

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



Département du Génie de l'Environnement  
CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES  
Division milieux ionisé et laser

Mémoire de projet de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de  
l'Environnement

Etude de l'effet du traitement par une source plasma  
inductif sur les interactions contenu/contenant, cas  
des emballages destinés aux corps gras

Présenté par : Abderrahmane BOUDIAF

Composition du jury :

Président	Mr. R. KERBACHI,	Pr	ENP
Encadreurs	Mme. N. BELHANECHÉ-BENSEMRA,	Pr	ENP
	Mr. H. BALOUL,	MAA	UMBB
Examinatrices	Mme. D. IKERMOUD,	AR	CRTS
	Mme. H. HADJAR,	MRB	CRAPC



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



Département du Génie de l'Environnement  
CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES  
Division milieux ionisé et laser

Mémoire de projet de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de  
l'Environnement

Etude de l'effet du traitement par une source plasma  
inductif sur les interactions contenu/contenant, cas  
des emballages destinés aux corps gras

Présenté par : Abderrahmane BOUDIAF

Composition du jury :

Président	Mr. R. KERBACHI,	Pr	ENP
Encadreurs	Mme. N. BELHANECHÉ-BENSEMRA,	Pr	ENP
	Mr. H. BALOUL,	MAA	UMBB
Examinatrices	Mme. D. IKERMOUD,	AR	CRTS
	Mme. H. HADJAR,	MRB	CRAPC

## ملخص

هذا العمل هو في سياق عملية مراجعة لمعالجة السطوح بلازما الأرجون للحد من هجرة الإضافات الواردة في البداية في بولي (كلوريد الفينيل) (PVC) وتحديد المواد المهاجرين. يتم تنفيذ الصياغة في وجود اللدنات 40 ٪. وتجرى الاختبارات الهجرة على 40 درجة مئوية مع الانفعالات في الغذاء المحاكاة، وهي زيت الزيتون الخام. هو درس ظاهرة الهجرة على أساس تحليل أولي على أساس التغيير الشامل في عينات من البلاستيك، فضلا عن استخدام ثلاث تقنيات التحليلية: تحويل فورييه الأشعة تحت الحمراء (FTIR) طيف الامتصاص الذري (SAA)، والتصوير المجهر الماسح الإلكتروني (SEM).

الكلمات الرئيسية: بلازما الأرجون، هجرة، PVC، FTIR، SAA، SEM.

### ABSTRACT

In this work we studied a surface treatment process using argon plasma to reduce the migration of the additives contained in the initial plastic package (PVC) stabilized with sunflower oil and to identify the migrant substances. One formulation were considered (in the presence of 40 % of plasticizer), migration tests are done under 40°C with agitation in crude olive oil.

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

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

### RESUME

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

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

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

## Dédicace

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon

bonheur Maman que j'adore

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est  
toujours sacrifié pour me voir réussir

Mon père

A ma sœur et ma première amie Soumia et mon petit

chouchou Racim A mes deux petits frères Zakaria et Fethi

A mes amis Mohamed, Fares et Amine

Mon exemple et mon cher professeur BELHANECHÉ

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient à mes côtés, mes  
camarades de classe qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures.

*Abderrahmane*

## REMERCIEMENTS

Au cours de la rédaction de ce manuscrit, j'ai imaginé en de nombreuses occasions avec impatience le moment où j'écrirai cette page de remerciements, le soulagement de terminer ce long « parcours du combattant » et de tourner une page de ma vie.

Mais face à cette page blanche, je m'aperçois que l'effort consacré en méritait la peine et que j'ai eu la chance de travailler avec des personnes passionnées par ces disciplines scientifiques, qui m'ont conseillée durant ces quatre mois et surtout qui m'ont beaucoup apporté dans tous les sens du terme.

Tout d'abord, je tiens à remercier les différents membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et en particulier, Mr R. KERBACHI, ainsi Mme H. HADJAR et Mme D.IKERMOUD qui me font l'honneur d'accepter de l'examiner.

Je tiens à remercier madame N. BELHANECHÉ-BENSEMRA professeur à l'ENP, Mr M.M. ALIM et Mr H. BALOUL mes trois « *encadreur de mon PFE* » chacun dans leur domaine.

Mr ALIM, merci pour m'avoir tenu « *les mains et... aussi les pieds* », pour ta gentillesse et pour m'avoir guidée par tes conseils scientifiques.  
En fin :

Je tiens à remercier le laboratoire de chimie de l'entreprise CABEL, pour son matérielle.

# Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	12
<u>Chapitre 1: Généralités sur les emballages alimentaires plastiques et les corps gras</u>	
1.1 L'emballage alimentaire.....	15
1.2 Les emballages plastiques.....	15
1.2.1 Définition et Classification des polymères.....	15
1.3 Introduction au PVC.....	17
1.3.1 Définition .....	17
1.3.2 Production du PVC.....	18
1.3.3 Polymérisation.....	18
1.3.4 Additifs.....	19
1.3.5 propriétés du PVC .....	21
1.3.6 Applications du PVC.....	21
1.3.7 Risques liés au PVC.....	21
1.3.8 Le PVC et l'environnement.....	22
1.4 Corps gras .....	22
1.4.1 Définition .....	23
1.4.2 Paramètres physico-chimiques des corps gras .....	24
1.4.3 Huile d'olive .....	24
1.4.3.1 Définition .....	24
1.4.3.2 Composition chimique et caractéristiques.....	24
<u>Chapitre 2: les interactions contenu/contenant</u>	
2.1 Introduction.....	26
2.2 Les interactions contenu/contenant.....	26
2.2.1 La perméation.....	26
2.2.2 La sorption .....	27

2.2.3 La migration .....	27
2.3 Les facteurs d'influence sur la migration .....	28
2.4 Les sources de contamination de l'aliment. . . . .	28
2.5 Conséquences des interactions contenus/ contenants .....	29
2.5.1 Conséquences sur les produits emballés .....	29
2.5.2 Conséquences sur les matériaux polymères .....	29
2.6 Normes, réglementation et sécurité alimentaire liée aux emballages. . . . .	30
2.6.1 Normalisation des plastiques.....	30
2.6.2 La réglementation européenne sur les matières plastique en contact avec les aliments	30
2.6.3 Surveillance et contrôle .....	30
2.6.4 Essai de migration .....	31
2.6.4.1 Milieu d'essai (directive 97/48/CE).....	31
2.6.4.1 Condition de migration (Directive 97/48/CE) .....	32
2.6.4.2 Limite de migration.....	32

### Chapitre 3: généralités sur le plasma

3.1 Définition du plasma. . . . .	35
3.2 Classification des plasmas .....	35
3.3 Les différents modes de couplage RF .....	37
3.3.1 Le couplage capacitif CCP.....	37
3.3.2 Le couplage inductif ICP.....	37
3.4 Les types de traitements par plasma .....	38
3.4.1 Dépôt.....	38
3.4.2 Gravure.....	38
3.4.3 Traitement de surface .....	38
3.5 Les avantages et les inconvénients des traitements par plasma .....	40

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

4.1 Introduction.....	42
4.2 La Spectrométrie D'absorption Atomique.....	42
4.2.1 Définition .....	46



## Chapitre 5: produits utilisés et méthodologie expérimentale

5.1	Introduction.....	50
5.2	Préparation des plaques de PVC.....	50
5.2.1	Formulation et mise en œuvre.....	51
5.3	Fixation des Paramètres à étudier.....	52
5.4	Traitement par le plasma d'argon... ..	53
5.4.1	Préparation des échantillons pour le traitement.....	53
5.4.2	Dispositif expérimental.....	54
5.4.3	Mode opératoire du traitement au plasma d'argon.....	55
5.5	Mode opératoire des essais de migration.....	55
5.6	Mesure et méthode d'analyse de la migration.....	57

## Chapitre 6: Résultats et discussions

6.1	Introduction.....	61
6.2	Etude préliminaire des interactions emballages/Milieu simulateur basée sur la variation de masse.....	61
6.3	Etude des interactions basée sur les résultats d'analyse physicochimiques.....	61
6.3.1.	Analyse morphologique par le microscope optique.....	66
6.3.2.	Analyse morphologique par le MEB.....	68
6.3.3.	Analyses IRTF.....	70
6.3.4.	Analyses RAMAN... ..	73
	Conclusion générale.....	78
	Références bibliographiques... ..	81
	Annexes.....	85

## Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma du processus de production du PVC .....	17
Figure 2.1 : Schéma des différentes interactions possible entre contenant et son contenu.....	26
Figure 2.2: Schéma représentatif des facteurs influant sur la migration .....	28
Figure 3.1 : Comment passer du gaz au plasma .....	35
Figure 3.2: les différents modes de couplage inductif.....	37
Figure 3.3: Processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid .....	39
Figure 6.1: Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC non traitées et traitées par plasma pour un temps d'exposition de 1 minute.....	62
Figure 6.2: Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC non traitées et traitées par plasma pour un temps d'exposition de 2 minute.....	63
Figure 6.3: Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour une puissance de 50W.....	63
Figure 6.4: Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour une puissance de 100W.....	64
Figure 6.5: Effet de la pression sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour une puissance de 150W et un temps d'exposition fixé à 2min.....	65
Figure 6.6: Analyse par Microscope Optique des pastilles de PVC traitées dans différentes conditions .....	68
Figure 6.7 : Analyse par MEB des pastilles de PVC traitées et non traitées.....	69
Figure 6.8 : Spectres infrarouges des pastilles de PVC non traitées et traitées sous la condition CN3 respectivement, et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (2,8 et10 jours) .....	71

## Liste des tableaux

Tableau 3.1 : les simulateurs d'aliments.....	31
Tableau 3.2 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).....	32
Tableau 3.3: Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).....	32
Tableau 5.1: Caractéristiques de la résine de PVC brute utilisée .....	50
Tableau 5.2 : La formulation réalisée (les teneurs sont exprimées en grammes de PVC en résine).....	52
Tableau 5.3 : Conditions de travail du réacteur plasma .....	53
Tableau 6.1: Les conditions de traitements des échantillons de PVC .....	61
Tableau 6.2: les conditions de traitement par plasma d'argon .....	63
Tableau 6.3: les conditions de traitement par plasma d'argon .....	64
Tableau 6.4:Bandes caractéristiques dues aux additifs.....	70
Tableau 6.5: Bandes apparaissant dans le spectre Raman du PVC témoin.....	74

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

**CDTA** : Centre de Développement des Technologies Avancées.

**Ca** : Calcium

**CCE** : Commission des Communautés Européennes

**CVM** : Chlorure de Vinyle Monomère

**DBP** : Dibutyle Phtalate

**DLC** : Date Limite de Consommation

**ICP** : Plasma Couplage Inductif

**IRTF** : Spectroscopie IR à Transformée de Fourier

**mg** : Milligramme

**ml** : Millilitre

**Pb** : Plomb

**PET** : Polytéréphtalate d'éthylène.

**PVC** : Polychlorure de Vinyle

**QMA** : Concentration Maximale par unité d'emballage.

**QM** : Concentration Maximale dans le matériau d'emballage

**SAA** : Spectrométrie d'Absorption Atomique

**Zn**: Zinc

# *Introduction générale*

## **Introduction générale :**

**L**es emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur, Parmi eux, les emballages en matière plastique qui sont en constante évolution, donnant lieu à une diversité d'applications. L'emballage plastique dit thermoplastique est un acteur présent dans plusieurs secteurs d'industrie et de la distribution agro-alimentaire. Il joue un rôle actif et positif dans la chaîne du produit jusqu'à l'utilisateur final[1].

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, il permet de contribuer au maintien de la qualité et d'augmenter la durée de conservation des aliments frais et transformés, dont il faut également que le matériau utilisé soit plus ou moins inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle[2].

Il existe des problèmes de compatibilité entre ces emballages et les aliments. En effet, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant qui est inévitable, il est donc possible que leurs constituants chimiques migrent dans les denrées alimentaires emballées. Des quantités infimes de constituants chimiques peuvent être libérées au contact de certain type d'aliments. Cette libération est techniquement appelée migration et peut être définie scientifiquement comme transfert de masse à partir d'une source externe dans les aliments. Elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur le plan organoleptique que toxicologique. Et par conséquent peut induire des conséquences non négligeables sur la santé. [1].

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

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

Dans le cadre de ce présent travail, nous avons cherché à diminuer ce phénomène migratoire en modifiant la surface du polymère par réticulation en faisant un traitement par plasma.

Ce procédé vise à rapprocher les chaînes moléculaires du polymère. Ceci fait augmenter sa cohésion, diminuer le volume libre ainsi créer un réseau tridimensionnel à la surface du polymère. Ce réseau jouera le rôle d'une barrière qui empêche les additifs contenus dans l'emballage de migrer vers l'aliment et vice-versa, aussi l'aliment ne pénètre pas à l'intérieur du polymère.

Le traitement par plasma dépend de quatre paramètres important :

- La puissance injectée à la source 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 essayé d'optimiser le traitement par plasma, ceci dit en balayant la puissance, le temps d'exposition des échantillons au plasma et la pression, tout en gardant la distance entre l'échantillon et la source à une distance fixe. Cela nous permettra de voir l'influence de chaque paramètre afin de réduire le phénomène de migration des additifs contenus initialement dans le poly (chlorure de vinyle) PVC stabilisé à l'huile de soja.

Le présent mémoire est organisé de la manière suivante :

- La première partie consiste en une étude bibliographique composée de cinq sous chapitres. Le premier introduit les polymères dans les emballages et des généralités sur le poly(chlorure de vinyle) ainsi sur les corps gras , le second traite les différentes interactions existantes entre l'emballage, l'aliment et son environnement, le troisième compte le traitement par plasma, le quatrième explique le cadre réglementaire tandis que le cinquième décrit les différentes techniques d'analyses utilisées ;
- La deuxième partie est consacrée à la description de la méthodologie expérimentale suivie, le matériel et produits utilisés.
- Les résultats expérimentaux et les interprétations sont présentés dans la troisième partie de ce mémoire.
- Enfin, nous terminons le présent manuscrit par une conclusion générale et les perspectives qui se dégagent ce travail.

***Chapitre 1 :***  
***Généralités sur les emballages***  
***alimentaires plastiques et les***  
***corps gras***



## 1.1 L'emballage alimentaire

Au cours des cinquante dernières années, l'emballage des produits alimentaires a connu un développement lié à de profondes mutations tant technologiques que socio-économiques [3].

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

L'évolution des modes de vie a généré de nouveaux besoins vis-à-vis de l'emballage des produits alimentaires et entraîné l'émergence de nouveaux modes de distribution. L'emballage, créateur de marque, est un partenaire incontournable de tous les secteurs industriels. Le premier secteur utilisateur d'emballages est l'industrie agroalimentaire qui absorbe plus de 60 % des emballages produits, suivie par l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques et la parfumerie (12 %), puis viennent les détergents, les produits d'entretien, la chimie, les industries manufacturières, la distribution [4].

Les principales fonctions de l'emballage alimentaire sont [4]:

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

## 1.2 Les emballages plastiques

### 1.2.1 Définition et Classification des polymères

Il est d'usage de distinguer quatre grandes classes de matériaux :

- les métaux et leurs alliages,
- les céramiques et les verres,
- **les polymères,**
- les matériaux composites.

Nous nous intéressons ici à la classe des polymères.

Les polymères sont des macromolécules constituées de milliers d'atomes, ils peuvent être naturels (cellulose, protéine) 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 polymères, se sont imposés dans tous les domaines, utilisés dans des objets les plus communs jusque dans des applications les plus sophistiquées. Leurs propriétés dépendent de l'architecture des chaînes atomiques les constituants. On distingue :

- les thermoplastiques,
  - les élastomères,
  - les thermodurcissables.
- a. Les polymères **thermoplastiques** sont recyclables. Ces derniers sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées, la cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires de Van der Waals. Certains de ces polymères sont semi cristallins, ils contiennent alors des zones amorphes et des régions cristallines ordonnées.
  - b. Les **élastomères** sont des matériaux amorphes. Ils sont constitués de macro - molécules linéaires reliées entre elles par quelques pontages entre leurs chaînes. La réaction chimique conduisant à ces liaisons entre chaînes s'appelle la vulcanisation et permet une réticulation du matériau.
  - c. Les polymères **thermodurcissables** sont amorphes et sont formés par un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont réticulés, le taux de réticulation étant de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères [5].

### **1.2.2 Propriétés apportées par les matières plastiques dans la fonction emballage**

Par rapport aux autres matériaux utilisés dans l'emballage (bois, carton, verre), les polymères plastiques apportent les atouts et les handicaps suivants [5] :

#### **Avantages :**

- légèreté, manutention plus facile, et réduction du coût de transport ;
- sécurité de manipulations et bonne tenue aux chocs, par comparaison avec le verre ;
- souplesse de formes et d'utilisations (rigide, semi-rigide ou souple, suivant le type de polymère utilisé) ;
- amortissement des chocs et des vibrations : sous forme de mousses ;
- isolation thermique : également sous forme de mousses ;
- transparence possible, coloration aisée ;
- coût.

#### **Inconvénients :**

- résistance mécanique inférieure à celle des métaux ;
- mauvaise tenue thermique (à chaud) ;
- inflammabilité (comme pour le carton) ;

- création possible d'électricité statique par frottement ;
- sensibilité aux ultraviolets (vieillessement à l'extérieur) ;
- difficulté de recyclage pour certains types de polymères.

### 1.3 Introduction au PVC

#### 1.3.1 Définition

Le PVC est issu principalement de deux matières premières. 57% de sel et 43% de dérivés du pétrole. Il se présente en poudre blanche. Celle-ci doit être additionnée de produits permettant sa transformation en objets finis.

Le PVC de formule générale  $-(CH_2 - CHCl)-n$  est un polymère synthétique (ou résine), qui est constitué par l'addition répétitive de chlorure de vinyle monomère (CVM) [6].

Une molécule de PVC contient 750 à 1500 monomères. Le polymère de base du PVC est mélangé à différents additifs afin d'améliorer ses propriétés [7]

#### 1.3.2 Production du PVC

Parmi les thermoplastiques les plus produits actuellement, le polychlorure de vinyle occupe la troisième place dans le monde de l'industrie plastique avec un taux de production de 16,5 % [8]. La fabrication du PVC se fait par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle monomère au moyen d'initiateurs appropriés. La figure 1.1 résume le processus de production industrielle du PVC.

