---

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 PP et PET et l'huile d'olive vierge, mais aussi de montrer l'efficacité de l'approche étudiée qui consiste en une réticulation superficielle.

Cette étude gagnerait à être complétée par :

- L'utilisation d'une formulation connue dans le but d'identifier les additifs qui ont migré avec exactitude.
- Le remplacement du gaz vecteur air par un autre gaz tel que l'hélium, ou l'oxygène
- L'utilisation de techniques d'analyse plus sophistiquées telles que la GC-MS, l'UV visible.
- L'estimation de la migration globale afin de savoir si les résultats des essais de migration sont conformes aux normes requises par la législation.
- L'étude toxicologique des différents composés détectés afin d'évaluer leurs effets sur la santé humaine.

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] A.M. Riquet, **Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur**, INRA, Paris, (1998).
- [2] J. Casimiro, **Modifications de matériaux polymères pour des visées antibactériennes**, thèse de doctorat en physique chimie, université paris-sud 11 ,301p, (2011).
- [3] K. S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H. J .Griesser. **Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization - A Review** , Plasma Process Polym, 3, 392, (2006).
- [4] Journal officielle de la république algérienne n°15, (2009).
- [5] P. Combette, I. Ernoult, **physique des polymères**, Québec, Canada : éditeurs Hermanne, 497p, (2005).
- [6] K. Kerboua, B. Amine, **Études expérimentale et numérique de la migration des constituants de l’emballage plastique à usage alimentaire : Cas des eaux embouteillées en PET**, mémoire fin d’étude, école nationale polytechnique d’Alger, (2015).
- [7] S. Gibaud, **Les polymères et leur chimie**, Laboratoire de Phamacie Clinique - UHP Nancy 1.65p.
- [8] Cercle nationale de recyclage. **Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation**. capturé par mémo web [www.cercle-recyclage.asso.fr](http://www.cercle-recyclage.asso.fr), (1999).
- [9] L. Konkol, **Contaminants levels in recycled PET plastic**, thèse de doctorat en génie de l’environnement, Swinburne University of Technology, Victoria Australia, (2004).
- [10] C. Bach Campa, **Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en polyéthylène téréphtalate (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrats**, thèse de doctorat en science des matériaux France, (2011).
- [11] F. Kouame Affouet Eulaiss, **étude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan côte d’ivoire)**, thèse de doctorat en pharmacie, université CHeikhanta Diop de Dakhar, (2004).
- [12] I. J. Chiang, C.Chau, S. Lee, **The Mass Transport of Ethyl Acetate in Syndiotactic Polystyrene**, Polymer Engineering and Science, Vol. 42, N°. 4, 724-732, (2002).
- [13] S.B. Kulkami, M.Y. Kariduraganavar, T.M. Aminabhavi, **Molecular Migration of Aromatic Liquids into a Commercial Fluoroelastomeric Membrane at 30, 40, and 50°C**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 3100-3106, (2003).