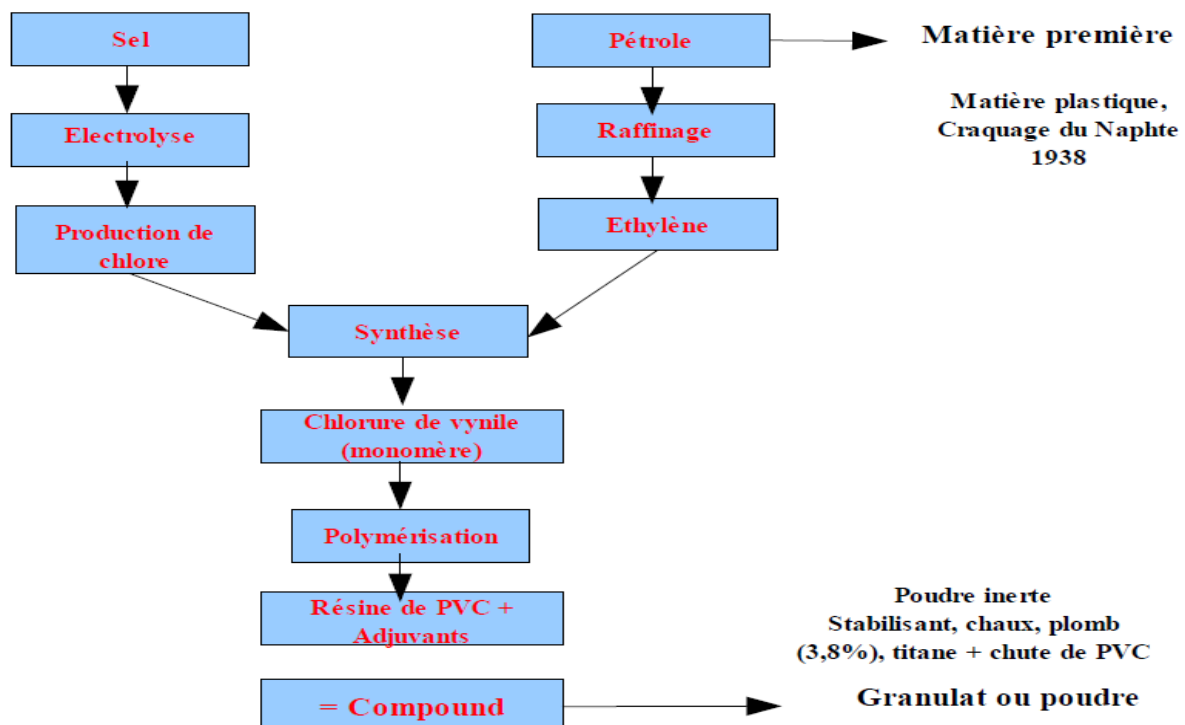


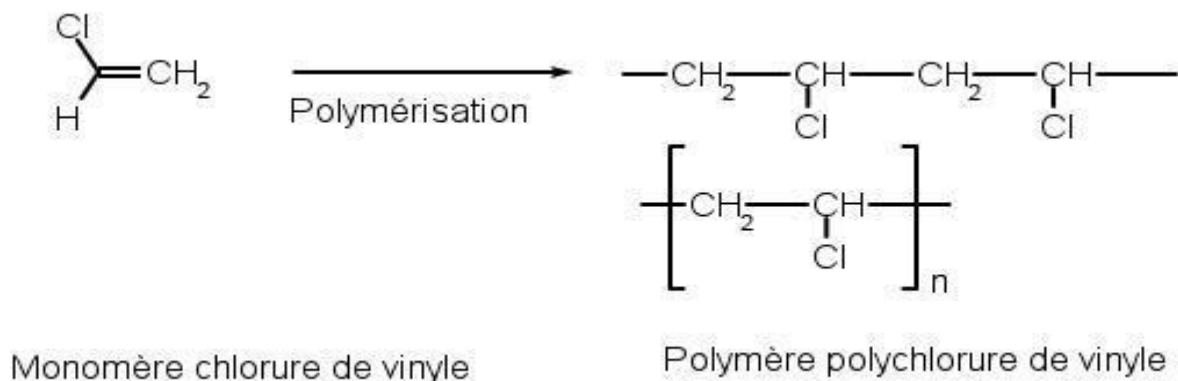
Figure 1.1 : Schéma du processus de production du PVC [8].

### 1.3.4 Polymérisation

C'est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur [9].

#### 1.3.4.1 Principe

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes déterminées (Figure 1.2). C'est une réaction fortement exothermique.



**Figure 1.2 :** Polymérisation du chlorure de vinyle monomère [9].

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du chlorure de vinyle monomère [10] :

- ✓ en suspension ;
- ✓ en masse ;
- ✓ en émulsion ;
- ✓ en micro suspension.

#### a. Polymérisation en suspension

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau + colloïde protecteur). On obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150  $\mu\text{m}$ ) en suspension dans l'eau.

Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau, par essorage ou décantation, puis séché et tamisé.

#### b. Polymérisation en masse

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

formation. Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. Il se présente sous forme de grains de 120 à 150 $\mu\text{m}$  de diamètre moyen.

### c. Polymérisation en émulsion

La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des micelles (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin). Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre (0,1 et 1 $\mu\text{m}$ ) appelée **latex**. Après passage dans des sècheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses de faible diamètre (10 à 100 $\mu\text{m}$ ) qui peuvent être classifiées et broyées.

### d. Polymérisation en micro suspension

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organosoluble, préparée à froid par un moyen mécanique, est polymérisée à chaud sous agitation lente. On obtient alors des particules de taille comprise entre (0,2 et 4 $\mu\text{m}$ ) qui subissent ensuite un traitement et un séchage semblables à ceux du procédé de polymérisation en émulsion. C'est le processus de polymérisation en suspension qui est le plus utilisé (80%) lors de la production commerciale du PVC.

## 1.3.5 Additifs

Le PVC ne s'utilise pas sous une forme " pure " pour sa transformation en produit fini nécessite l'ajout d'additifs. Qui désignent une substance chimique liquide ou en poudre, souvent ajoutés lors de la préparation des polymères afin d'en modifier soit les propriétés mécaniques, physiques soit l'aspect général [5]. Divers produits sont incorporés dans le PVC, parfois en proportion très importante par rapport au polymère : ils sont indispensables car ils facilitent la mise en œuvre et permettent de faire varier les caractéristiques de la résine dans des proportions importantes (plastifiants, charges, pigments etc.).

### ❖ Stabilisants

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction Auto catalytique). Il y a déshydrochloruration intramoléculaire du polymère, donnant lieu à la formation de chaînes polyéniques conjuguées et à l'apparition d'une coloration jaune puis brune, progressivement. La poursuite intermoléculaire de la déshydrochloruration provoque une réticulation des chaînes entre elles, conduisant à l'obtention d'un produit charbonné infusible. Le rôle de la stabilisation est double, il permet de fixer le chlorure d'hydrogène libéré pour empêcher la réaction autocatalytique, d'une part, et il réagit sur les liaisons insaturées pour supprimer les structures polyéniques, d'autre part. Ils sont incorporés à des taux de 1 à 8 % [5].

❖ **Lubrifiants**

Les lubrifiants sont destinés à faciliter la mise en œuvre de la matière en particulier au cours de l'injection, ils réduisent le frottement entre la matière et l'acier de l'outillage. Ils sont utilisés entre 1 à 2 % de la matière d'œuvre [5].

❖ **Plastifiants**

Les plastifiants sont des solvants lourds, qui incorporés au polymère de base, modifient sa structure. Le polymère modifié peut donner un matériau souple et flexible au lieu d'un matériau rigide. Les plastifiants les plus fréquemment utilisés sont les esters phtaliques (diisooctyle, dibutyle, diisononyl etc.), phosphoriques et adipiques [5].

❖ **Les charges**

Les charges et renforts sont utilisés en grande quantité dans le polymère pour diminuer son coût et augmenter la résistance mécanique du produit fini. Exemple : fibre de verre. Ils sont ajoutés en proportion variant de 5 à 60 % [5].

❖ **Les colorants et les pigments**

Les colorants solubles sont introduits dans le polymère, les colorants insolubles sont mis sous forme de dispersion au moment de la transformation de la matière plastique. Ajoutés à faibles doses, en général (0,1 à 4 %), ces derniers permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue. Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le polymère et se retrouvent sous forme de suspension de particules dans le produit fini [5].

❖ **Agents antichocs**

Ils sont destinés à améliorer la résistance aux chocs du PVC, en particulier à basse température. Ils sont généralement des polymères et des copolymères de types polyéthylènes chlorés.

❖ **Les ignifugeants**

Sont des composés qui contiennent des halogènes (paraffines chlorées, chlorobenzène), des dérivés de l'antimoine, du phosphore (phosphates, phosphites et phosphonates), du bore et de l'azote. Ces additifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu [5].

❖ **Autres adjuvants**

Selon l'application du PVC On peut lui rajouter des produits tels que des agents antistatiques, fongicides, gonflants, et des agents protecteurs contre le rayonnement ultraviolet.

**1.3.6 Propriétés du PVC**

### 1.3.6.1 Propriétés physiques

- L'indice de viscosité est calculé à partir de la mesure de la viscosité relative à 25C° d'une solution de PVC de concentration déterminée (0,5% en masse) dans la cyclohexanone. Ce repère caractérise l'augmentation de viscosité apportée par la dissolution du polymère dans le solvant.
- Densité :
  - a. Mélanges non plastifiés (rigides) : environ 1,4 ;
  - b. Mélanges plastifiés : 1,2 à 1,3.
  - c. Cependant, l'addition de charge a pour effet d'augmenter la densité jusqu'à 2 [11].

### 1.3.6.2 Propriétés chimiques

- **Résistance aux agents chimiques** : Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimique, une gamme étendue d'applications où cette qualité revêt une importance primordiale. Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés) [12].
- **Tenue à la lumière (Résistance photochimique)** : Compte tenu des précautions spéciales prises tant au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présentent une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [12].

### 1.3.6.3 Comportement au feu

Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto extinguable. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement [13].

## 1.3.7 Risques liés au PVC

### 1.3.8.1 Risques liés à la résine

Le polychlorure de vinyle n'est pas considéré jusqu'à présent comme dangereux par lui-même à température ambiante. Bien que, les résines, homopolymères peuvent contenir des teneurs variables (de 1 à 100ppm dans des cas exceptionnels) de monomère résiduel : le chlorure de vinyle. Ces teneurs, qui tendent actuellement à diminuer, dépendent des procédés de fabrication et du traitement final du polymère.

Sachant que Le chlorure de vinyle est un produit gazeux très dangereux en raison notamment de ses propriétés cancérigènes : l'inhalation de vapeurs de chlorure de vinyle est susceptible de provoquer des lésions osseuses et angioneurotiques et d'induire certains cancers [14].

### **1.3.8.2 Risques liés aux additifs**

La fabrication et la polyvalence du PVC implique, pour sa fabrication, l'utilisation d'additifs comme des stabilisants, plastifiants. Parmi les plastifiants utilisés, certains phtalates sont au centre de questions. Au cours du temps, ils peuvent se retrouver en surface des objets souples en PVC. C'est pourquoi une Directive Européenne a réglementé leur usage notamment dans la fabrication de jouets et autres objets de puériculture [15].

En voici les principales :

- Le rejet de dioxine : en cas de combustion de PVC, il a été démontré que dans le contexte d'un incendie, la formation de dioxine est infime.
- Le PVC provoquerait des allergies : L'innocuité du PVC est avérée. Stable et inerte, il ne dégage pas d'éléments toxiques par simple contact.
- Le PVC contiendrait du plomb : la Directive Européenne avait fixé la date de 2010 pour une réduction de 50 % des stabilisants au plomb et celle de 2015 pour un PVC produit 100% sans plomb. Cet objectif est déjà atteint par les fabricants de PVC [15].

### **1.3.9 Le PVC et l'environnement**

Le PVC est la seule matière plastique d'usage courant constituée de plus de 50% de matières premières d'origine minérale (sel) dont la source est considérée comme inépuisable. De ce fait, sa part d'énergie fossile non renouvelable (pétrole) et donc son impact environnemental, sont limités comparativement aux autres grands polymères. De plus, au même titre que ces autres grands polymères transformés, le PVC ne fait pas exception et n'est pas classé «dangereux» selon les Directives Européennes. Du fait de son inertie, le PVC n'a pas d'impact sur la couche d'ozone, sur la qualité des eaux ou encore sur la faune et la flore. Néanmoins, comme toute activité industrielle, la production du PVC génère nécessairement des déchets qu'il convient de prendre en charge et de traiter [15].

## **1.4 Corps gras**

### **1.4.1 Définition**

Ce sont des composés d'origine animale ou végétale formés pour l'essentiel de triglycérides, d'esters d'acides gras et de glycérol. Ils sont présents dans la plupart des organismes animaux marins ou terrestres, où ils forment parfois une épaisse couche (tissus adipeux) servant de réserve énergétique. Les corps gras liquides à température ambiante sont appelés huiles et ceux qui sont solides sont appelés graisses. Les végétaux en contiennent une grande variété dans leurs graines (colza, lin) et fruits (olivier). Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques (éther ou le benzène). Leur densité est plus faible que celle de l'eau [16].



### 1.4.2 Paramètres physico-chimiques des corps gras

- **Masse volumique**

Représente la masse d'huile sur son volume à une température donnée [17].

- **Indice d'acide**

Représente la quantité d'acides gras libre. Ces acides sont responsables d'une plus grande facilité au rancissement [18].

- **Indice d'iode**

Il correspond au nombre de grammes d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100g de matière grasse [18]. Ce dernier permet de déterminer le degré d'insaturation d'un acide gras.

- **Indice de saponification**

C'est la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1g de corps gras [19].

- **Indice de peroxyde**

En présence de l'oxygène de l'air, les acides gras insaturés entrant dans la composition des corps gras s'oxydent en donnant des peroxydes. Ce phénomène a lieu au cours du stockage des corps gras. La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras montre son altération par oxydation. Cet indice est défini par le nombre de milliéquivalent d'oxygène par kilogramme de corps gras [19].

### 1.4.3 Huile d'olive

#### 1.4.3.1 Définition

L'huile d'olive est de l'huile obtenue à partir du fruit de l'olivier à l'exclusion des huiles obtenues par solvant ou par des procédés de ré estérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature. Elle est commercialisée selon les dénominations et définitions ci-après :

- **L'huile d'olive vierge** : est l'huile obtenue de 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 [20].

L'huile d'olive est dite extra vierge lorsqu'elle est issue d'une première pression à froid (procédés mécaniques uniquement), qu'elle présente un taux d'acidité inférieur à 0,8% (Définition de l'UE : l'acidité libre, exprimée en acide oléique, est au maximum de 0,8g pour 100g) ainsi qu'une couleur, une saveur et un arôme parfaits. Elle peut être filtrée ou non. L'huile d'olive vierge présente les mêmes caractéristiques à l'exception du taux d'acidité qui peut aller jusqu'à 2% [21].

- **L'huile de grignons d'olive brute** est l'huile de grignons d'olive destinée au raffinage en vue de son utilisation dans l'alimentation humaine ou destinée à des usages techniques.
- **L'huile de grignons d'olive raffinée** est l'huile obtenue à partir de l'huile de grignons d'olive brute par des techniques de raffinage.
- **L'huile de grignons d'olive** est l'huile constituée par le coupage d'huile de grignons d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge propre à la consommation.

#### **1.4.3.2 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 [22].

##### **Caractéristiques de l'huile d'olive [30] :**

- Point d'ébullition : 300 °C ;
- Viscosité (à 20 °C) : 84 CP ;
- Indice de réfraction : 1.4677-1.4705 ;
- Point de fusion : -6 °C ;
- Densité : 0,92 (1 litre d'huile d'olive pèse env. 920 g).

***Chapitre 2 :***  
***Les interactions***  
***contenu/contenant***

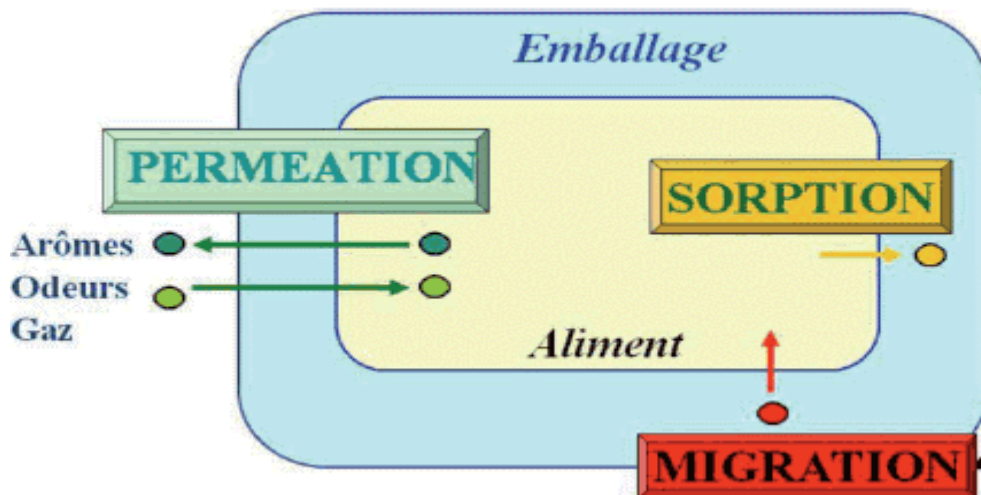
## 2.1 Introduction

La mise en contact d'un contenu (denrée alimentaire) et d'un contenant (emballage), dans des conditions définies de temps, de température, de surface relative, peut aboutir à des transferts de matière, aussi faible soit-elle, des produits en présence, c'est-à-dire passage de substances d'un milieu à l'autre. Les phénomènes d'échange entre le produit alimentaire et son emballage sont la résultante des interactions existant entre la matrice, l'emballage et son environnement [23].

## 2.2 Les interactions contenu/contenant

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivant [23, 2] :

- La sorption des constituants de l'aliment par l'emballage ;
- La perméation de substances d'un coté à l'autre des parois de l'emballage (constituants d'encre, de colles, de fongicides) ;
- La migration de substances présentes dans les matériaux d'emballage.



**Figure 2.1** : Schéma des différentes interactions possible entre contenant et son contenu [24].

### 2.2.1 La perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O<sub>2</sub> vers l'aliment, le CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur et substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment [25].

### 2.2.2 La sorption

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi d'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique. Si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrant [10].

### 2.2.3 La migration

Avant définir ce qu'est la migration on a besoin des notions :

- **Migrant** : qui est un constituant du matériau qui migre dans l'aliment (les plastifiants, les stabilisants etc.).
- **Migrât** : c'est l'ensemble des molécules ayant migré dans un aliment.
- **Les migrants potentiels**: Sont définie comme toute substance présente dans un matériau d'emballage pouvant migrer vers l'aliment. Les sources des migrants potentiels des emballages plastiques sont :
  - Les réactifs et produits de polymérisation.
  - Les additifs des polymères [26].
- **Migration** : transfert de substances présentes dans un matériau vers les denrées alimentaires en contact. La migration est donc un processus de contamination des aliments [26].

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, néoformés, etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire. De façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment. Par extension, le terme "migration" désigne la masse de ce qui migre et peut s'exprimer en *mg/kg* d'aliment en contact [1].

Le processus de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrit en trois étapes étroitement liées entre elles. Ces étapes sont les suivantes :

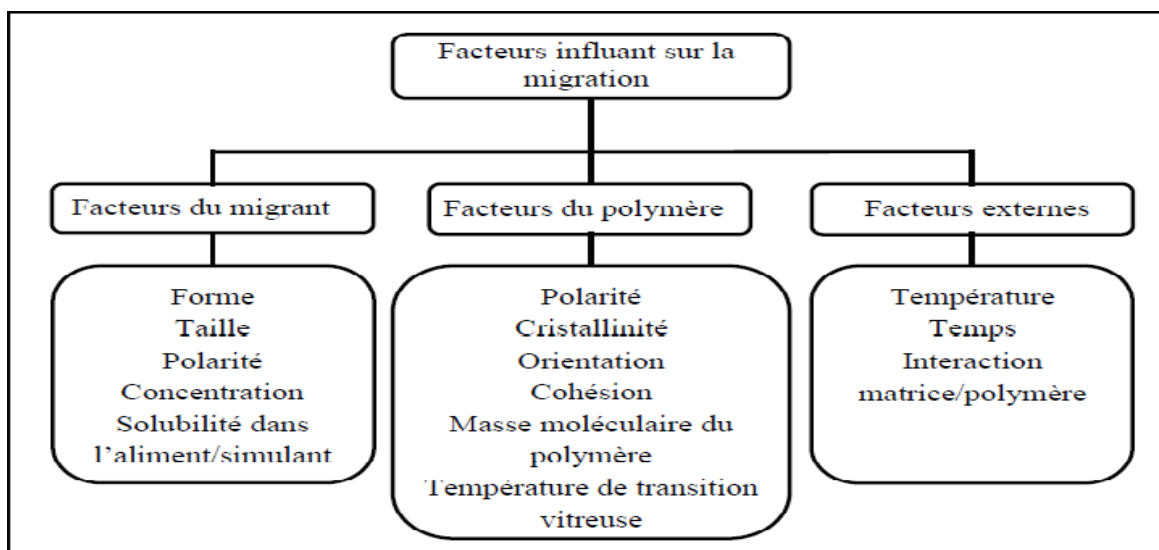
- a. La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion (*D*).
- b. La solvatation de l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage (*K*).
- c. La dispersion de la molécule diffusante dans l'aliment qui dépend de la solubilité et du coefficient de diffusion.

En passant dans l'aliment ces composés peuvent donner de mauvaises odeurs, un mauvais goût. Le produit alimentaire est donc dégradé. Ces composés peuvent être aussi inodores mais toxiques. La migration des stabilisants de l'emballage vers le produit provoquent une accélération de la dégradation de l'emballage [26].

- **Migration spécifique** : désigne l'étude de la migration, (la valeur de la migration d'un composé particulier) [26].
- **Migration totale** : masse totale cédée par un matériau à un aliment. La migration globale est la somme des migrations spécifiques. En pratique on détermine la migration dans des milieux modèles (ou simulateurs) [26].

### 2.3 Les facteurs d'influence sur la migration

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présente dans l'emballage comme la figure 2.2, ci-dessous l'indique.



**Figure 2.2:** Schéma représentatif des facteurs influant sur la migration [10].

### 2.4 Les sources de contamination de l'aliment

Elles sont au nombre de trois [2] :

#### a. L'emballage :

C'est la première source de contamination, en particulier aux additifs ajoutés au matériau plastique en vue d'améliorer sa qualité, de le stabiliser, de le rendre plus souple, de le plastifier ou encore de le teinter. Des monomères peuvent aussi être transférés à

l'aliment ; ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur les plans organoleptique que toxicologique.

**b. L'aliment :**

La deuxième source, en effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

**c. Contamination par l'environnement :**

C'est la dernière source, les différentes odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique.

**2.5 Conséquences des interactions contenus/ contenants**

**2.5.1 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.

**2.5.2 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.

## **2.6 Normes, réglementation et sécurité alimentaire liée aux emballages.**

### **2.6.1 Normalisation des plastiques**

La normalisation des plastiques, traitée dans les instances internationales, européennes et françaises s'est développée suivant deux axes principaux :

- **la normalisation des matériaux** : des produits de base et des matériaux polymères destinés à être transformés par des techniques adaptées à ces matériaux (injection, moulage, extrusion, enroulement, etc.) ;
- **la normalisation des produits finis** : traite des matériels et des objets en matières plastiques. Les organismes de normalisation dans le monde travaillent en général en commun pour établir des normes dont l'application se veut d'être mondiale. Il est toutefois admis que les pays peuvent émettre des documents normatifs nationaux. Ceux-ci font souvent l'objet de bases de travail pour les normes internationales ou européennes [27].

### **2.6.2 La réglementation européenne sur les matières plastique en contact avec les aliments**

Puisque les contenants plastiques sont très variés et utilisés dans le domaine alimentaire, plusieurs directives ont été adoptées par la CEE puis complétées ces dix dernières années. Les directives actuelles 2002/72/CEE, 82/711/CEE, 85/772/CEE établissent en fonction du matériau utilisé [28]:

- 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.

L'intérêt que présentent toutes ces directives est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et de s'assurer qu'il ne puisse pas céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine [28].

### **2.6.3 Surveillance et contrôle**

Devant le développement rapide des matériaux plastiques, le législateur a fait en sorte que les problèmes de la salubrité soient résolus en imposant que le choix de ces matériaux soit basé sur deux objectifs principaux [29] :

- réaliser l'aptitude à l'emploi ;
- ne pas nuire à la santé du consommateur.



### 2.6.4 Essai 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 température) sont normalisées.

La norme NF EN1186-1 de Janvier 2003 « Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires Matière plastique Partie 1 : Guide pour le choix des conditions et des méthodes d'essai en matière de migration globale ».donne le détail sur le choix des et des méthodes d'essai en matière de migration globale.

#### 2.6.4.1 Milieu d'essai (directive 97/48/CE et la norme NF EN1186-1)

Comme il n'est pas toujours possible d'utiliser des aliments pour tester des matériaux en contact avec les denrées alimentaires, on a recours à des simulateurs d'aliments.

Par convention, ceux-ci sont classés selon qu'ils possèdent les caractéristiques d'un ou de plusieurs types d'aliments. Les types d'aliments et les simulateurs d'aliments à utiliser sont indiqués au tableau 3.1 [30].

**Tableau 3.1** : les simulateurs d'aliments [30].

Type d'aliment	Classification conventionnelle	Simulateur d'aliment	Abréviation
Aliments aqueux (PH>4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur A est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE du conseil	Eau distillée ou eau de qualité équivalente	Simulateur A
Aliments acides (PH<4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur B est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	Acide acétique à 3M% (masse/volume)	Simulateur B
Aliments Alcoolisés	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur C'est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE modifie par la directive 200719/CE	Ethanol à 10%. Cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10%	Simulateur C
Aliments Gras	Denrées alimentaires pour lesquelles	Huile d'olive raffinée ou autres d'aliments gras	Simulateur D

	l'essai avec le simulateur D est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	simulateurs	
Aliments Secs	Prescrit par la directive 85/572/CEE	Poly (phénylèneoxide)	Simulateur E

**2.6.4.1 Conditions de migration (Directive 97/48/CE et la norme NF EN1186-1)**

Selon les conditions d'utilisation d'un emballage, la température et la durée du test de migration à prendre en compte sont définies dans les Tableau 3.2 et Tableau 3.3 :

**Tableau 3.2** : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) [30].

Conditions de contact réelles (temps)	Conditions d'essais
<5 min	5 min
5 min < t ≤ 0,5 h	0.5h
0,5 h < t ≤ 1 h	1h
1 h < t ≤ 2 h	2h
2 h < t ≤ 4 h	4h
4 h < t ≤ 24 h	24h
24 h < t	10j

**Tableau 3.3:** Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) [30].

Conditions de contact (température)	Conditions d'essais
< 5°C	5°C
5°C < T ≤ 20°C	20°C
20°C < T ≤ 40°C	40°C
40°C < T ≤ 70°C	70°C
70°C < T ≤ 100°C	100°C
100°C < T ≤ 121°C	121°C
121°C < T ≤ 130°C	130°C
130°C < T ≤ 150°C	150°C
T > 150°C	175°C

**2.6.4.2 Limite de migration**

Quatre limites de migration sont définies par les textes réglementaires européens [30] :

- **La Limite de Migration Globale(LMG)** : elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau. Elle est définie par la directive 90/128/CEE qui précise que cette limite est une mesure de l'inertie de l'emballage et permet un contrôle efficace.

Elle est fixée à 60 mg de migrant par kilogramme d'aliment dans les cas suivants :

- Tout dispositif de fermeture tel que les bouchons, joins ou les capsules.
- Des emballages qu'on peut remplir mais dont la surface est impossible à calculer
- Des objets ou des récipients qui peuvent être remplis, d'une capacité allant de 500 ml jusqu'à 10 l.

- **La Limite de Migration Spécifique(LMS)**: cette limite de migration concerne les migrants de façon individuelle, et est basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg/Kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 Kg ingère quotidiennement 1 Kg d'aliment emballé contact avec un matériau de 6 dm<sup>2</sup> de surface, soit :

$$LMS = \frac{DJT * 60}{60} = DJT * 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$$

Une substance qui aurait une LMS supérieure à la limite de migration globale (60 mg/kg ne se voit pas attribuer de limite de migration spécifique (la condition migration globale <60 mg/kg étant alors plus sévère).

Cette limite est fixée dans les « listes positives » sous l'abréviation LMS. (Directive 90/128/CEE)

- **Quantité maximale dans le matériau de l'emballage(QM)**

C'est la quantité maximale autorisée de substance (dose maximale d'emploi) dans le matériau 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 [30].

- **Quantité maximale par unité de surface(QMA)**

Cette restriction est la quantité maximale par unité d'aire d'emballage, employée lorsque la migration est inférieure à 0,05 mg/kg. C'est le cas des substances employées en très faibles quantités, dont la migration est faible et lorsque la migration totale reste acceptable [30].

***Chapitre 3 :***

***Généralités sur le plasma***

### 3.1 Définition du plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière et représente près de 99 % de l'univers. Il existe soit à l'état naturel (couronne solaire, Soleil, intérieur des étoiles,) soit en laboratoire où il est généralement produit par des décharges électriques. Les plasmas sont des gaz contenant des atomes, des molécules et des ions dans l'état fondamental ou dans un état excité, des électrons et des photons qui proviennent de la désexcitation des états excités [31]. Un plasma est électriquement neutre : nombre égale de particules chargées positivement et négativement. Contrairement à un gaz où les interactions sont de courte portée, dans un plasma les interactions sont donc de longue portée. Ceci implique un comportement collectif des particules [32].

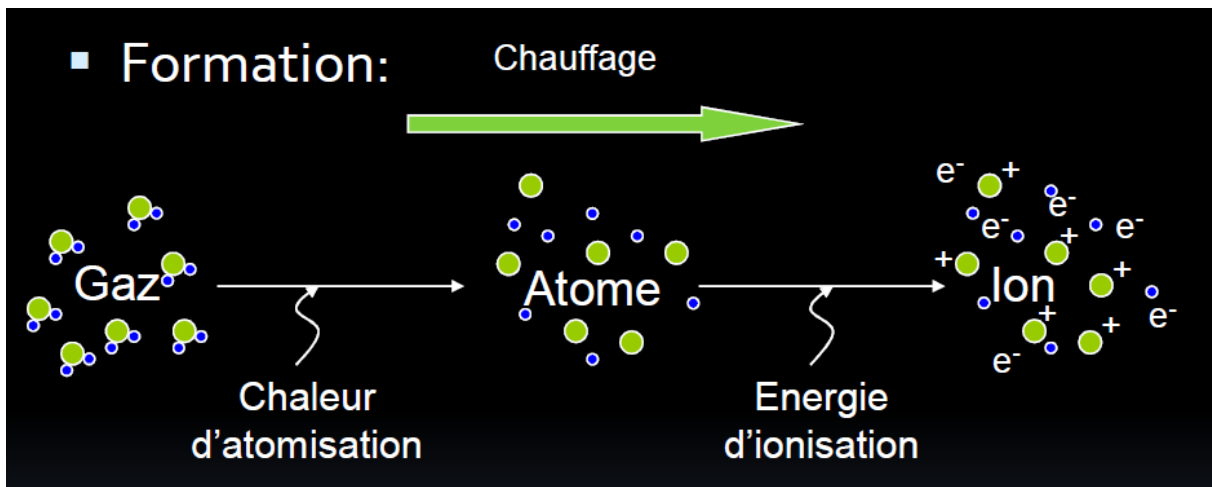


Figure 3.1 : Comment passer du gaz au plasma [31].

### 3.2 Classification des plasmas

Il existe trois types de plasma qui se différencient par leurs propriétés thermodynamiques [33] :

- **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 [34].
- **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 ( $10^5$ - $10^6 K$ ). 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. 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.

- a. **Décharges couronnes:** Ce type de plasma est très utilisé depuis plusieurs années pour le traitement des films plastiques. Une décharge couronne 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.
- b. **Décharge à barrières diélectrique:** 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 reliée à la masse. Pour éviter l'instabilité des charges et l'augmentation locale de la température, un courant alternatif est appliqué [35].

Ces types de plasma sont industriellement utilisés pour augmenter l'adhésion de certains matériaux polymère comme les polyoléfinés par introduction de groupements polaires.

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. De plus, il a été montré que les groupements polaires introduits par plasma atmosphérique sur des polyoléfinés sont très instables et les matériaux doivent être utilisés rapidement après traitement [36].

- **Plasma à basse pression**

Ces plasmas se font en réacteur fermé et sous vide (de  $1\text{mbar}$  à  $10^{-6}\text{mbar}$ ). L'équipement comprend un bloc de pompage, une enceinte étanche (en verre ou en alliage métallique) et une source d'excitation.

### 4.3 Les différents modes de couplage RF

#### 4.3.1 Le couplage capacitif CCP

Une décharge électrique capacitive est généralement composée de deux électrodes planes parallèles séparées par une distance de quelques centimètres. La première électrode est alimentée par une tension radiofréquence tandis que la seconde est reliée à la masse. Nous distinguons deux cas du couplage capacitif : le couplage capacitif à électrodes internes pour lequel les électrodes sont en contact direct avec le plasma ou bien, le couplage capacitif à électrodes externes pour lequel les électrodes sont séparées du plasma par un diélectrique.

#### 4.3.2 Le couplage inductif ICP

Un plasma inductif peut être généré en dirigeant l'énergie d'un générateur de fréquence radio dans un gaz approprié, habituellement de l'argon ICP. L'induction est obtenue en générant un champ magnétique en passant un courant électrique à haute fréquence à travers une bobine d'induction refroidie. Cet inducteur génère un champ magnétique qui oscille rapidement dans le plan vertical de la bobine. L'ionisation du flux d'argon est initiée par une étincelle provenant d'une bobine. Les ions résultants et leurs électrons associés de la bobine interagissent alors avec le champ magnétique fluctuant [36]. Ceci génère suffisamment d'énergie pour ioniser plus d'atomes d'argon par une excitation de collision. Les électrons générés dans le champ magnétique sont accélérés perpendiculairement à la source. À ces vitesses, les cations et les électrons connus sous le nom de Foucault entreront en collision avec les atomes d'argon pour produire encore plus d'ionisation ce qui cause une importante augmentation de température [37].

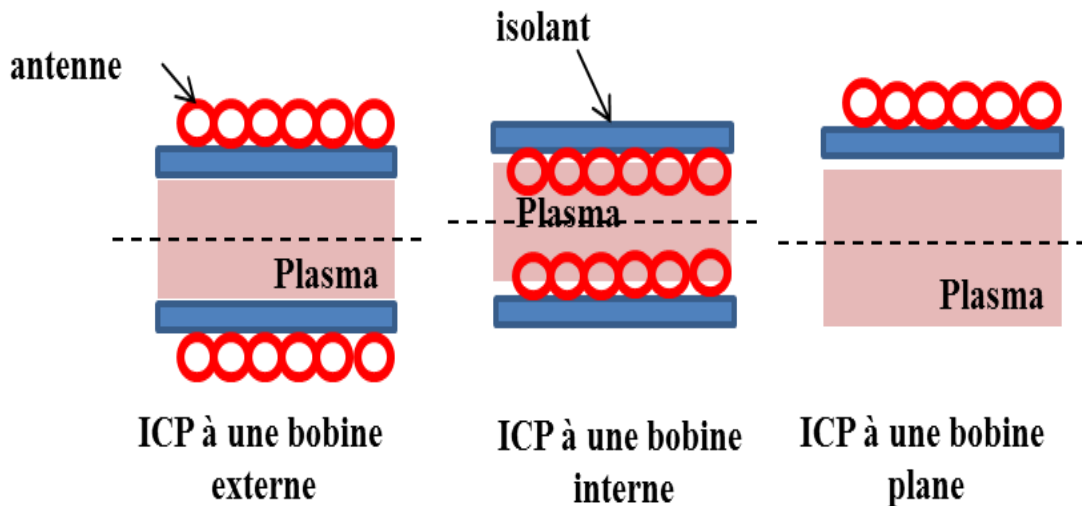


Figure 3.2: les différents modes de couplage inductif [37].

### 3.4 Les type de traitements par plasma

#### 3.4.1 Dépôt

Le dépôt de couche mince désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une couche mince ou film mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement. Le terme « mince » est relatif, mais la plupart des techniques de dépôts permettent typiquement de déposer des épaisseurs de couche de quelques nanomètres. Cette technique est très utile pour créer des composés impossible à fabriquer par chimie en masse (procédés traditionnels, tels que la fonderie), l'emballage (feuilles de PET recouvertes d'aluminium). Des processus similaires sont parfois utilisés quand l'épaisseur n'est pas critique [37].

#### 3.4.2 Gravure

La gravure par plasma consiste à introduire un gaz moléculaire relativement inerte dans une décharge lumineuse où se forment les espèces chimiquement réactives (atomes, ions atomiques radicaux moléculaires et molécules), ces espèces diffusent à travers la surface de la plaquette et réagissent avec le film mince en formant des produits volatils qui sont évacués de l'enceinte par pompage.

Le composé volatil formé doit être suffisamment stable dans le plasma pour qu'il ne se décompose pas en formant des dépôts solides avant son évacuation.

#### 3.4.3 Traitement de surface

- **Effets du traitement des polymères par 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 :

- a. **Le nettoyage de la surface** : Par le retrait des contaminants organiques et des produits de basse masse molaire ; 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 [38].
- b. **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. Elle peut créer une forte rugosité de la surface et se distingue du nettoyage par la quantité de matériau enlevé [39].

- c. **La réticulation ou l'embranchement** : Ce procédé se base sur le principe que la surface réticulée joue le rôle d'une barrière et limite ainsi le transfert des molécules du plastifiant. Les films de PVC traités par plasma argon ont montré une bonne résistance à la migration ce qui peut être attribué au degré élevé de réticulation pendant le traitement. En outre, le traitement par plasma froid de films de PVC plastifiés permet de contrôler efficacement la migration des différents additifs présents dans les films. Il permet ainsi de modifier spécifiquement les propriétés de surface du PVC, induisant la formation d'un réseau tridimensionnel suffisamment dense pour gêner stériquement l'extraction des additifs qui constituent les films [38].
- d. **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 [38]. 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. [39].

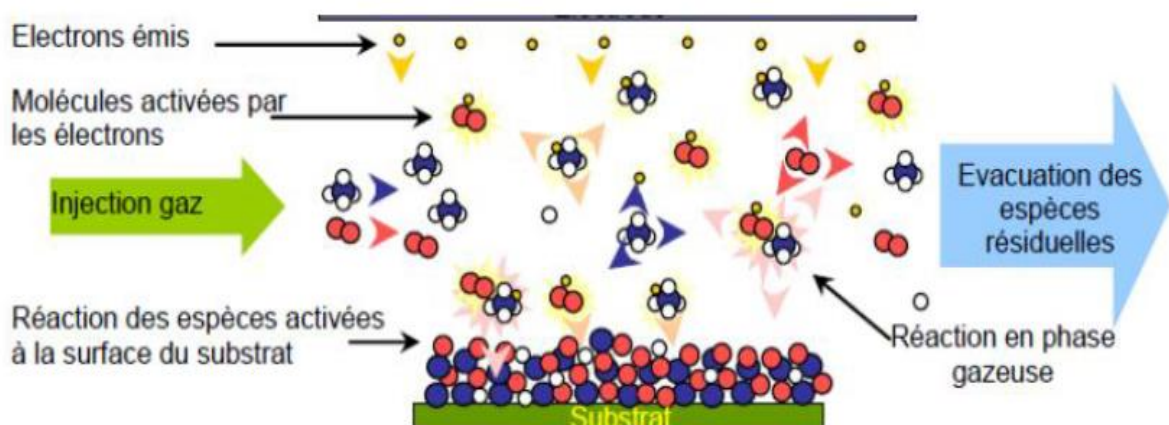


Figure 3.3: Processus réactionnel de traitement des surfaces par plasma froid [38].

### **3.5 Les avantages et les inconvénients des traitements par 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 ;
- Il est possible de choisir le type de fonctions à incorporer sur le matériau en utilisant le gaz approprié. [38] ;
- 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 [39] ;
- 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 apparaît 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 :***  
***Les techniques d'analyses***  
***utilisées***

## **4.1 Introduction**

L'analyse d'éléments à l'état de traces concerne des secteurs d'activité aussi variés que les technologies de pointe, les domaines de la santé, des produits de consommation alimentaire, de l'environnement (eau, sol, air). La demande la plus communément formulée consiste sur la détermination de la teneur globale en un ou plusieurs éléments dans des matrices de toutes natures, de toutes origines [40]. Les méthodes d'analyse utilisées dans le cadre de cette étude sont décrites dans le présent chapitre.

## **4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface [41] :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge.
- Poudres (dispersée dans une pastille de *KBr*) : montage en transmission
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible  $<10\mu\text{m}$ ) montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).

### **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 [40]. 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 [75]:

- 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

### **4.2.2 Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge**

#### **a. La source**

Constituée d'un filament de Nernst (composé d'oxyde de zirconium essentiellement) ou d'un Global (bâtonnet de carbure de silicium).

#### **b. Détecteur**

De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique.

### c. Interféromètre

La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau. La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchi sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur. Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de FOURIER [41].