- [14] 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 polypropylène**, Thèse de doctorat en génie des procédés, université de Paris-Est, Paris, 185p, (2008).
- [15] A. Feigenbaum, **Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives**, L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2<sup>ème</sup> édition, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, 71-103, (1997).
- [16] P.Y. Pennarun, **Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles**, Thèse de doctorat en chimie, Université de Reims Champagne – Ardenne, (2001).
- [17] G. Allen, J.C. Bevington, S.L. Aggrwal, **Comprehensive Polymer Science. The synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers**, Pergamon Press, Vol. 7, 253-256.
- [18] F.L Bayer. **The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics**, Food Additives and Contaminants, Vol. 14, 661-670. (1997).
- [19] K.Grob, M. Biedermann, E.Scherbaum, M. Roth, K. Rieger, **Food contamination with organic materials in perspective: packaging materials are the largest and least controlled source?**, A view focusing on the European situation, (2006).
- [20] A.G. Melouet, A .P Saillar, P. Coulon, M. Druet, **Maitriser ensemble l'emballage alimentaire**, guide destiné aux entreprises agroalimentaires, (2009).
- [21] Office des publications officielles des communautés européennes, CONSLEG: 1982L0711, 11p, (1997).
- [22] M.Mosto, M.Bousmina, **Les polymères dans l'emballage**, Cours de chimie de l'ingénieur, Université LAVAL, Québec, Canada, capturé par mémo web <http://www.membres.multimania.fr/pmarcju/polymeres/plastique>.
- [23] C .Duval, **polypropylènes(PP)**, technique de l'ingénieur, Article, AM 3320, (2004).
- [24] N. Renaut, **Amélioration des propriétés et ignifuges du polypropylène**, thèse de doctorat en génie des matériaux, université des sciences et technologies de Lille1, (2008).
- [25] G.Chretien, H.Hatat, **Initiation aux plastiques et aux composites**, Paris, France : Edition Lavoisier TEC & Doc, Paris, (1990).
- [27] D.Gridaine, **Structure et propriétés des polymères**, Licence méthodes et conception avancées, PP 1-36, (2009).

- [28] B. Fayolle, **Vieillissement physique des matériaux polymères**, Techniques de l'Ingénieur, COR108, (2005).
- [29] Dexter, **UV stabilizers; Incyclopedia of chemical technology**, 3ème édition, Interscience publication, New York, (1984).
- [30] L.Nait Ali-Kako, **Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation**, Thèse de doctorat en Science des matériaux, Université de Montpellier, (2008).
- [31] L. Vouyovitch Van Schoors, **Vieillissement hydrolytique des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate) - État de l'art**, (2007).
- [32] LNE, **Laboratoire national de métrologie et d'essais : Vieille et Assistance sur la Sécurité Sanitaire des Matériaux et Emballages au contact des aliments, Outils d'assistance à la mise en conformité et textes réglementaires**, capturé par mémo web <http://www.contactalimentaire.com>, (2012).
- [33] A.Uzzan, **L'huile d'olive**, Manuel des Corps Gras, Paris : Lavoisier : 221-8, (1992).
- [34] Vierling, **Aliments et boisson Filière et produits**, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, Bordeaux, (2003).
- [35] M. Frenot, E.Vierling, **Biochimie des aliments**, centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, Bordeaux, (2001).
- [36] **Norme codex pour les huiles d'olive vierges et raffinées et pour l'huile de grignons d'olive raffinée**. CODEX STAN 33-1981, PP 1-6.
- [37] **Acide gras**, capturé par mémo web [http://tarweb.minfin.fgov.be/itarbel\\_ext/docs/h0015an1\\_F.htm](http://tarweb.minfin.fgov.be/itarbel_ext/docs/h0015an1_F.htm).
- [38] D.Ollivier, C.Pinatel, J.Artaud, **Le Nouvel Olivier**, N°44, (2005).
- [39] M. Kogoma, S. Okazaki, **Raising of ozone formation efficiency in a homogeneous glow discharge plasma at atmospheric pressure**, J. Phys. D: Appl. Phys. volume 27, (1994).
- [40] I. Langmuir, **Oscillations in ionized gases**, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S, vol. 14, p. 628, (1928).
- [41] P. K .Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N .Huang, **Plasma-surface modification of biomaterials** , Materials Science and Engineering, 36, 143, (2002).