## 4.2 Spectrométrie RAMAN

### 4.2.1 Principe

C'est une méthode d'analyse chimique non-destructive, elle se fait par excitation du matériau, porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée [44].

### 4.2.2 Structure d'un spectromètre RAMAN

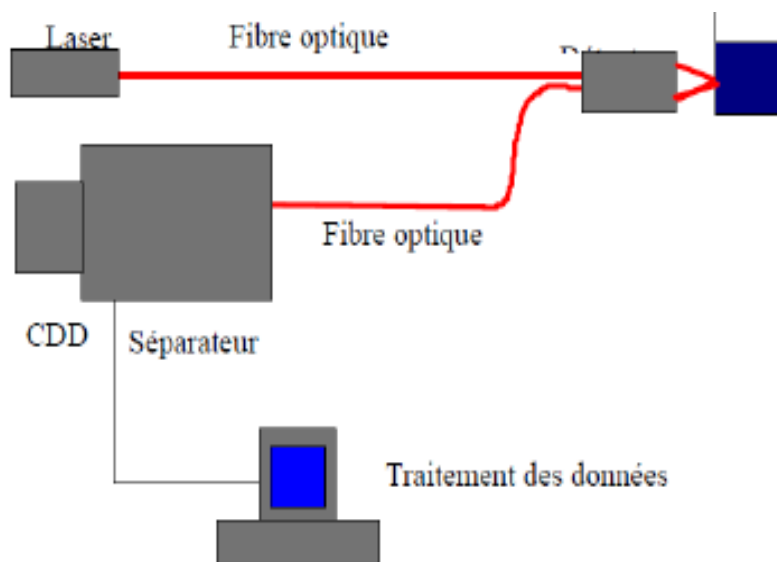


Figure 4.1 : Schéma structural d'un spectromètre RAMAN.

Il est constitué suivant le schéma précédent: les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique

jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement. Dans la spectroscopie Raman, on irradie l'échantillon par une source laser, qui est très intense, et où la longueur d'onde d'excitation peut être choisie dans un domaine assez large. [44].

#### **4.2.2 L'intérêt d'utilisation de la spectroscopie RAMAN**

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée [44].

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues [44]:

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux
- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins

### **4.3 La Spectrométrie D'absorption Atomique**

#### **4.3.1 Définition**

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) technique décrite pour la 1<sup>ère</sup> fois par Walsh (1955). Une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique, elle étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments Chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage. [42]

#### **a. Principe**

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et *UV* du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation d'une surface chauffée électriquement. Donc Excitation par absorption de longueur d'onde et désexcitation par réémission de longueur d'onde ou chaleur [42].

## **b. Appareillage**

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose :

- 1 : source, la lampe à cathode creuse.
- 2 : d'un brûleur et un nébuliseur.
- 3 : d'un monochromateur
- 4 : détecteur. Relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

### ✓ **La lampe à cathode creuse :**

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm d'Hg [42].

### ✓ **Le nébuliseur :**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. À l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur [42].

### ✓ **La flamme - atomisation**

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ [42].

## **c. Quelques applications**

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Citons notamment :

- l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent
- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os

- analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verres

#### **4.4 Le MICROSCOPE OPTIQUE**

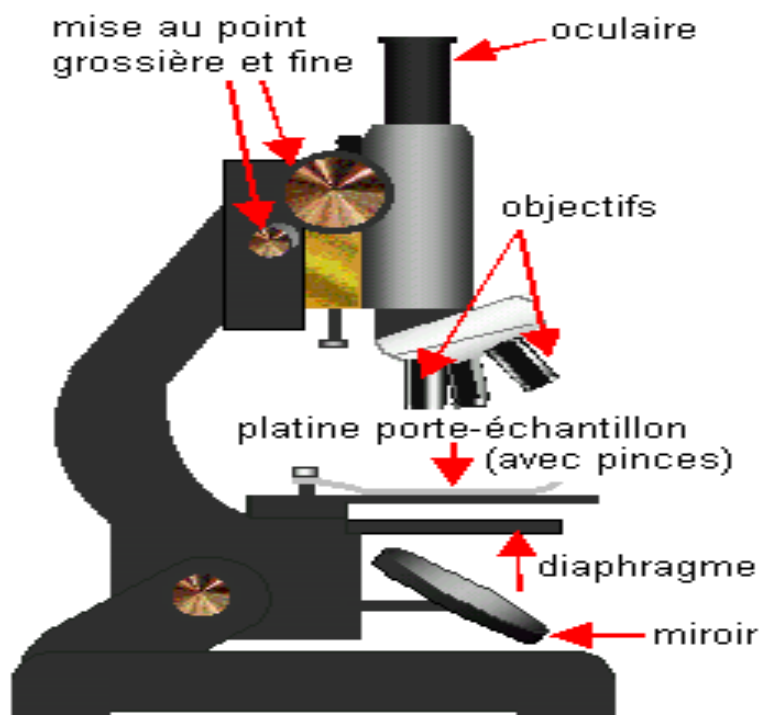
##### **4.4.1 Définition**

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet en général transparent. Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet (l'éclairage), l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques [45].

##### **4.4.2 Principe**

L'objet est transformé en une image réelle à l'aide d'un objectif. L'image se forme au plan focal d'un oculaire qui va pouvoir en donner ensuite une image virtuelle située à l'infini. Le grossissement de l'appareil dépend non seulement des objectifs et des oculaires mais aussi des distances qui séparent les composants.

Initialement, pour la plupart des constructeurs, la longueur de tube était de (160 mm) Le pas de vis et le diamètre de la monture étaient fixés et universels. Ainsi, on pouvait passer un objectif d'un microscope d'une marque à un microscope d'une autre marque [45].



**Figure 4.2** : Schéma structural d'un MICROSCOPE OPTIQUE [45].



La partie mécanique d'un microscope comporte :

- une base
- une potence qui supporte le revolver porte-objectif, le tube porte-oculaires
- la platine qui se déplace dans deux dimensions
- le support du condensateur
- Des systèmes de crémaillères permettent de réaliser une mise au point rapide et fine. Différentes mécaniques existent pour réaliser ces réglages.

En ce qui concerne la partie optique on a :

Les objectifs sont les éléments les plus critiques d'un microscope. Ils déterminent sa qualité optique [45].

Un objectif est un système à lentille convergente plus ou moins complexe avec une distance focale courte, qui projette l'image agrandie et inversée de l'échantillon vers le plan focal inférieur de l'oculaire, de sorte que celui-ci puisse voir et grossir encore l'image.

Les objectifs sont placés dans une tourelle porte-objectifs ou tourelle revolver qui comporte six ou sept objectifs avec des grossissements différents. En général les caractéristiques sont écrites sur l'objectif.

Il existe un certain nombre de constantes :

- l'ouverture numérique (angle maximum sous lesquels les rayons issus de l'objet peuvent pénétrer dans le système optique)
- le grandissement
- contraste de phase ou pas
- immersion

## **4.5 Microscopie électronique à balayage**

### **4.5.1 Définition**

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. [46].

### **5.4.2 Principe**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Ces interactions électron/matière constituent des signaux qui sont détectés et envoyés sur un écran cathodique sous forme d'un signal modulé en intensité pour former une image de

l'échantillon. Le grandissement est déterminé par le rapport de la largeur de balayage de l'écran à la largeur de balayage de la sonde sur l'échantillon [47].

### **4.5.3 Appareillage**

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants :

- 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 [47].

*Chapitre 5 :*  
*Méthodologie expérimentale*

## 5.1 Introduction :

Ce travail réalisé au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), consiste à réduire le phénomène de migration des échantillons en PVC synthétisé à la société CABEL. Pour cela, nous avons utilisé un réacteur plasma à décharge inductive pour créer une couche de réticulation superficielle sur les échantillons traités.

Dans ce chapitre nous commençons à présenter

## 5.2 Préparation des plaques de PVC

### 5.2.1 Produits utilisés

#### 5.2.1.1 La résine de PVC

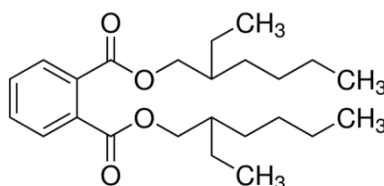
La résine SE-1200 est produite par la société SHINTECH en Arabie Saoudite, polymérisée en suspension, de haut poids moléculaire avec une très bonne absorption de plastifiants et une rapide gélification. Ses caractéristiques données dans la fiche technique du fournisseur sont regroupées dans le tableau 5.1.

**Tableau 5.1:** Caractéristiques de la résine de PVC brute utilisée

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Poudre blanche
Valeur de K-wert	DIN 53 726	/	70.2– 72
Densité	ASTM D 1895	/	0,481- 0,551
Viscosité	ASTM D 1243	/	0.99-1.03
Teneur en matières volatiles	SHINTECH Method QAWT1006	250g PVC/L of water	Max : 20
Taille des particules	ASTM D 1921	/	Max : 8.8

#### 5.2.1.2 Les additifs :

- **Le plastifiant :** Le DibutylePhtalate (nommé couramment DBP) est un composé organique qui consiste en l'ester n-butylique de l'acide phtalique. Il est souvent utilisé comme plastifiant. Il est également employé comme additif pour les adhésifs ou les encres d'impressions [40].



**Figure 5.1.** Formule chimique du DBP [40].

- **Le stabilisant :**

- **Complexe Ca/Zn :** Cela stabilise le polymère vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (rayonnement ultraviolet) [1].

- **L'huile de Soja :** Elle contient de l'acide oléique(C18H34O2) à 23% et 51% d'acide linoléique (C18H32O2) [41]. Elle est utilisée comme plastifiant et stabilisateur en matières plastiques, en particulier pour le PVC et ses copolymères pour garder les matières plastiques et caoutchouc souple et malléable. La fonctionnalité d'époxy offre une excellente chaleur et lumière de stabilité [42].

- **Acide Stéarique :** est un lubrifiant qui modifier les propriétés en évitant l'adhérence de la matière plastique.

### 5.2.2 Formulation et mise en œuvre

Cela s'est fait au laboratoire de chimie de la société CABEL. La résine et les additifs, dont les proportions sont précisées dans le tableau 3, sont mélangés dans un récipient pour pouvoir obtenir 2 plaques en PVC de 200g chacune, d'une longueur de 20cm sur une largeur de 20cm et une épaisseur de 1,5mm.

**Tableau 5.2 :** La formulation réalisée (les teneurs sont exprimées en grammes par 100 gm de PVC en résine)

Formulation	Teneur en grammes
PVC	400
Complexe Ca/Zn	12
Huile de soja	40
Plastifiant (dibutylephtalate)	200
Acide stéarique	4

### 5.2.3 Paramètres de Perfection des plaques en PVC :

- **Malaxage et chauffage :** pour avoir le Dryblend sous forme pâteuse, on a mis le mélange qui été dans le récipient dans un laminoir à deux cylindres rotatifs de marque LESCUYER à une température de 140°C et une vitesse de rotation de 25tr/min pendant 5 minute pour en sortir avec une pate connu sous le nom de Compound.



**Figure 5.2 :** photo représentant du laminoir LESCUYER

- **Plastification :** une pression qui a été exercé sur le compound pour le rendre plus plastique en utilisant une presse de marque FONTAJNE à une température de 170°C et une force de pression de 300KN pendant 5 minute afin d’obtenir une plaque de PVC d’épaisseur de 2mm.



**Figure 5.3 :** photo représentant presse à table

### **5.3 Fixation des Paramètres à étudier :**

Il est connu que l’utilisation des films en PVC plastifié pour les emballages alimentaires en contact avec des aliments gras mène à la contamination des aliments par les plastifiants qui ont un poids moléculaire bas ce qui leur confère une grande mobilité [31].

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

Pour cette étude, nous avons choisi différentes conditions de travail (voir tableau4.) du réacteur plasma argon afin d’essayer de trouver les paramètres influençant le phénomène. Paramètres maintenu constants :

- Distant entre la source et l'échantillon : 0cm

Paramètres variables :

- Temps d'exposition t (min) : t=1min, t=2min et 3min.
- Puissance P (w) : P=50W et P =100W et 150W
- Pression fixe :  $10^{-1}$  mbar,  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mbar et  $1,4 \cdot 10^{-1}$  mbar

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

Indice	Conditions			
CN 1	d= 0cm	P= 50W	t= 1min	p= $10^{-1}$ mbar
CN 2	d= 0cm	P= 100W	t= 1min	p= $10^{-1}$ mbar
CN 3	d= 0cm	P= 50W	t= 2min	p= $10^{-1}$ mbar
CN 4	d= 0cm	P= 100W	t= 2min	p= $10^{-1}$ mbar
CN 5	d= 0cm	P= 150W	t= 2min	p= $10^{-1}$ mbar
CN 6	d= 0cm	P= 150W	t= 2min	p= $1,2 \cdot 10^{-1}$ mbar
CN 7	d= 0cm	P= 150W	t= 2min	p= $1,4 \cdot 10^{-1}$ mbar
CN 8	d= 0cm	P= 100W	t= 3min	p= $10^{-1}$ mbar

#### 5.4 Traitement par le plasma d'argon :

##### 5.4.1 Préparation des échantillons pour le traitement :

La préparation des échantillons s'est effectué au sein de la division Milieux Ionisés et Laser (MIL) du CDTA.

1. On a découpé les échantillons de PVC en petits carrés de 1cm x 1cm.
2. On a classé dans chaque Lot 10 petits carrés. On a obtenu 9 lots.
3. On les a tous pesé dans une balance analytique (les résultats relevés sont cité plus bas en annexes).

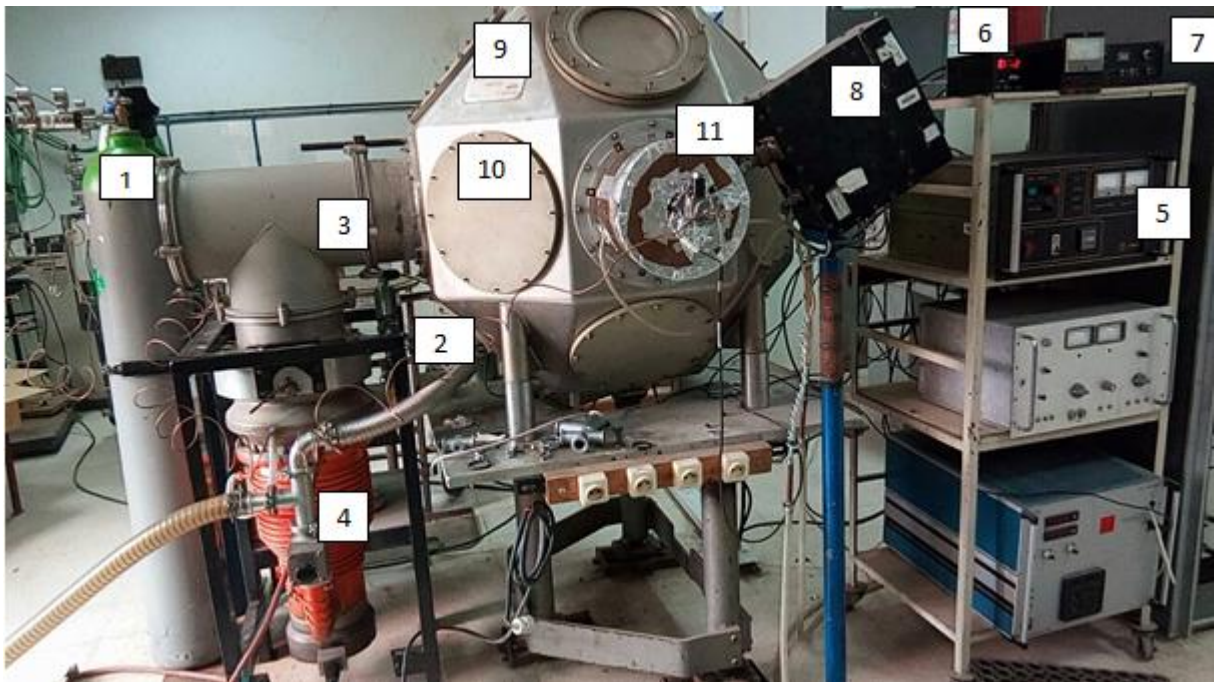


**Figure 5.4 :** photo représentant les échantillons de PVC

### 5.4.2 Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure 4.2 est composé de :

- Une **enceinte sphérique** en acier inoxydable de 1m de diamètre muni d'un hublot en quartz et de 18 flasques qui permettent d'accéder à l'intérieur de la chambre. Celle-ci est raccordée à un système de pompage (primaire et secondaire) destiné à évacuer l'air jusqu'à atteindre un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar.
- Une **source inductive** composée d'un tube en pyrex entouré d'une bobine en cuivre refroidie par un système de pompage d'eau. 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 5.5: Schéma représentatif du dispositif plasma argon**

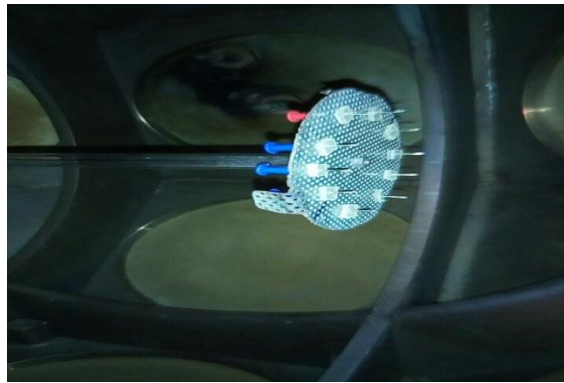
- 1- Bouteille gaz Argon ;
- 2- Vanne pour casser le vide ;
- 3- Vanne pour remettre le vide ;
- 4- Pompe secondaire ;



- 5- Générateur RF (13.56Mhz) ;
- 6- Coffré de lecture de la pression ;
- 7- Coffré de lecture du Débit ;
- 8- Adaptateur d'impédance ;
- 9- La chambre à vide ;
- 10- Flasques ;
- 11- Source inductive (ICP).

L'introduction du gaz argon pur à 99,9999 % se fait à travers un capillaire en cuivre. Un débit mètre (MKS type 247 D) contrôle la quantité du gaz injectée.

Un support en verre d'une longueur de 1,50 m et d'un diamètre de 13 mm à quoi on a attaché un grillage circulaire sert de porte-échantillon.



**Figure 5.6:** préparation des échantillons de PVC au traitement

### **5.4.3 Mode opératoire du traitement au plasma d'argon**

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

Dans notre étude, nous avons suivi trois paramètres la puissance, la pression et le temps d'exposition, la distance ayant été fixée à 0 cm de la source. Pour cela, nous avons procédé à un balayage de puissance entre 50 et 150 W, de temps d'exposition allant de 1 et 3 minutes d'exposition ainsi que la pression  $7,5 \cdot 10^{-2}$  mbar,  $10^{-1}$  mbar et  $1,4 \cdot 10^{-1}$  mbar,

Les étapes de traitements des échantillons de PVC sont les suivantes :

- Nous commençons l'opération de pompage en enclenchant la pompe primaire (pendant environ une heure pour atteindre un vide résiduel de  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mbar).
- Placer l'échantillon sur le support et faire entrer le support à l'intérieur du réacteur ;
- Enclencher le système de pompage primaire jusqu'à atteindre une pression résiduelle de  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mbar ;

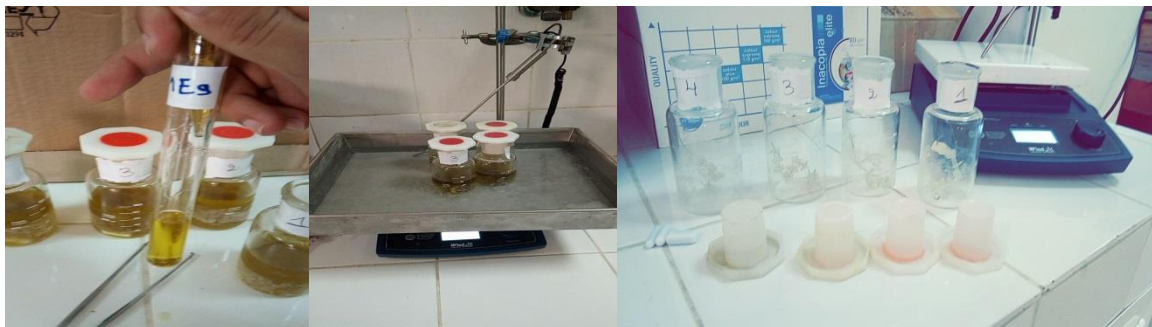
- Ouvrir la bouteille de gaz et injecter le gaz d'argon et attendre que la pression à l'intérieur du réacteur se stabilise à  $10^{-1}$  mbar ;
- Injectée la puissance RF jusqu'à une valeur requise ;
- Une fois le temps de traitement terminé, nous éteignons le plasma ;
- Stopper l'injection du gaz vecteur (argon);
- Casser le vide pour faire entrer l'air ;
- Retourner l'échantillon ou le changer ;
- Réenclencher le vide.
- Les disques de PVC ont été traités des deux côtés vu que les deux faces sont mises en contact avec le milieu simulateur.
- Le temps d'attente pour atteindre un vide résiduel de  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mbar est d'une heure et demi à peu près.