- [42] S-B. Christian, **Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux**, thèse pour l'obtention du grade de maître ès sciences, Université Laval Québec, (2007).
- [43] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. leprince, **Atmospheric pressure plasmas**, Spectrochimica Acta Part B :Atomic Spectroscopy,57, 609, (2006).
- [44] N.Ikhlef, **Modélisation numérique d'une Installation convertisseur –plasma d'induction en vue d'une commande optimale**, thèse de doctorat en électronique, université de Batna, 192P, (2011).
- [45] U.Kogelschatz, **Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications**, Plasma Chemistry and Plasma processing, Vol. 23, No. 1, (2003).
- [46] J.M. Lane, D.J .Hourston, **Surface treatment of Polyolefins**, Progress in Organic Coatings, 21, 269-284, (1993).
- [47] D. Briggs, D. M. Brewis, R. H. Dahm, I. W. Fletcher, **Analysis of the surface chemistry of oxidized polyethylene: comparison of XPS and ToF-SIMS**, 35, 156, (2003).
- [48] S. M. Desai, R. P. Singh, **Surface modification of polyethylene in long term properties of polylefins**, Advances in Polymer Science, 169, 231, (2004).
- [49] M. Ozdemir, C. U. Yurteri, H. Sadikoglu, **Physical polymer surface modification methods and application in food packaging polymers** , Critical Reviews in Food Science and Nutrition,39, 457, (1999).
- [50] K.Abed, **Etude de l'effet du traitement par une source Plasma Inductif sur les interactions contenu/contenant, cas des emballages destinés aux corps gras**, Mémoire de master en génie de l'environnement, école nationale polytechnique d'Alger,(2015).
- [51] O. Bouleghlimat , **Traitement de surfaces de films de polyimide par une décharge à barrière diélectrique**, magister en microélectronique, Université Mentouri Constantine, (2009).
- [52] S.Petit-Biolleau, **Préparation de surface du PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre**, thèse de doctorat en génie des procédés et hautes technologies, université Pierre et marie curie, 297P, (2003).
- [53] J.E.Klemberg –Sapieha, O.M.Kuttel, L.Martin, M.R.Wertheim, **Journal Vaccum Science and Technolgy**, A9(6), (1991).

- [54] E.M.Liston, L.Martinu, M.R.Wertheimer, **Plasma Surface Modification of Polymers for improved adhesion**, journal of adhesion science and technology, vol.7.n°10 (1994).
- [55] S-B Christian, **Fonctionnement de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique. Amination de surface et dépôt de couches minces par procédé de décharge par barrière diélectrique**, thèse de doctorat en matériaux et procédés, université Toulouse, (2009).
- [56] S .Benali, **traitement des surfaces polymères par plasma froid**, mémoire de fin d'études en physique des gaz et plasmas, université Abou Bakr Belkaid ,tlemcen , (2013).
- [57] F. Truica-Marasescu, M. R. Wertheimer, **Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films for Biomedical Applications**, Plasma Processes and Polymers, 5, 44, (2008).
- [58] I. Errifal, **Polymérisation et greffages induits par plasma froid basse pression de composés organophosphorés et fluorés pour l'amélioration des performances retard au feu du polyamide** , Thèse de doctorat, L'Université de Lille I, (2005).
- [59] E. Darque –Ceretti, E. Felder, J. M. Haudin, **Etude et analyse des surfaces de polymères**, Techniques de l'Ingénieur, AM 3 279, PP (1-22), (2003).
- [60] H. Schonhorn, F.W .Ryan, R.H .Hansen, **Surface Treatment of Polypropylene for Adhesive Bonding**, p. 93, (1970).
- [61] F. Poncinella, B.Chevetand, J.C. Brosse, **Modification of Isotactic Poly(Propylene) with a Nitrogen Plasma - Differences in Comparison to the Treatment with a Carbon-Dioxide Plasma**. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics. 192(7): p. 1589, (1991).
- [62] B.D .Ratner , A. Chilkotiand , G.P. Lopez, **Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications, in Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers**, R. d'Agostino and e. al, Editors, Academic Press: San Diego. p. 463, (1990).
- [63] V.Sciarratta, U .Vohrer, D.Hegemann, M. Müller, C. Oehr, **Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid**. Surface and Coatings Technology, 174–175, 805–810 (2003).
- [64] H. Paqueton, **Microscopie électronique à balayage Principe et équipement**, Techniques de l'ingénieur, réf P865, (2013).
- [65] J.L. Gardette, **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique**, Techniques de l'ingénieur, PP 12-16, P 3762, (2003).
- [66] C. Zeddani, **Etude de la migration spécifique des constituants des emballages plastiques à base de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments**, Thèse de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger, (2001).
- [67] T. Fleich , **La spectroscopie à transformée de fourier** . Support de cours de physique,

Université de Montréal, (2004).