### 5.5 Mode opératoire des essais de migration

Afin de voir si les additifs utilisés dans la synthèse de notre polymère risquent de migrer vers l'aliment qu'on désire conserver. On test ce dernier, sous les conditions extrêmes qui peuvent être rencontré.

Les essais de migrations ont été réalisé pendant 10 jours, sous agitation continue et à une température de  $40 \pm 3$  °C par le biais d'un agitateur thermique.

Le dispositif expérimental représenté dans les figures 14 et 15 est constitué d'un bain-marie, d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact. Les flacons sont immergée dans l'eau chaude à l'intérieur de chaque flacon 10 petits carrés ayant été traité sous les mêmes conditions rattachés entre eux avec une tige en acier inoxydable et on sépare entre chaque 2 échantillons avec un séparateur en verre afin d'éviter que ses derniers ne se touchent pas. Les échantillons sont immergés dans l'huile d'olive qui est utilisé comme milieu simulateur de marque EL Medjadjia produit par huilerie Salah Benyoucef Yacine route du parc Chlef.



**Figure 5.7 :** dispositif expérimental pour les essais de migration

Ceci permet de suivre la variation de masse des petits carrés en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur, chaque jour à la même heure, on prélève un échantillon de chaque flacon qu'on pèse à l'aide d'une balance analytique

De plus, on retire 10 ml d'huile qu'on conserve dans des tubes qu'on utilisera plus tard pour la caractérisation de l'huile



**Figure 5.8** : photo représentant les tubes d'huiles et une microbalance

## 5.6 Mesure et méthode d'analyse de la migration

### 5.6.1 Mesure de la variation de masse :

L'évolution du taux de variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact en heures a été suivie, avec [43] : **Taux de variation de masse (%)** =  $\frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$

Où :

$m_t$  : masse de la pastille prélevée au jour j après essuyage.

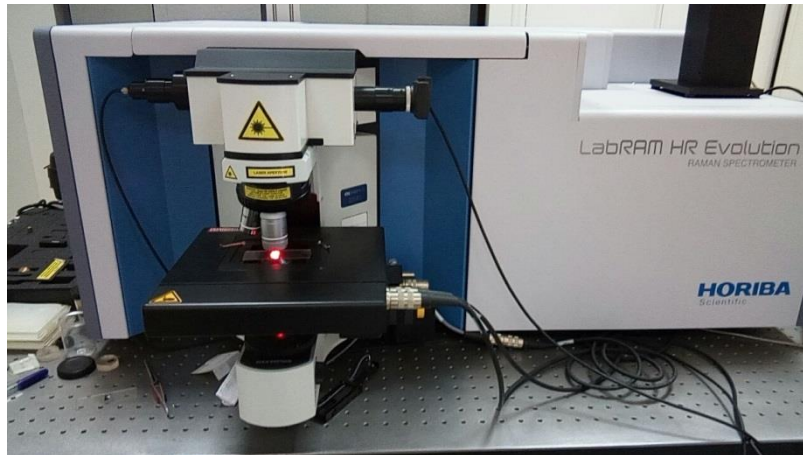
$m_0$  : masse initiale de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur.

La diminution du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et inversement son augmentation signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans l'éprouvette [44].

Les résultats sont reportés en annexes.

### 5.6.2 Analyse par spectroscopie RAMAN

Les échantillons de PVC sont analysés par un spectroscope Raman de marque **HORIBA-LABRAM HR Evolution**. Ils sont mis au-dessous d'une source laser puissante qui provoque leur excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur. Couplé à un détecteur, le spectroscope Raman nous fournira alors des données sur les échantillons qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.



**Figure 5.9: Spectroscopie HORIBA-Lab RAM HR (CDTA)**

**Principales caractéristiques :**

- **Longueur focale** 728 nm
- **Dispersion réseau** 600gr/mm
- **Puissance Laser** 90mW
- **Spot du laser** 0.4 micron

La spectroscopie Raman fournit des informations de natures distinctes, c'est relativement :

- l'identification des phases ou de composés chimiques
- Caractérisation des matériaux
- Détermination de la structure moléculaire
- L'étude des systèmes amorphes et cristallins.

**5.6.3Analyse par spectroscopie d'absorption atomique**

La SAA a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les plastiques de PVC.

**Mode opératoire**

La minéralisation des échantillons a été effectuée de la manière suivante :

- Peser une prise d'essai de 0,02 g de la pastille dans un creuset en porcelaine,
- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches,
- Ajouter 1 ml d'acide nitrique supra pur,
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 10 ml avec le même solvant.

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{ZnCl}_2$ ).

#### **5.6.4 Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier IFTR**

Cette technique a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

##### **Mode opératoire**

L'analyse infrarouge a été faite sur les films de PVC des éprouvettes qui ont subi les essais de migration.

Les films de PVC sont préparés de la manière suivante :

- On dissout 0,2 g de la pastille plastifiée dans 5 ml de tetrahydrofuranne (THF) avec agitation ;
- Après dissolution complète, on prélève quelques gouttes sur un support en verre et on laisse le solvant s'évaporer à l'air ambiant pendant une demi-heure ;
- Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé.
- Une fois obtenus, les films sont analysés directement et on obtient directement le spectre IR correspondant.

***Chapitre 6 :***

***Résultats et discussions***

## 6.1 Introduction

Il est connu que l'utilisation des films en PVC plastifié pour les emballages alimentaires en contact avec des aliments gras mène à la contamination des aliments par les plastifiants qui ont un poids moléculaire bas ce qui leur confère une grande mobilité [30].

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

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

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

L'étude du taux de variation de masse permet l'identification des types d'interactions se produisant entre les échantillons de PVC et les simulants alimentaires (huile d'olive).

La diminution du taux de variation de masse signifie qu'une certaine quantité d'additifs a migré des échantillons de PVC dans le simulant alimentaire. L'augmentation signifie un gain de masse ou pénétration du stimulant alimentaire dans les échantillons de PVC.

Par conséquent, il donne des informations sur la migration globale qui a eu lieu. Selon la législation en vigueur : Règlement (UE) No 10/2011 de la commission du 14 janvier 2011 « concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires ». Ainsi que l'application de la norme NF EN 1186-1 de Janvier 2003 « Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires Matière plastique Partie 1 : Guide pour le choix des conditions et des méthodes d'essai en matière de migration globale ».

La migration globale à un aliment de contact alimentaire en plastique doit être inférieure à 10 mg de composés plastiques par  $\text{dm}^2$  de surface [30].

### 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 des pastilles en PVC traités dans différentes conditions et dans le cas non traité, on fixe le reste des paramètres c'est-à-dire le Temps, La pression et la distance.

Le tableau qui suit résume les paramètres pris en compte.

**Tableau 6.1:** Les conditions de traitements des échantillons de PVC.

Pression (mbar)	Distance (cm)	Temps (min)	Puissance (w)	Cas	Condition
$10^{-1}$	0	1	50	A	CN1
			100		CN2

		2	50	B	CN3
			100		CN4
			150		CN5

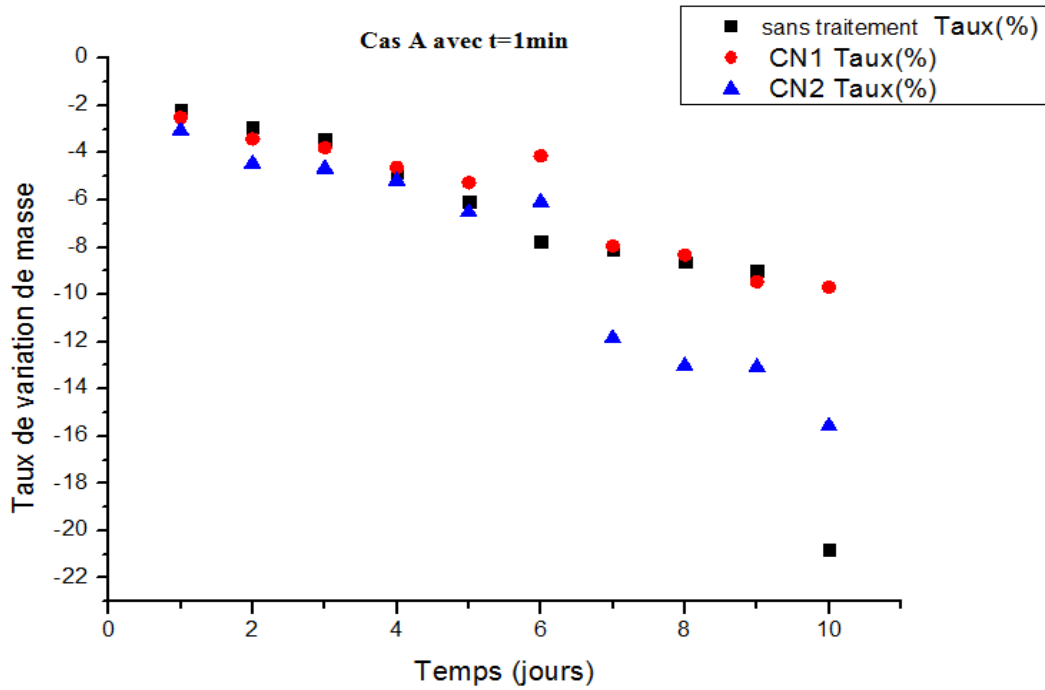


Figure 6.1: Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC non traitées et traitées par plasma pour un temps d'exposition de 1 minute.

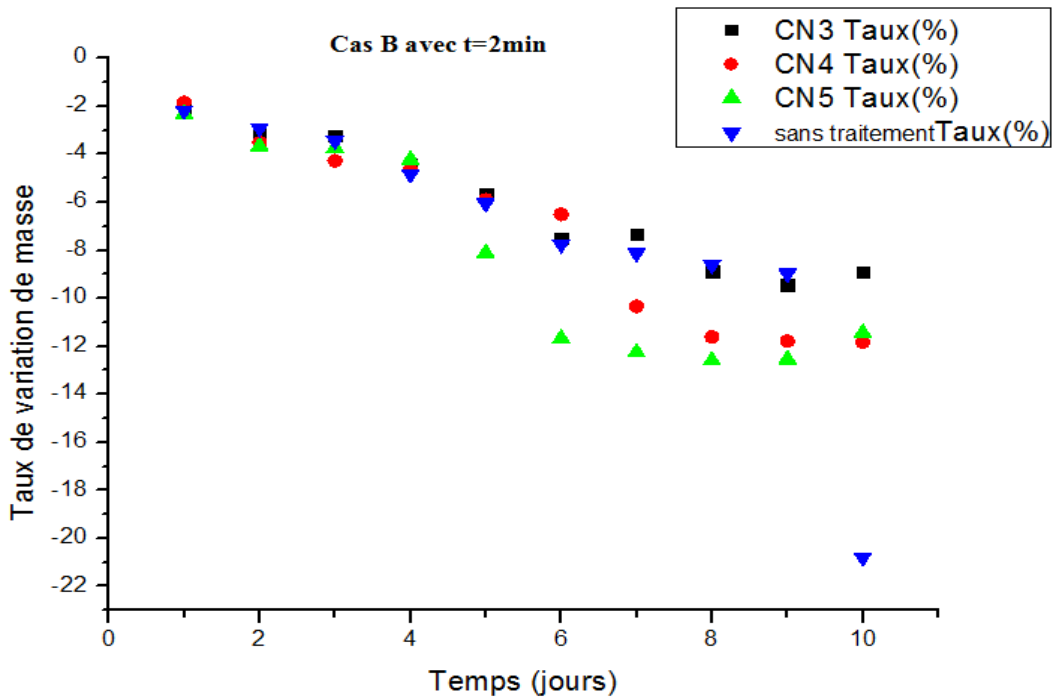


Figure 6.2: Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC non traitées et traitées par plasma pour un temps d'exposition de 2 minute.

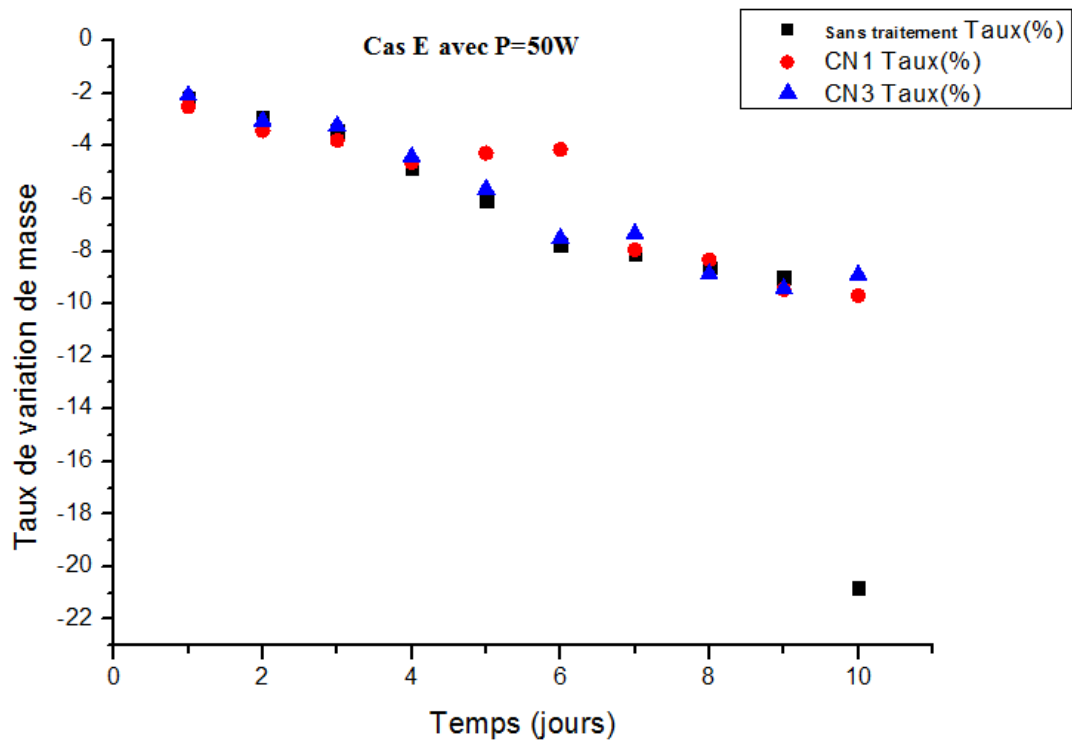


### 6.2.2. Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse

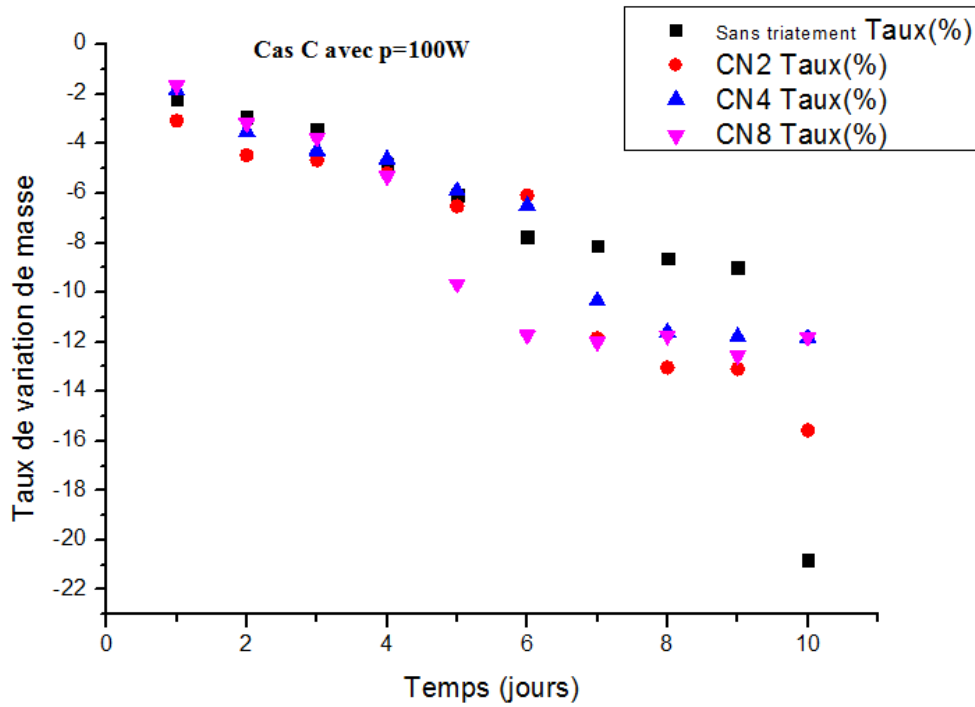
Notre traitement par plasma s'est fait en différents temps d'exposition (1, 2 et 3 minutes) pour deux puissances différentes mais pour la même distance et la même pression. Le tableau suivant résume les conditions de traitement.

**Tableau 6.2:** les conditions de traitement par plasma d'argon.

Pression (mbar)	Distance (cm)	Puissance (w)	Temps (min)	Cas	Condition
$10^{-1}$	0	50	1	A	CN1
			2		CN3
			3		CN8
		100	1	B	CN2
			2		CN4
			3		CN8



**Figure 6.3:** Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour une puissance de 50W.



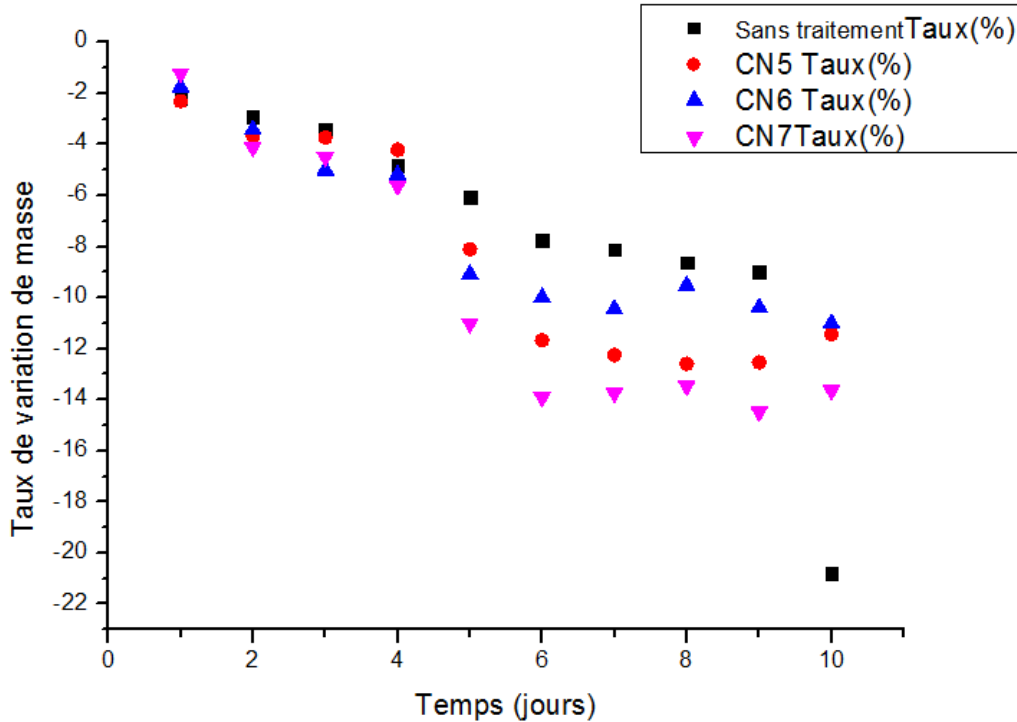
**Figure 6.4:** Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour une puissance de 100W.

### 6.2.3. Effet de la pression sur le taux de variation de masse

Nous avons choisi de travailler à trois différentes pressions ( $1,0 \cdot 10^{-1}$  mbar,  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mbar et  $1,4 \cdot 10^{-1}$  mbar) pour une puissance fixée à 150 W et un temps d'exposition fixé à 2 min.

**Tableau 6.3:** les conditions de traitement par plasma d'argon.

Temps (min)	Distance (cm)	Puissance (w)	Pression (mbar)	Condition
$10^{-1}$	0	150	$10^{-1}$	CN5
			$1,2 \cdot 10^{-1}$	CN6
			$1,4 \cdot 10^{-1}$	CN7



**Figure 6.5:** Effet de la pression sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour une puissance de 150W et un temps d'exposition fixé à 2min.

Les figures 6 (1, 2, 3, 4 et 5) montrent respectivement l'effet de la puissance et le temps d'exposition et la pression sur la variation de masse

On remarque, à partir des graphes ci-dessus, que le taux de variation de masse diminue avec le temps de contact donc qu'une migration de certains additifs a eu lieu. Ceci reflète le passage des additifs des pastilles PVC vers le milieu simulateur (huile d'olive).

Cependant, la cinétique de diminution est beaucoup plus marquée dans le cas de la formulation plastifiée non traitée comparée à celle qui a été traitée. Ce qui montre que le traitement au plasma argon de ces dernières a diminué le phénomène de migration. De plus l'écart entre les courbes (avec et sans traitement) n'est pas important durant les premières heures de contact, au-delà de cette période, cet écart devient plus important plus précisément à partir du Sixième jour surtout pour les conditions CN4 et CN5.

Nous remarquons à partir des figures 6 (1, 2, 5) que lorsqu'on augmente la puissance et la pression la migration diminue.

Il faut noter aussi que pour la CN7 c'est l'effet de la migration qui l'emporte par rapport aux autres conditions CN5 et CN6.

A partir des figures 1 et 2, nous remarquons qu'après 1 min de traitement, une diminution du phénomène de migration assez important en comparaison avec le matériau non traité. De plus, même si la différence n'est pas importante, les pastilles qui ont été traitées durant 3 min ont moins subi le phénomène de transfert que celles qui ont été traitées durant 1 min. car si on

compare les différents temps, le taux de variation de masse dans le cas E est inférieur aux autres si on prend le dernier jour par exemple.

Les résultats obtenus montrent nettement que le traitement par plasma argon influe sur la variation de masse dans le milieu simulateur considéré surtout pour les conditions CN1 et CN3.

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

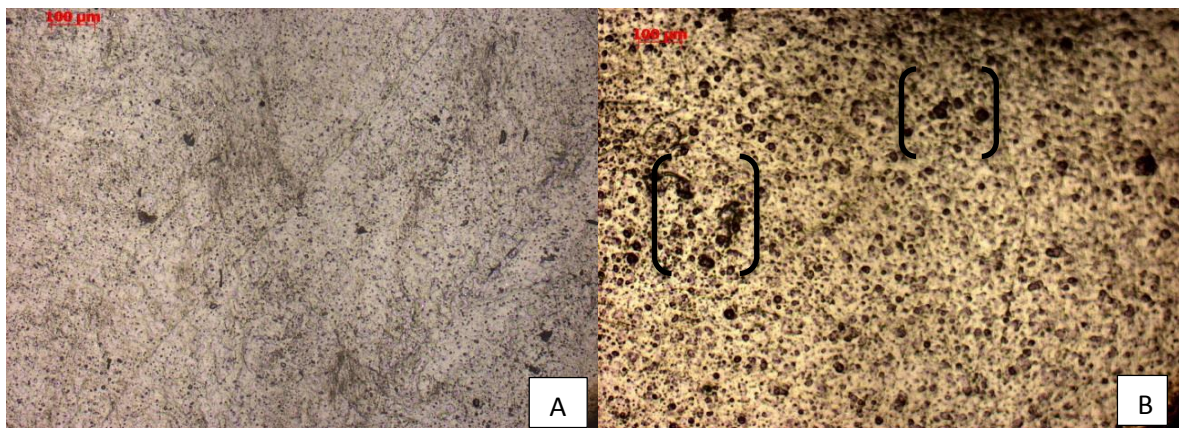
Donc, plus on augmente la pression, plus on aura des espèces chargées à l'intérieur du réacteur et ainsi, la probabilité que ces espèces entrent en collision avec le matériau augmente.

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

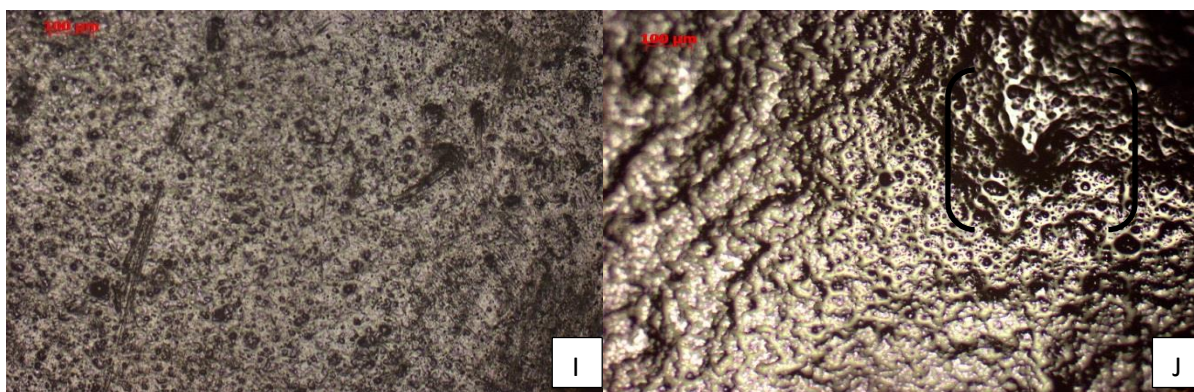
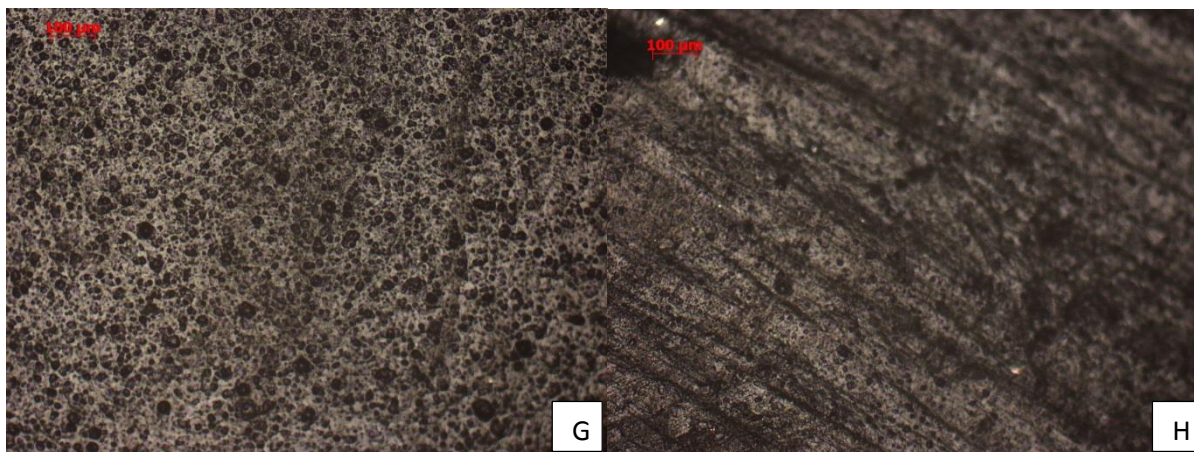
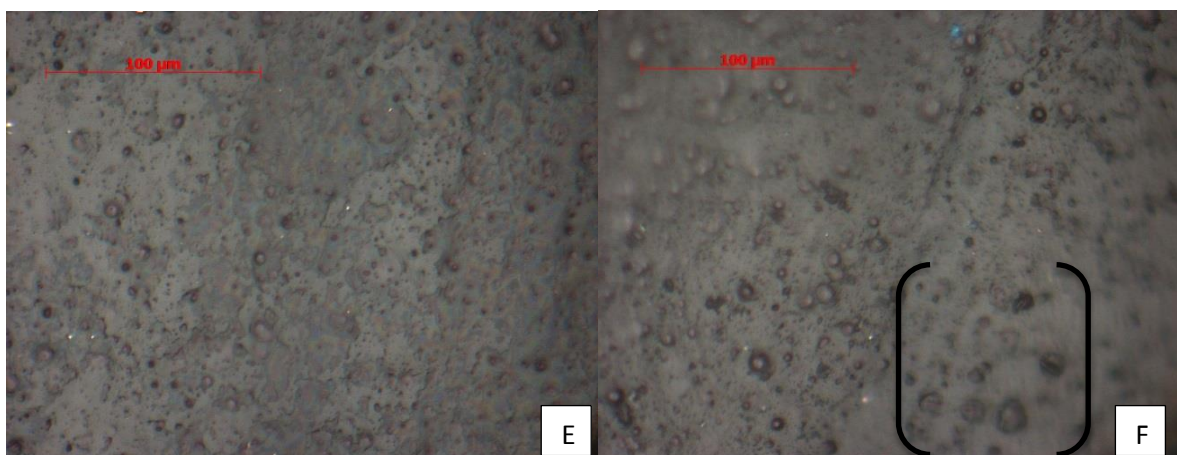
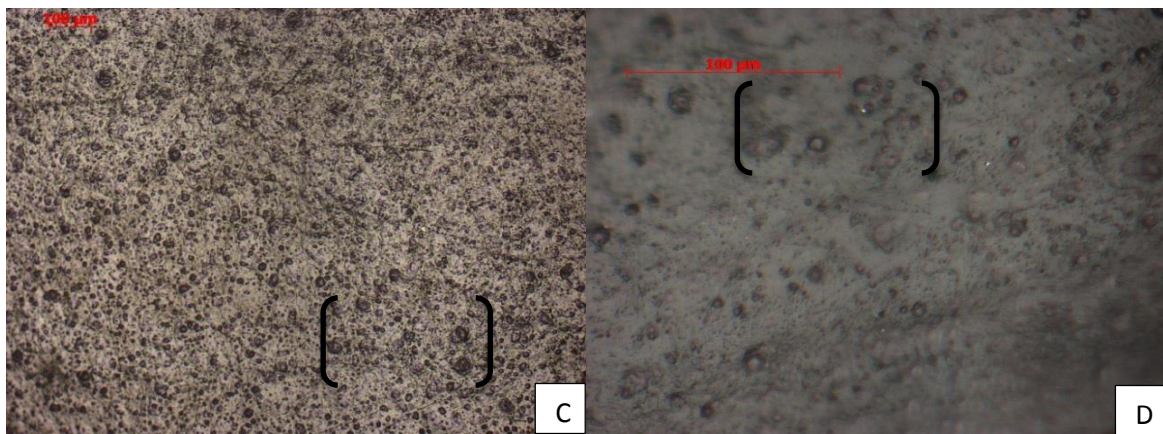
### 6.3. Etude des interactions basée sur les résultats d'analyse physicochimiques

#### 6.3.1. Analyse morphologique par le microscope optique

Pour étudier l'effet du contact de l'huile d'olive avec les pastilles de PVC traité par une source de plasma inductif qui ont subi des essais de migration par la suite à température de 40°C, nous avons analysé la morphologie du PVC en utilisant un microscope optique.







**Figure 6.6:** Analyse par Microscope Optique des pastilles de PVC traitées dans différentes conditions.

- A. Pastille témoin
- B. PVC non traité ayant été en contact avec l'huile d'olive (1 jours du prélèvement) ;
- C. CN1
- D. CN2
- E. CN3
- F. CN4
- G. CN5
- H. CN6
- I. CN7
- J. PVC non traité ayant été en contact avec l'huile d'olive (10 jours du prélèvement).

**A :** L'échantillon témoin présente une surface peu lisse mais cela est normal vu que le polymère a été élaboré.

**B :** on aperçoit des cavités dans le PVC et aussi des dépôts. Donc cela laisse à supposer qu'il y a eu migration et sorption.

**C :** formation de beaucoup de petits trous ce qui signifie qu'il y a eu migration des additifs mais surement à des petites quantités.

**D, E, F:** on aperçoit de gros trous plus imposants que ceux observés dans B et C en plus de zones plus au moins sombres.

**G, H, I:** on voit des petits trous ce qui laisse entendre qu'il y a eu une légère migration vers le milieu simulateur.

**J :** on voit une déformation du polymère en plus des zones sombres ce qui nous permet de dire qu'il y a eu une forte migration des additifs.

Les faits suivantes peuvent être énumérer :

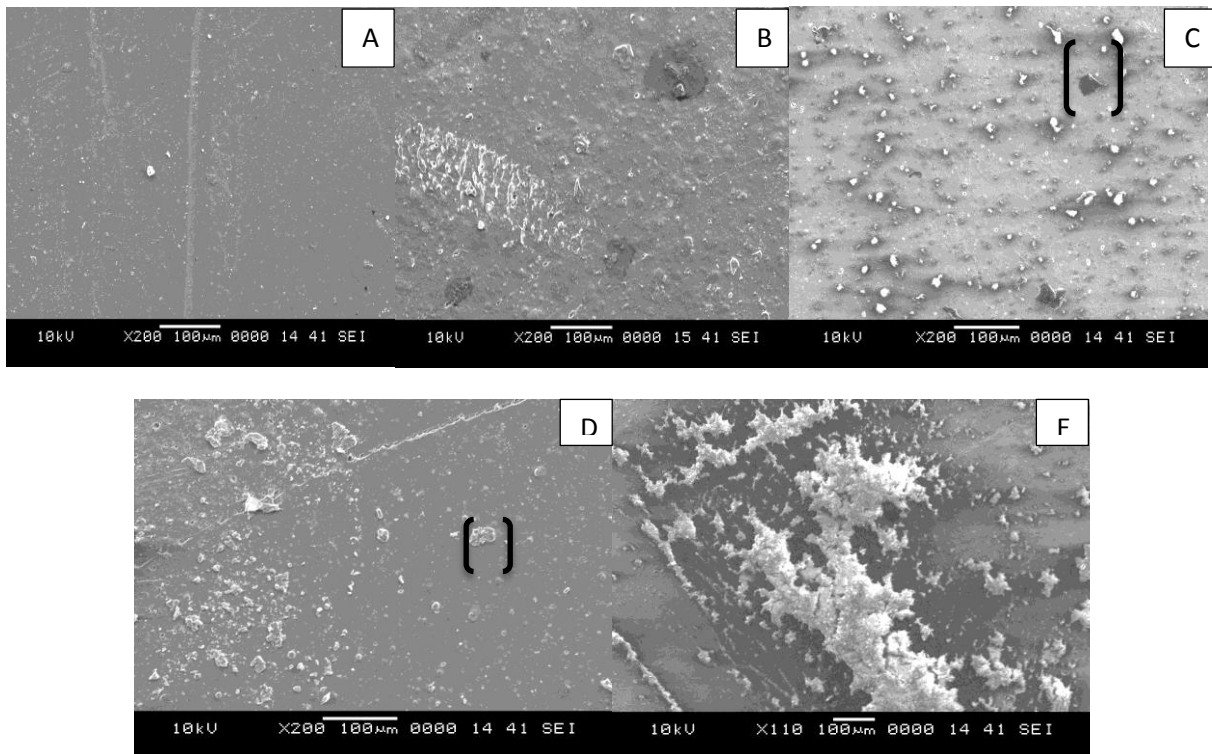
1. Pour les échantillons qui ont subi les essais de migration, on remarque qu'il y a des trous indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur.
2. A noter aussi que les déformations sont plus marquées dans les conditions CN5 et CN7.
3. Il est préférable d'éviter le travail à haute pression et puissance respectivement en même temps.
4. Les trous observés sont moins importants dans la condition CN3 ce qui porte à croire comme première observation qu'à une puissance de 50W et 2min de temps d'exposition sont les conditions de traitement optimal pour minimiser la migration.

### 6.3.2 Analyse morphologique par le MEB

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

La Figure 6.7 illustre, respectivement les images des échantillons PVC analysés par le MEB.





**Figure 6.7 :** Analyse par MEB des pastilles de Pvc traitées et non traitées.

- A. pastille témoin ;
- B. pastille traitée (dans la CN3 (50w, 0 cm, 2min,  $10^{-1}$ mbar)) après 1j de contact avec l'huile d'olive ;
- C. pastille traitée (dans la CN3 (50w, 0 cm, 2min,  $10^{-1}$  mbar)) après 9j de contact avec l'huile d'olive ;
- D. pastille témoin après 1 j de contact avec l'huile d'olive ;
- E. pastille témoin après 10 j de contact avec l'huile d'olive ;

Par comparaison des images des échantillons PVC témoins (0j) à celles des échantillons ayant subi les essais de migration pendant 10 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 PVC 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 ;
- Nous remarquons que le dépôt est plus important dans le cas de PVC non traités.

### Conclusion

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

- En effet, Les interactions sont plus importantes dans le cas des échantillons de PVC non traités.
- L'étude morphologique des pastilles de PVC non traitées vient appuyer les résultats obtenus en prouvant la diffusion de certains additifs vers le milieu simulateur.
- L'ensemble des résultats obtenus montrent que le phénomène de migration a été diminué dans le cas des pastilles traitées au plasma Argon.
- Ce traitement est influencé par le temps d'exposition, la puissance et la pression à l'intérieur du réacteur.

### 6.3.3 Analyses IRTF

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge global représente la somme des spectres des différents constituants. L'interprétation se fait par une comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur des bandes caractéristiques que peut présenter l'échantillon à étudier [43].

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

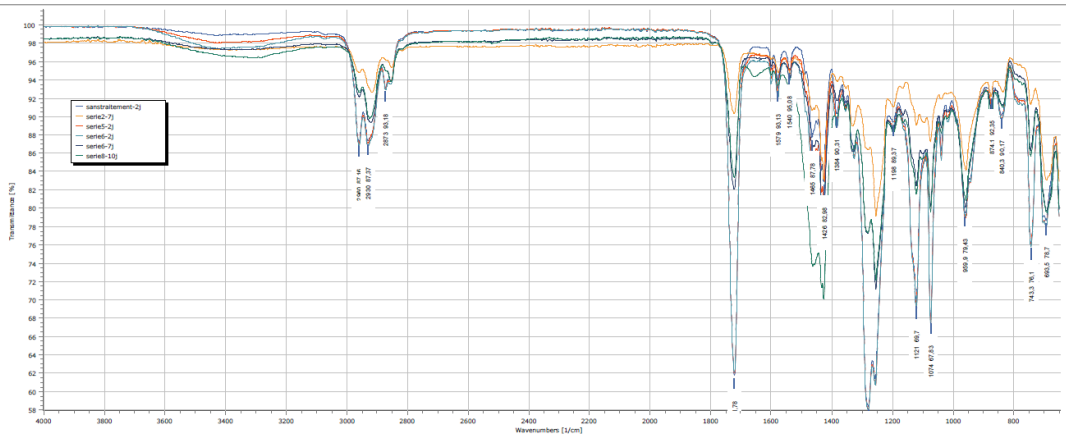
**Tableau 6.4:**Bandes caractéristiques dues aux additifs.