[68] R.M.Silverstein, F.X.Webster, D.Kiemle, **Spectrometrie Identification of Organic compounds**, John Wiley and Sons, New York, PP 402, (1998).

[69] J-L.Gardette, **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique**, Technique de l'ingénieur, AM 3271, PP 1-17, (1998).

[70] **Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier** capturé par mémo web à partir de [www.biophyresearch.com](http://www.biophyresearch.com).

[71] A.EL Hajji, S.Zaydoun, **Cours de spectroscopie infrarouge**, université de Mohammed V, Master sciences analytiques, Rabat, Maroc.

[72] G. Béranger, H. Mazille. **Approches scientifiques des surfaces. Caractérisation et propriétés**, Techniques de l'Ingénieur, M 1425, PP (1-10), (2005).

[73] C.J.G.Plummer, **Caractéristique des polymères par microscopie électronique, technique de l'ingénieur**, AM 3282, PP (1-7), (2001).

[74] Henri Paqueton, **Microscopie électronique à balayage Principe et équipement**, Techniques de l'ingénieur, réf P865, (2013).

[75] E. P Bertin, **Principles and Practice of X-ray spectromertic Analysis**. Heyden & Son Ltd, London/ Plenum Press, New York, 679 pp, (1970).

[76] Ammar Mansouri, **Détermination du taux des oligoéléments sélénium et zinc dans le cheveu des patients atteints par le psoriasis au moyen de la spectrométrie par fluorescence X et de l'activation neutronique instrumentale**, thèse de doctorat en génie chimique, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, (2014).

[77] AMP TEK,**X-Ray fluorescence spectroscopy (XRF)**, (2002).

[78] M.S. Shackley, **X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology**, Springer Science+Business Media, LLC, (2011).

[79] Jean-Marie Mussini, **Mesures expérimentales et simulation Monte Carlo de la fonction de réponse d'un détecteur Si(Li) : application à l'analyse quantitative multi élémentaire par XRF et PIXE**, Physique Nucléaire Théorique, thèse de doctorat en science Université de Strasbourg, (2009).

[80] Fiche technique du PP, CEVITAL.

[81] Fiche technique du PET, CEVITAL.



[82] B.Hadj-Ali, **Etude de méthodes pour diminuer la contamination des aliments à partir des emballages alimentaire à base de PVC plastifié**, mémoire de fin d'études, école nationale polytechnique d'Alger, (2011).

[83] A. ait saada, **Etude d'interactions contenu/ contenant, cas d'emballages de corps gras**, mémoire de fin d'études en génie de l'environnement, école nationale polytechnique d'Alger, (2013).

# **Annexes**

# Annexes

## Annexe 1. Variation du taux de masse des pastilles du PP non coloré immergées dans l'huile d'olive à 40C°

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	44,53	44,88	0,78598699
2	45,54	45,95	0,90030742
3	46,1	46,54	0,95444685
4	47,12	47,40	0,59422750
5	39,10	39,45	1,66240409
6	40,26	41,64	3,42771982
7	40,28	40,70	1,04270109
8	40,87	41,17	0,734034744
9	41,37	41,56	0,45927002
10	38,13	38,47	0,89168630
11	40,70	41,07	0,90909099
12	43,82	44,39	1,30077590

**Annexe 2. Variation du taux de masse des pastilles du PET immergées dans l'huile d'olive à 40C°**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	29,97	30,15	0,60060060
2	25,53	25,70	0,66588327
3	25,97	26,01	0,15402387
4	32,18	32,17	-0,03107520
5	28,72	28,70	-0,06963788
6	28,04	28,03	-0,035663338
7	28,81	28,75	-0,20826102
8	33,90	33,80	-0,29498525
9	29,33	29,23	-0,340947835
10	25,55	25,45	-0,39138942
11	30,22	30,11	-0,36399735
12	27,22	27,16	-0,22042616

**Annexe 3. Variation du taux de masse des pastilles du PP traitées dans la condition CN1  
après contact avec le milieu simulateur**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	39,57	39,61	0,100984599
2	39,05	39,22	0,434339308
3	39,56	39,69	0,328614762
4	45,79	45,96	0,369886858
5	39,64	39,84	0,504540867
6	37,86	38,40	1,426307448
7	41,86	42,12	0,62118012
8	41,84	42,15	0,740917782
9	44,58	44,92	0,762673844
10	42,72	43,00	0,655430711
11	38,78	38,88	0,257864878
12	38,66	38,72	0,154958677

**Annexe 4. Variation du taux de masse des pastilles du PP traitées dans la condition CN2 après contact avec le milieu simulateur**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	41,26	41,26	0,412021328
2	45,11	45,29	0,399024606
3	44,04	44,28	0,544959128
4	41,83	42,00	0,406406885
5	44,47	44,75	0,629637958
6	42,16	42,27	0,260910815
7	42,37	42,66	0,660844937
8	44,64	44,90	0,582437276
9	42,11	42,40	0,688672524
10	43,34	43,67	0,761421319
11	38,83	39,14	0,798351788
12	45,29	45,60	0,68447781

**Annexe 5. Variation du taux de masse des pastilles du PP traitées dans la condition CN3 après contact avec le milieu simulateur**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	39,33	39,44	0,279684714
2	39,34	3952	0,457549567
3	40,21	40,40	0,470297029
4	38,55	38,75	0,518806744
5	35,98	36,20	0,611450806
6	36,22	36,58	0,993926007
7	37,66	3790	0,637280934
8	38,50	3877	0,701298701
9	40,68	41,08	0,983284169
10	38,74	39,18	1,135776975
11	35,14	3557	1,223676722
12	36,72	37,20	1,307189542

**Annexe 6. Variation du taux de masse des pastilles du PP traitées dans la condition CN4 après contact avec le milieu simulateur**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	38,29	38,43	0,365630713
2	40,00	40,20	0,5
3	43,16	43,36	0,463392029
4	38,93	39,16	0,590804007
5	37,92	38,20	0,738396624
6	36,56	3680	0,656455142
7	38,96	39,48	1,334702259
8	43,58	44,12	1,239100505
9	33,30	33,75	1,351351351
10	39,23	39,74	1,300025491
11	39,80	40,36	1,407035176
12	36,19	36,65	1,271069356



**Annexe 7. Variation du taux de masse des pastilles du PET traitées dans la condition CN1 après contact avec le milieu simulateur**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	26,40	26,42	0,075757575
2	29,81	29,86	0,16772895
3	30,97	30,99	0,06445786
4	24,00	24,02	0,08333333
5	29,66	29,67	0,033715441
6	27,18	27,22	0,147167034
7	25,50	25,54	0,156862745
8	25,05	25,06	0,0399201559
9	24,44	24,44	0
10	22,02	22,02	0
11	29,64	29,65	0,033738191
12	27,07	27,08	0,036941263

**Annexe 8. Variation du taux de masse des pastilles du PET traitées dans la condition CN2 après contact avec le milieu simulateur**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	28,87	2889	0,069276065
2	30,48	3050	0,065616797
3	23,05	2309	0,173535791
4	30,14	3015	0,0331785
5	28,41	2844	0,10559662
6	31,81	3184	0,094221105
7	25,38	2545	0,275049115
8	27,17	2723	0,220831799
9	26,74	26,80	0,223880597
10	28,06	28,20	0,498930862
11	24,15	2417	0,082815734
12	27,59	2760	0,036245016