Nombre d'onde (cm-1)	Groupement caractéristique	additif
<b>2958</b>	COOH	Acide stéarique, HSE
<b>1725</b>	C=O (ester)	DBP, HSE, Acide Stéarique
<b>1581</b>	COO <sup>-</sup> (sel d'acide carboxylique)	Complexe Ca, Zn
<b>1427</b>	-CH <sub>2</sub> -	Acide stéarique, DBP, HSE, complexe Ca, Zn
<b>1273</b>	-C-O-	DBP

#### 6.3.2.1. Analyse des spectres infrarouge des éprouvettes de PVC

La figure 6.6 : illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PVC traitées et non traitées au plasma Argon ayant subi les essais de migration.





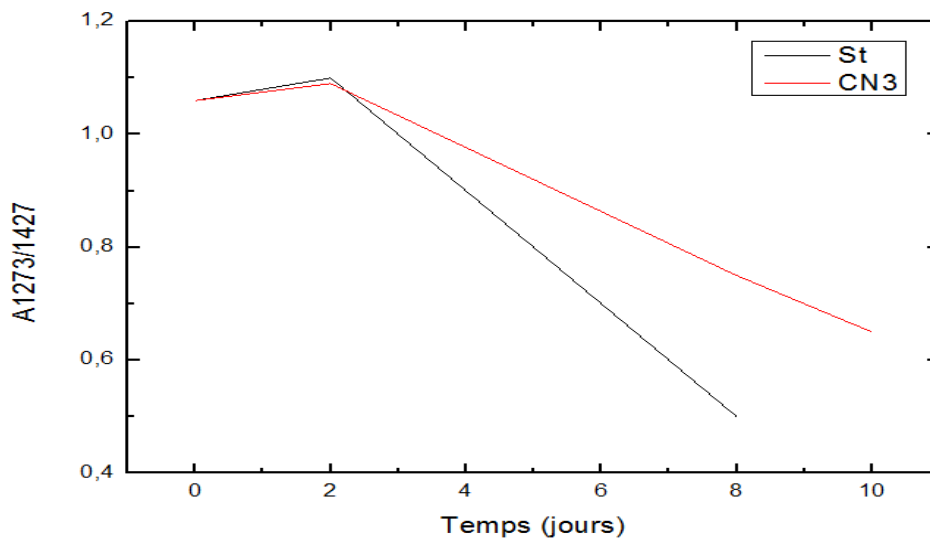
**Figure 6.7 :** Spectres infrarouges des pastilles de PVC non traitées et traitées sous la condition CN3 respectivement, et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (2,8 et10 jours).

Pour différents spectres obtenus on a des changements dans les bandes de vibrations caractéristiques donc une estimation semi quantitative est nécessaire. On prendra la bande à  $1427\text{ cm}^{-1}$  comme référence pour le calcul des rapports d'absorbance pour l'estimation semi-quantitative de la migration des additifs car elle est présente dans les spectres du PVC élaboré ainsi que dans la résine de PVC, elle correspond à la liaison  $\text{CH}_2$ .

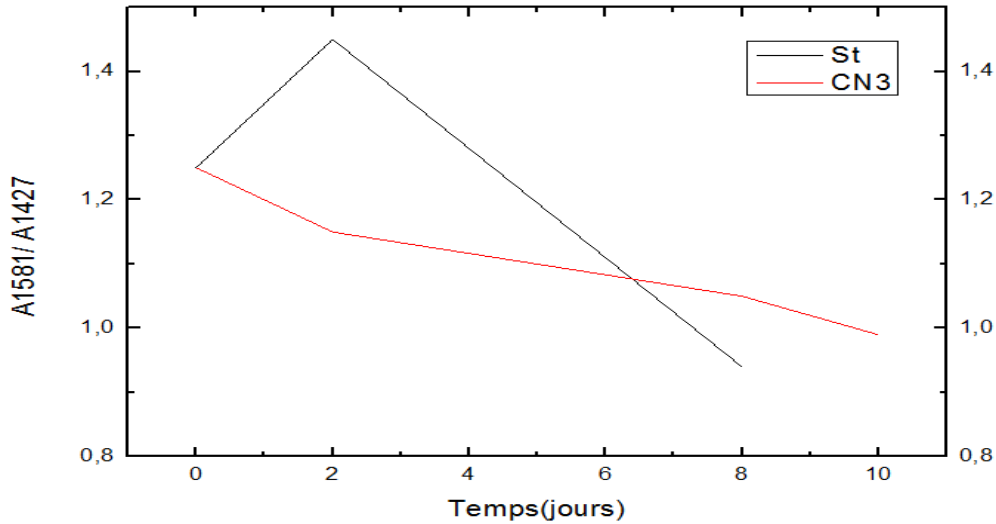
Puis, on calcule les rapports d'absorbance suivants :

- Etude de la migration des additifs contenant le groupement  $-\text{C}-\text{O}$ , par le suivi du rapport d'absorbance :  $A_{1273}/A_{1427}$  ;
- Etude de la migration des additifs contenant le groupement  $-\text{COO}^-$ , par le suivi du rapport d'absorbance:  $A_{1581}/A_{1427}$  ;
- Etude de la migration des additifs contenant le groupement  $-\text{C}=\text{O}$ , par le suivi du rapport d'absorbance :  $A_{1725}/A_{1427}$ .

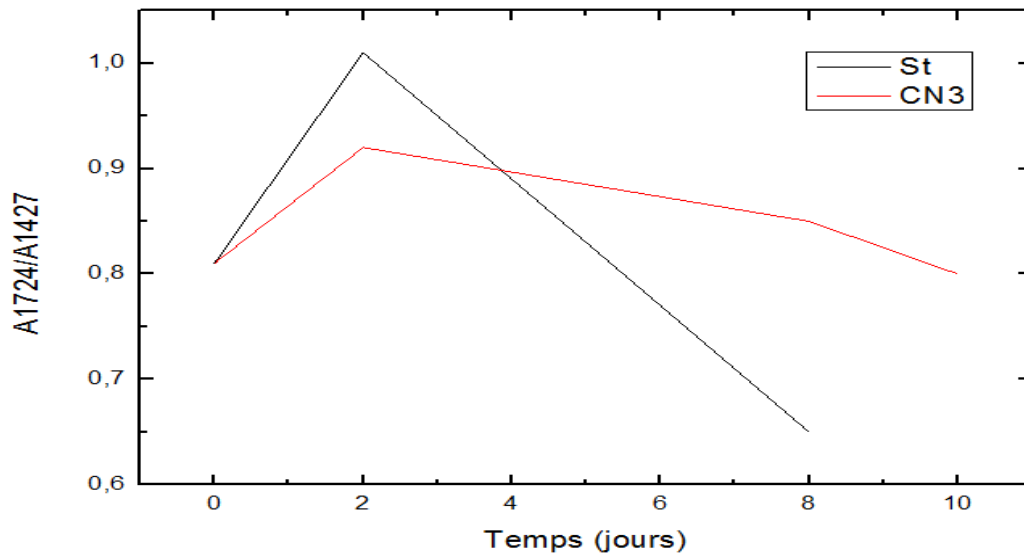
Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les figures 8, 9et 10.



**Figure 6.8 :** Variation du rapport d'absorbance  $A_{1273}/A_{1427}$  (C-O) en fonction du temps de contact avec l'HOV.



**Figure 6.9 :** Variation du rapport d'absorbance A1581/A1427 (COO-) en fonction du temps de contact avec l'HOV.



**Figure 6.10:** Variation du rapport d'absorbance A1724/A1427 (C=O) en fonction du temps de contact avec l'HOV.

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

Nous apercevons aussi que pratiquement dans le cas de toutes les courbes des figures (6.8et6.10) qui montrent les rapports d'absorbance en fonction de temps de contact avec HOV que ce paramètre est plus important dans le deuxième jour relativement à un échantillon témoin. Par contre, ce rapport est plus faible dans le huitième jour de contact. Ce phénomène est expliqué par une pénétration initiale de composés présents dans le milieu simulateur

(HOV) contenant des groupements (C-O) et (C=O) dans les éprouvettes en PVC, ce qui a pour effet d'entraîner ou d'activer la migration des additifs.

En ce qui concerne la figure 6.9 nous remarquons que les premiers jours il y a une forte diminution du rapport d'absorbance qui indique qu'il y a une migration des additifs vers le milieu simulateur. Par la suite (huitième jour) ce rapport est légèrement plus faible car le transfert des substances continu à se faire dans les deux sens (migration et sorption) avec une tendance vers l'équilibre.

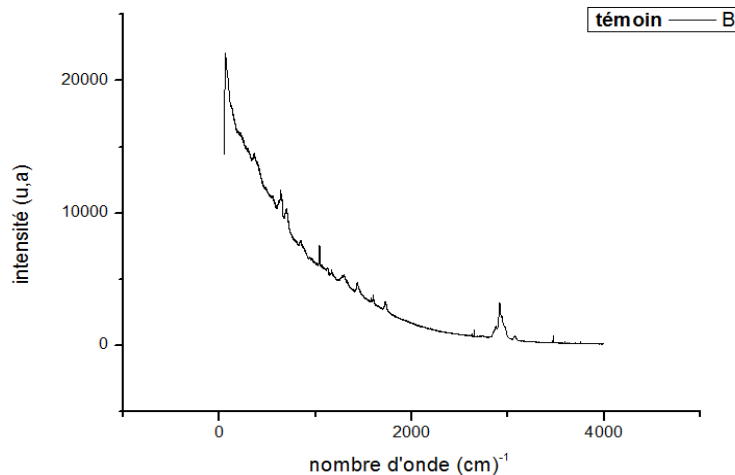
### 6.3.4 Analyses RAMAN

La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse infrarouge et conduit à une information moléculaire. Elle est non destructive et l'emploi d'un microscope permet une résolution analytique de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$  [44].

La spectroscopie Raman est très adaptée pour la caractérisation et au dosage doubles liaisons polymères insaturés. La diffusion Raman, sensible aux variations de polarisation électronique, identifie des groupements très polarisables C=C, C≡C, phényles, etc. Contrairement à l'absorption IR qui elle, est sensible aux variations du moment dipolaire, elle est intense pour vibrateurs polaires tels que C=O, C-X. De plus, certaines vibrations très sensibles au rayonnement IR ne conduisent qu'à faibles absorptions en Raman par exemple l'intensité bandes de vibration de valence  $\nu$  (C- COO-) est faible en IR mais très importante en Raman [44].

- **Analyse du spectre Raman du témoin PVC**

La figure représente le spectre Raman de la pastille PVC témoin



**Figure 6.11:**le spectre Raman de la pastille PVC témoin.

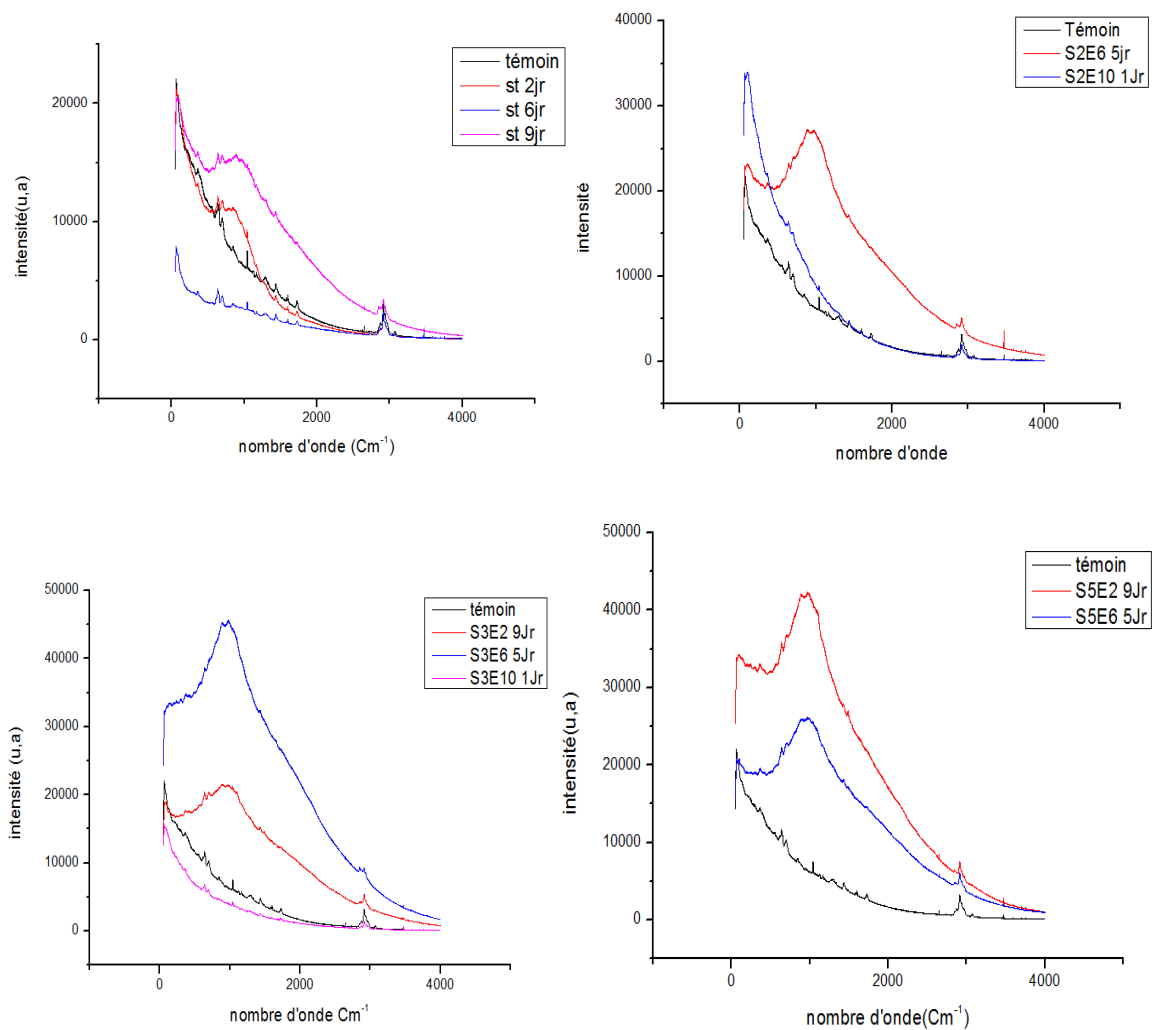
Le tableau résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre Raman de la pastille PVC témoin :

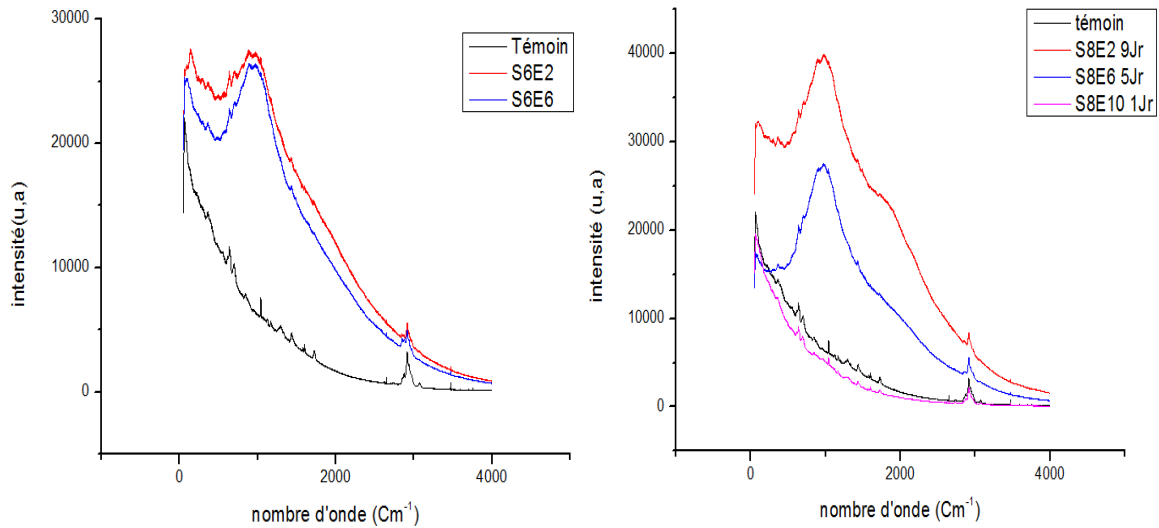
**Tableau 6.5:** Bandes apparaissant dans le spectre Raman du PVC témoin [44]

Nombre d'onde (cm-1)	Groupelement caractéristique
600-700	C-S
700-850	C-Cl
1100	Cycle Aromatique
1350-1450	COO <sup>-</sup> (sel d'acide carboxylique)
1600-1750	Ester Aliphatique

● **Analyse des spectres Raman des éprouvettes de PVC**

Les figures ci-dessous, représentent les spectres Raman des éprouvettes de PVC traitées et non traitées au plasma ayant été en contact avec l'HOV pendant différents temps de contact.



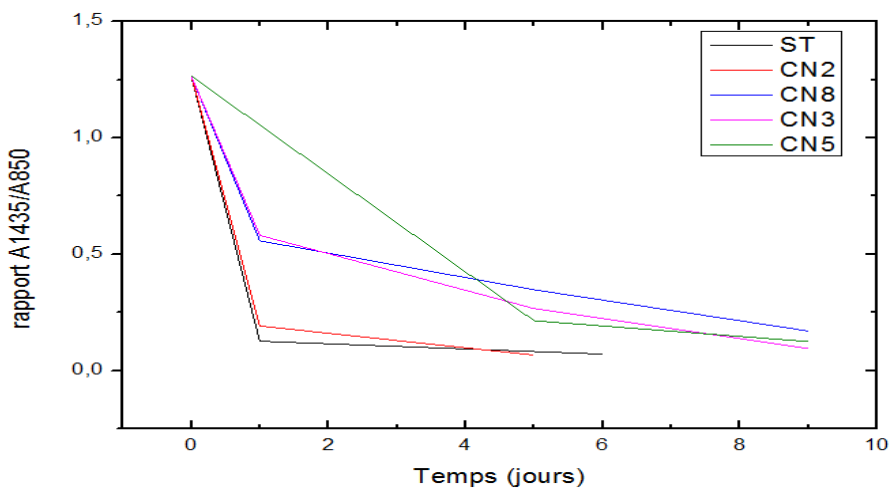


**Figure 6.12 :** Spectres Raman des pastilles de PVC non traitées et traitées sous les conditions CN2, CN3, CN5, CN6 et CN8 respectivement et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (jour).

Les différents spectres obtenus montrent qu'il y a des changements dans les bandes de vibrations caractéristiques donc une estimation semi quantitative est nécessaire. On prendra la bande à 850 cm<sup>-1</sup> comme référence pour le calcul des rapports d'absorbance pour l'estimation semi-quantitative de la migration des additifs car elle est présente dans les spectres du PVC élaboré ainsi que dans la résine de PVC, elle correspond à la liaison C-Cl. Ensuite, on calcule les rapports d'absorbance du complexe Ca/Zn car les pics parus dans le spectre Raman sont plus intenses que ce qui a été trouvé dans les spectres Infrarouge :

- ❖ migration des additifs contenant le groupe COO<sup>-</sup> : A1435/A850 ;

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans la figure 6.13.



**Figure 6.13 :** Variation du rapport d'absorbance A1435/A1400 (COO<sup>-</sup>) en fonction de contact avec l'HOV.

L'analyse Raman est complémentaire à ce qui a déjà été conclu dans les analyses effectués précédemment, on voit que les deux phénomènes (migration et sorption) coexistent malgré que l'effet de migration qui l'emporte, ces dernières sont plus présentes dans le PVC non traité que celui traité pour la simple raison de la forte augmentation de l'intensité de diffusion.

En plus, nous soulignons la mise en évidence de la complémentarité des spectroscopies Raman et Infrarouge qui a permis d'obtenir des données qui, lorsqu'elles sont croisées, offrent des critères propres aux matériaux [44]. Cela s'est confirmé, avec la présence de pics des sels carboxylique à forte intensité dans les spectres Raman et qui été à faible intensité lors de l'analyse infrarouge et qui montre bien la migration de ses sels vers le milieu simulateur.