**Annexe 9. Variation du taux de masse des pastilles du PET traitées dans la condition CN3 après contact avec le milieu simulateur**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	28,18	28,20	0,106458481
2	28,95	29,00	0,172711571
3	25,56	25,58	0,078247261
4	28,22	28,40	0,637845499
5	28,73	28,75	0,069613644
6	23,25	23,30	0,215053763
7	25,02	27,07	0,239808153
8	26,57	26,60	0,112909296
9	26,75	26,77	0,074766355
10	24,92	24,93	0,080256821
11	28,89	28,90	0,034614053
12	28,13	28,90	0,035549235

**Annexe 10. Variation du taux de masse des pastilles du PET traitées dans la condition CN4 après contact avec le milieu simulateur**

Temps (jours)	Masse Avant contact (mg)	Masse Après contact (mg)	Taux
1	3230	32,32	0,092879256
2	3055	30,58	0,098199672
3	2803	28,06	0,071352122
4	3002	30,05	0,099933377
5	2776	27,78	0,072046109
6	2579	25,85	0,2332648313
7	3011	30,20	0,298904018
8	2647	26,55	0,302228938
9	2486	25,05	0,764279967
10	2866	28,72	0,209351011
11	2845	28,46	0,035149384
12	2621	26,21	0,038153376

**Annexe .11. Teneur en métaux détectés dans le cas des pastilles PP traitées**

<b>Teneur (ppm)</b>	<b>Conditions</b>	<b>0j</b>	<b>5j</b>	<b>10j</b>
<b>Temps (jours)</b>				
<b>[Fe]</b>	Sans traitement	596,291	540,328	527,910
	CN1	596,291	552,6	604,055
	CN2	596,291	552,637	583,2
	CN3	596,291	565,202	594,11
	CN4	596,291	572,128	534,864
<b>[Cr]</b>	Sans traitement	606,030	443,97	434,451
	CN1	606,030	440,71	461,26
	CN2	606,30	474,55	448,81
	CN3	606,30	433,77	446,81
	CN4	606,030	391,37	435,58
<b>[Mo]</b>	Sans traitement	10,382	11,38	8 ,21
	CN1	10,382	9,49	13,76
	CN2	10,382	11,46	8,89
	CN3	10,382	13,98	13,03
	CN4	10,382	14,76	11,58
<b>[Zr]</b>	Sans traitement	10,874	19,40	18,19
	CN1	10,874	15,58	11,02
	CN2	10,874	14,25	17,88
	CN3	10,874	13,03	17,92
	CN4	10,874	14,76	11,58

**Annexe.12. Teneur en métaux détectés dans le cas des pastilles PET traitées.**

<b>Teneur (ppm)</b>	<b>Conditions</b>	<b>0j</b>	<b>5j</b>	<b>10j</b>
<b>Temps (jour)</b>				
<b>[Fe]</b>	Sans traitement	660 ,64	647,49	835,77
	CN1	660,64	680,76	760,73
	CN2	660,64	947,51	719,71
	CN3	660,64	725,69	617,07
	CN4	660,64	563,35	579,95
<b>[Cr]</b>	Sans traitement	240,48	299,32	330,92
	CN1	240,48	279,68	293,08
	CN2	240,48	250,58	309,62
	CN3	240,48	247,22	273,69
	CN4	240,48	266,48	289,74
<b>[Mo]</b>	Sans traitement	20,059	13,48	23,75
	CN1	20,059	19,40	16,64
	CN2	20,059	13,61	12,20
	CN3	20,059	11,21	20,27
	CN4	20,059	15,93	18,52
<b>[Zr]</b>	Sans traitement	18 ,25	22 ,85	19,74
	CN1	18 ,25	20,73	19,70
	CN2	18 ,25	20,61	18,75
	CN3	18 ,25	20,14	21,40
	CN4	18 ,25	21,22	22,03