### 6.3.5 Détermination de la teneur en métaux des additifs

Les teneurs en métaux des différents additifs entrant dans la composition de la formulation utilisée pour cette étude sont regroupées dans le tableau 6.6.

**Tableau 6.6 Teneurs en métaux dans le cas des pastilles PVC traitées et non traitées**

Teneur en mg/g	[Ca]	[Mg]
Sans traitement (9 jours)	0.399	0.102
Condition 3 (9 jours)	0.327	0.112

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

A partir du tableau on remarque que, Le magnésium est présent à une plus grande teneur; ce qui nous conduit à dire que dans la condition CN3 la teneur en Mg est plus ou moins stable par rapport à la teneur en Mg dans la pastille traitée après neuf jours de contact. Ce qui fait que le traitement a minimisé le phénomène de migration. Un constat qui vient confirmer les résultats trouvés dans les images MEB et les analyses IFTR.

Dans le cas du calcium il est difficile de se prononcer sur l'action du traitement sur le phénomène de migration car l'HOV contient du Ca (environ 0,01 mg/g), ce qui fait qu'on pourrait assister à la fois au phénomène de migration et de sorption.

Vu que le zinc est présent en quantité importante dans le PVC et son absence dans l'huile d'olive, il aurait été souhaitable de suivre l'évolution de sa teneur dans les pastilles en PVC. Mais faute de temps et de moyens ça n'a pas été possible.

# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

Le présent travail tend à développer une approche visant à réduire les interactions contenant-contenu, en traitant la surface du polymère avec une source plasma d'argon. Pour ce faire, Les essais de migration ont été effectués avec une agitation continue à 40°C durant 10 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 pastilles de PVC qui a permis d'analyser leurs comportements vis-à-vis du milieu simulateur.
- Une étude basée sur les résultats des différentes techniques d'analyses à savoir le MICROSCOPE OPTIQUE, la SAA, le RAMAN, les spectroscopies IRTF a permis l'analyse de la migration spécifique des additifs.

Les principales conclusions tirées de ce travail sont :

- ❖ Les résultats de la variation de masse ont montré que les pastilles traitées au plasma d'argon présentent des taux de variation de masse plus faibles, ce qui confirme l'efficacité de cette approche.
- ❖ 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 de ces rapports relatifs aux additifs indique clairement leur migration. Les rapports d'absorbances les plus élevés ont été observés dans le cas des échantillons traités par plasma.
- ❖ La spectroscopie Raman a confirmé les résultats obtenus par l'analyse FTIR.
- ❖ La SAA a montré une légère diminution de la migration du Mg des pastilles en PVC traités au plasma argon par rapport aux non traités.

Par ailleurs, ce traitement présente les avantages suivants :

- Obtention de propriétés de surfaces très spécifiques conduisant à des applications performantes;
- La modification chimique de la surface se réalise sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité par plasma ;
- ❖ Les paramètres étudiés à savoir, la puissance et la pression ainsi que le temps d'exposition, influent sur l'intensité de migration des additifs. Nous avons remarqué que plus on augmentait l'un de ces paramètres, plus la quantité de matière migrante diminuait étant donné qu'on a eu moins de migration et de sorption dans le cas du traitement sous les conditions (P=50W, t=2min).



- ❖ Une augmentation excessive des paramètres opératoires pourrait mener à la dégradation des échantillons traités par la température et les rayonnements UV émis par le plasma.
- ❖ De nombreuses questions restent posées et d'autres projets peuvent suivre cette étude :
  - Etudier le remplacement du gaz vecteur argon par un autre gaz tel que l'azote ;
  - Le couplage de deux méthodes c'est à dire la substitution partielle ou totale du plastifiant par un élastomère miscible avec le traitement de surface en formant une barrière de surface par plasma qui sera défavorable aux phénomènes de transferts ;
  - Une étude avec des puissances inférieures à 50 W et des pressions supérieures à  $10^{-1} \text{mbar}$  pour compléter optimisation du procédé.
  - Utiliser des méthodes d'analyses telles que la CG-MS, la HPLC, LC-MS afin de déterminer avec précision les teneurs des substances (DBP, acide stéarique) qui auraient migré vers le milieu simulateur.
  - Analyser par SAA l'évolution de la teneur des pastilles de PVC en Zn.

## *Références bibliographiques*

**Références bibliographiques**

- [1] : BOUSSOUM.M.O, 2012. Étude de méthodes de traitement pour diminuer la migration à partir des emballages en pvc. Thèse, Alger, pp 1.
- [2] : DURAND, C, 1996. Généralités sur la perméabilité aux arômes. Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 211- 215.
- [3] : Journal officielle de la république algérienne n°15, (2009).
- [4] : P. Combette, I. Ernoult, physique des polymères, Québec, Canada : éditeurs Hermanne, 497p, (2005).
- [5] : S. Gibaud, Les polymères et leur chimie, Laboratoire de Pharmacie Clinique - UHP Nancy 1.65p.
- [6] : B.Rousseau, J.Cambou, C.Loret. Info Pole Santé, Produits chimiques/PVC. France Nature Environnement, N°8, Paris, (2000).
- [7] : [www.pvcinfo.be](http://www.pvcinfo.be).
- [8] : PVC, Information Produit N°1. Connaissance du PVC, (2005).
- [9] : Z.Hruska, P.Guesnet, C.Salin, JJ.Couchoud. Poly (chlorure de vinyle) ou PVC. Techniques de l'ingénieur, AM 3 325 V2, (2007).
- [10]: Konkol, L. 2004. Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia).
- [11] : G.Chrétien, D.Hatat. Initiation aux plastiques et aux composites. Technique et Documentation, LAVOISIER, Paris, (1990).
- [12] : A. Haddar, Z. Mimoune. L'effet du nombre de recyclage du PVC sur les Propriétés de polyéthylène réticulé par le silane (PRS). Mémoire de fin d'étude, Université Mohamed Kheider –Biskra, (2009).
- [13] : J.P.Trotignon, M.Piperaud, J.Verdu et A.Dobraczynski. Précis de matières Plastiques, structures, propriété, mise en oeuvre et normalisation. 4ème édition. Nathan,France, (1987).
- [14] : R.Farhi, C.Morel, J.Chéron. Matières plastiques & adjuvants, hygiène et Sécurité. Institut National de Recherche et de Sécurité, ED 638, Paris, (2006).
- [15] : M.Reyne. Les plastiques dans l'emballage. Édition HERMES, Paris (1991).
- [16] : Corps gras,[http://www.dictionnaire-environnement.com/corps\\_gras\\_ID3666.html](http://www.dictionnaire-environnement.com/corps_gras_ID3666.html).
- [17] : B.DEBBOU, extraction et caractérisation chimique de l'huile d'argan, capturé par Mémo web [www.memoireonline.com](http://www.memoireonline.com).

- [18] : Codex pour les huiles d'olive vierges et raffinées et pour l'huile de grignons d'olive raffinée. CODEX STAN, (1981).
- [19] : M, OLLE. Analyse des corps gras. Technique de l'ingénieur, (2002), P 3325, PP 1-15.
- [20] : L'huile d'olive de Tunisie (ONH-Avril 2000).
- [21] : Huile d'olive extra vierge, <http://www.extravierge.com/>.
- [22] : Acide gras. [http://tarweb.minfin.fgov.be/itarbel\\_ext/docs/h0015an1\\_F.htm](http://tarweb.minfin.fgov.be/itarbel_ext/docs/h0015an1_F.htm).
- [23]: NIELSEN, T.J., JÄGERSTAD, I.M., 1994. Flavours calping by food packaging, Food, p. 353-356, Science and Technology.
- [24] : FEIGENBAUM, A., BARTHELEMY, E.2006. Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson. Agence française de sécurité sanitaire des aliments, p.61.
- [25] : REYENE M. 2002. Plastiques : polymers transformation et application. EdsHermès, Paris PP 1-3.
- [26] : S. Peyron, Sécurité des matériaux au contact des aliments, UMR I Ate, p.35.
- [27] A.Marie. FEUILLE, Normalisation des plastiques. Technique de L'ingénieur, 2004, AM3505, PP 2-12.
- [28] A-G Melouet. Maitriser ensemble l'emballage alimentaire, (2009).
- [29] P. Camus. Inertie des matériaux aux contacts des produits alimentaires. Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 191-194, Avril (1996).
- [30] N.Thallinger. Fiche technique emballage. DIRECTIVE ALIMENTAIRE, fiche N° 26, Centre National de Recherche Technologique Emballages-Conditionnement, France, (2005).
- [31] : Stéphane Béchu. Mesures de sondes électrostatiques en plasma basse pression. Publication de l'université de Saint-Étienne, pp (159-223), 2004.
- [32] : S.Mazevet. Laboratoire de Structure Electronique D'département de Physique Théorique et Appliquée Commissariat `à l'Energie Atomique Bruyères-Le-Châtel, France Orsay, Septembre 2009.
- [33] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. leprince, Atmospheric pressure plasmas, Spectrochimica Acta Part B :Atomic Spectroscopy,57, 609, (2006).
- [34] 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).
- [35] U.Kogelschatz, Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and

Industrial Applications, Plasma Chemistry and Plasma processing, Vol. 23, No. 1, (2003).

[36] 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).

[37] The linde group, «Gaz industriel-Plasma inductif (ICP),» Linde, 2016. [En ligne]. Available: lindecana.com. [Accès le 06 2018].

[38] : 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).

[39]: F. Truica-Marasescu,M. R. Wertheimer, Nitrogen-Rich Plasma-Polymer Films for Biomedical Applications, Plasma Processes and Polymers, 5, 44, (2008).

[40] : T. Fleisch, « La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier », université de Montréal, (2004).

[41] : Biophy Research. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier. (2007).

[42] : J. Vandegans, M. Hoenig, A-M. de Kersabiec. Spectrométrie d'absorption Atomique. Techniques de l'ingénieur, P2825, (1997).

[43] Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Biophy Research.

[44] : Ecoles des mines-Saint Etienne Axe Génie des Procédés, «Spectroscopie RAMAN,» chez Techniques spectrométriques, Paris, Centre SPIN, p. 28.

[45] : Marc Moreau. Centre de Biologie du Développement. UMR 5547, Université Paul Sabatier.

[46] : G. BÉRANGER., H. MAZILLE. Approches scientifiques des surfaces. Caractérisation et propriétés. Techniques de l'Ingénieur, (2005), M 1425, PP (1-10).

[47] : Henri PAQUETON. Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. Techniques de l'ingénieur,(2013), réf P865.

# *Annexes*

**Annexes :****Annexe 1 : Masse des carrés de PVC non traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

Numéro d'échantillon	Masse de l'échantillon en (mg) avant émerision	Masse de l'échantillon en (mg) après émerision	Taux de variation(%)
1	102.03	99.80	-2.185
2	116.92	113.50	-2.925
3	113.61	109.70	-3.441
4	109.08	103.80	-4.840
5	97.90	91.97	-6.057
6	134.60	124.15	-7.763
7	114.13	104.85	-8.131
8	122.11	111.59	-8.615
9	103.13	93.87	-8.978
10	116.72	92.44	-20.801

**Annexe 2 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN1 : t=1min, P=50W traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)	Masse après émerision (mg)	Taux (%)
1	159.26	158.80	-0.288	154.81	-2.512
2	159.51	159.04	-0.294	153.60	-3.420
3	145.02	144.59	-0.296	139.11	-3.790
4	167.18	166.71	-0.281	159.00	-4.623
5	163.64	163.10	-0.329	154.50	-5.272
6	163.76	163.26	-0.305	156.51	-4.134
7	150.84	150.39	-0.298	138.42	-7.959
8	171.99	171.53	-0.267	157.24	-8.330
9	173.40	173.01	-0.224	156.64	-9.461
10	147.74	147.33	-0.277	133.05	-9.692

**Annexe 3 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN2 : t=1min et P= 100W traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)	Masse après émerision (mg)	Taux (%)
1	151.45	151.03	-0.277	146.38	-3.078
2	130.11	129.80	-0.238	124.00	-4.468
3	119.50	119.17	-0.276	113.60	-4.673
4	140.82	140.50	-0.227	133.20	-5.195
5	150.00	149.66	-0.226	139.90	-6.521
6	159.40	159.05	-0.219	149.36	-6.092
7	124.65	124.37	-0.224	109.63	-11.851
8	154.00	153.66	-0.220	133.64	-13.028
9	148.05	147.66	-0.263	128.34	-13.084
10	115.46	115.16	-0.259	97.23	-15.569

**Annexe 4 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN3 : t= 2min ; P= 50W traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)	Masse après émerision (mg)	Taux (%)
1	169.16	167.97	-0.703	164.47	-2.083
2	165.70	164.52	-0.712	159.50	-3.051
3	181.90	180.75	-0.632	174.90	-3.236
4	158.12	157.03	-0.689	150.10	-4.413
5	176.05	174.85	-0.681	164.97	-5.650
6	164.37	163.13	-0.754	150.87	-7.515
7	151.05	149.99	-0.701	138.98	-7.340
8	156.10	155.11	-0.634	141.35	-8.871
9	183.70	182.37	-0.724	165.17	-9.431
10	161.80	160.76	-0.642	146.44	-8.907

**Annexe 5 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN4 : t= 2min, P= 100W traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)	Masse après émerision (mg)	Taux (%)
1	152.86	152.41	-0.294	149.59	-1.850
2	151.00	150.60	-0.264	145.30	-3.519
3	175.50	175.10	-0.227	167.60	-4.283
4	184.35	183.81	-0.292	175.30	-4.629
5	157.10	156.71	-0.248	147.46	-5.902
6	172.10	171.66	-0.255	160.48	-6.512
7	178.40	177.90	-0.280	159.51	-10.337
8	136.90	136.60	-0.219	120.74	-11.610
9	135.60	135.20	-0.294	119.26	-11.789
10	169.50	169.00	-0.294	148.99	-11.840

**Annexe 6 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN5 : t= 2min, P= 150W traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)	Masse après émerision (mg)	Taux (%)
1	147.62	147.20	-0.284	143.79	-2.316
2	172.20	171.83	-0.214	165.51	-3.678
3	154.82	154.38	-0.284	148.61	-3.737
4	156.67	156.30	-0.236	149.70	-4.222
5	165.80	165.42	-0.229	152.00	-8.112
6	150.75	150.35	-0.265	132.80	-11.672
7	144.66	144.28	-0.262	126.60	-12.253
8	172.90	172.53	-0.213	150.80	-12.594
9	149.60	149.21	-0.260	130.50	-12.539
10	160.29	159.90	-0.243	141.60	-11.444



**Annexe 7 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN6 : t= 2min, P= 150W, 1.2\*(0.1) bar traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)	Masse après émerision (mg)	Taux (%)
1	127.36	126.91	-0.353	124.67	-1.765
2	127.02	126.60	-0.330	122.25	-3.436
3	105.43	105.03	-0.379	99.77	-5.008
4	131.22	130.79	-0.327	124.00	-5.191
5	100.80	100.53	-0.267	91.40	-9.081
6	102.50	102.22	-0.292	92.00	-9.998
7	104.10	103.74	-0.345	92.90	-10.449
8	127.60	127.22	-0.297	115.10	-9.526
9	109.36	109.03	-0.301	97.70	-10.391
10	123.81	123.38	-0.347	109.80	-11.006

**Annexe 8 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN7 : t= 2min, P= 150W, 1.4\*(0.1) bar traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)	Masse après émerision (mg)	Taux (%)
1	134.15	133.60	-0.409	131.96	-1.227
2	134.20	133.90	-0.223	128.37	-4.129
3	137.23	136.71	-0.378	130.55	-4.505
4	154.84	154.49	-0.226	145.80	-5.624
5	122.43	121.93	-0.408	108.50	-11.014
6	135.57	135.20	-0.272	116.40	-13.905
7	110.02	109.78	-0.218	94.70	-13.736
8	134.90	134.62	-0.207	116.50	-13.460
9	108.30	107.81	-0.452	92.20	-14.479
10	112.30	112.09	-0.186	96.80	-13.640

**Annexe 9 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN8 : t= 3min, P= 100W traités immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C**

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)	Masse après émerision (mg)	Taux (%)
1	122.94	122.65	-0.235	120.62	-1.655
2	130.61	130.33	-0.214	126.19	-3.176
3	107.60	107.37	-0.213	103.33	-3.762
4	146.22	145.87	-0.239	138.10	-5.326
5	138.38	137.70	-0.491	124.40	-9.658
6	120.71	120.43	-0.231	106.30	-11.732
7	107.19	106.94	-0.233	94.10	-12.006
8	111.21	110.94	-0.242	97.90	-11.754
9	109.79	109.55	-0.218	95.80	-12.551

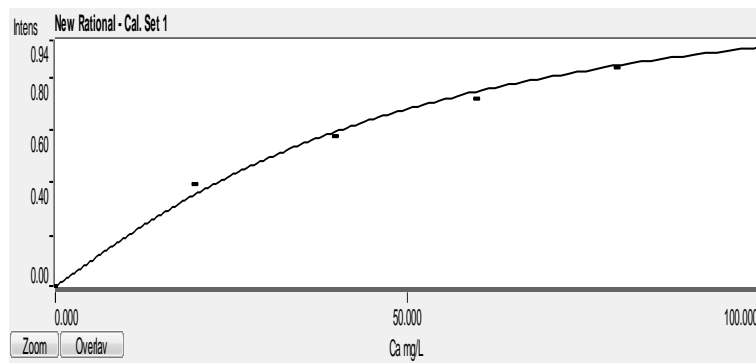
10	120.50	120.20	-0.248	106.00	-11.813
----	--------	--------	--------	--------	---------

**Annexe 10 :** rapport d'absorbance des spectres Infrarouges A1273/A1427, A1581/A1427 et A1724/1427 en fonction du temps de contact avec l'HOV.

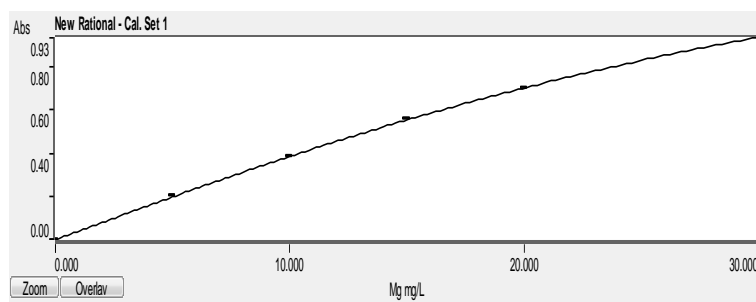
	A1273/1427	A1581/1427	A1724/1427
Neutre	1.06	1.25	0.81
St 2 jrs	1.10	1.45	1.01
St 8 jrs	0.50	0.94	0.65
CN3 2jrs	1.09	1.15	0.92
CN3 8 jrs	0.75	1.05	0.85
CN3 10jrs	0.65	0.99	0.80

**Annexe 11 :** rapport d'absorbance des spectres Raman A1435/A850 et A1750/A850 en fonction du temps de contact avec l'HOV.

Conditions	Temps (jours)	A1435	A1750	A850	A1435/A850	A1750/A850
Neutre	0	61424	36202	48534	1.2655	0.7459
CN2	1	26742	12194	138919	0.1925	0.0877
CN2	5	28336	/	420791	0.0673	/
CN8	1	23892	12406	42806	0.5581	0.2898
CN8	5	103934	/	298429	0.3482	/
CN8	9	144400	78462	844407	0.1710	0.0929
CN3	1	40862	16198	70235	0.5817	0.2306
CN3	5	167417	111615	625945	0.2674	0.1783
CN3	9	19583	38035	204674	0.0956	0.1850
CN5	5	31425	/	145977	0.2152	/
CN5	9	72827	/	581409	0.1252	/
CN6	5	163224	99458	508848	0.3207	0.1954
Sans traitement						
St	1	36716	14915	289205	0.1269	0.0515
St	6	20716	4481	25462	0.0716	0.1759

**Annexe 12 : Courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés par SAA.**

Concentration en Mg ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).



Concentration en Ca ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).