

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie De l'Environnement

Centre Des Technologies Avancés

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

Effet du traitement par une source plasma inductif sur les
interactions contenu/contenant : cas des emballages destinés
aux corps gras

Lamia REBIAI

Sous la direction de : Mme N.BELHANECHÉ-BENSEMRA Professeur (ENP)

Mr. H.BALOUL MAA (Boumerdes)

Mr. M.M. ALIM Docteur en science des matériaux (CDTA)

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2017)

Composition du jury :

Président	Mr. R. KERBACHI	Professeur	ENP
Encadreurs	M ^{me} N.BELHANECHÉ-BENSEMRA Mr. H.BALOUL Mr. M.M. ALIM	Professeur MAA Docteur	ENP Boumerdes CDTA
Examineurs	M ^{me} D. ATEK M ^{me} D. IKERMOUD	MCB Attachée de recherches	Boumerdes CRTSE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie De l'Environnement

Centre Des Technologies Avancés

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

Effet du traitement par une source plasma inductif sur les
interactions contenu/contenant : cas des emballages destinés
aux corps gras

Elaboré par : Lamia REBIAI

Sous la direction de : Mme N.BELHANECHÉ-BENSEMRA Professeur (ENP)

Mr. H.BALOUL MAA (Boumerdes)

Mr. M.M. ALIM Docteur en science des matériaux (CDTA)

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2017)

Composition du jury :

Président	Mr. R. KERBACHI	Professeur	ENP
Encadreurs	M ^{me} N.BELHANECHÉ-BENSEMRA Mr. H.BALOUL Mr. M.M. ALIM	Professeur MAA Docteur	ENP Boumerdes CDTA
Examineurs	M ^{me} D. ATEK M ^{me} D. IKERMOUD	MCB Attachée de recherches	Boumerdes CRTSE

Dédicaces

*Etre ingénieur n'est finalement qu'un état transitoire,
S'inscrivant dans une trajectoire laborieuse,
Avec, à l'amont, un parcours particulier, destiné à s'achever.
Mais ce n'est surement pas une fin en soi.*

Je dédie ce modeste travail à ;

Mon père, qui m'a toujours poussé à aller plus loin que mes limites, et à franchir la porte de l'inconnu ;

Ma mère, qui a tout fait pour que je ne manque jamais de rien ;

Mon frère, et à mes sœurs, qui n'ont jamais arrêté de m'encourager ;

Mes tantes et oncles, qui ont toujours cru en moi.

Sans oublier bien sûr ;

Monsieur TAHMI, qui m'a toujours poussé à m'améliorer ;

Ilyes et Sofiane, qui m'ont aidé à choisir ce thème pour sortir un peu de mon confort habituel ;

Kahina mon binôme clandestin, qui m'a accompagné tout au long de mon PFE ;

Linda et Yasmine, pour avoir supporté mes crises, et m'avoir réconforté et changé les idées.

Aïmen et Youcef, pour leurs supports et leurs motivations.

Et enfin,

Dédicace spéciale à toute la classe de 5ème année génie de l'environnement ;

Remerciement

Tout au long de mon projet de fin d'études, j'ai eu la chance de côtoyer des personnes qui ont contribué de près ou de loin à son bon déroulement ;

Espérant n'oublier personne, je tiens à remercier ;

Madame N. BELHANACHE-BENSEMRA, Professeur à l'ENP qui m'a fait découvrir un toute autre aspect de ma spécialité, où mes connaissances étaient quasiment insignifiantes, Vous m'avez "présenté" les polymères, et je les ai adoptés.

Monsieur H. BALOUL, Enseignement à l'université de Boumerdes, pour m'avoir accompagné lors de mes déplacements, et s'être déplacer à ma place et surtout de m'avoir fait confiance et m'avoir laissé la liberté d'accomplir mes travaux tout en y gardant un œil bienveillant.

Monsieur M. ALIM, Docteur en science des matériaux au CDTA, Pour ses idées ingénieuses et ses conseils précieux, merci de m'avoir fait découvrir votre domaine, et de m'avoir aidé dans chaque étape que j'ai pu entreprendre.

Que ces quelques mots puissent exprimer toute ma reconnaissance.

Merci à Monsieur KERBACHI, qui me fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Merci à madame D. ATEK, MCB à l'université de Boumerdes et Madame D. IKERMOUD, attachée de recherches au CRTSE, qui me font l'honneur de s'intéresser à ce travail et d'accepter de l'examiner.

Et Enfin ;

Je tiens aussi à remercier le laboratoire de Chimie de l'entreprise CABEL, pour son aide matérielle et surtout un grand merci à monsieur Rachid BENOUCINE pour son accueil chaleureux et son service.

Ainsi, que tout le personnel du Centre Des Technologies Avancées, et plus particulièrement Monsieur, L.NAIT BOUDA pour avoir partagé son savoir-faire avec moi en ce qui concernait les analyses par MEB et RAMAN.

ملخص

هذا العمل يدخل في سياق تأثير معالجة سطوح الأغلفة البلاستيكية الموجهة لتغليف المواد الغذائية لالبولي فينيل كلورايد بالبلازما أرغون، لهدف حد ظاهرة هجرة المكونات الواردة في PVC

تم القيام بتجارب النزوح عند 40° في وسط غذائي تمثيلي، وهو زيت الزيتون الأعدر تحت تحريض مستمر لمدة 10 أيام.

ظاهرة النزوح تدرس استنادا على تحليل أولي اعتمادا على تغيير كتلة عينات البولي فينيل كلورايد بالإضافة الى استخدام أربع تقنيات تحليلية : التصوير المجهر الإلكتروني بالمسح (MEB)، تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF)، الأشعة السينية مضان الطيف (XRF) و التحليل الطيفي رامان (Raman).

الكلمات الدال : البلازما ، الهجرة ، PVC

ABSTRACT:

The purpose of this work is to study the effect of argon plasma surface treatment of plastic packaging intended for food packaging made of polyvinyl chloride (PVC) in order to reduce the migration of additives contained in the formulation of the material.

Migration tests are carried out at 40 °C in a food-simulating environment, namely, virgin olive oil under continuous stirring for 10 days.

The migration phenomenon is studied on the basis of a preliminary analysis, which is the mass variation of the PVC pellets as well as using four analysis techniques: scanning electron microscopy (SEM) imaging, Infrared Fourier Transform (FTIR), Fluorescence Spectrometry (XRF) and Raman Spectroscopy.

Keywords : PVC, plasma, migration.

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier l'effet de traitement de surface au plasma d'argon des emballages plastiques destinés au conditionnement alimentaire fait en polychlorure de vinyle (PVC) afin de réduire la migration des additifs contenu dans la formulation du matériau.

Des essais de migration sont effectués à 40 °C dans un milieu simulateur d'aliment, à savoir, l'huile d'olive vierge sous une agitation continue pendant 10 jours.

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire qui est la variation de masse des pastilles de PVC ainsi qu'à l'aide de quatre techniques d'analyse : l'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB), Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Spectrométrie par fluorescence (XRF) et Spectroscopie Raman.

Mots clés : PVC, plasma, migration.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 13

Chapitre 1: Généralité sur les polymères

1.1 Historique sur le PVC 16

1.2 Définitions..... 16

1.3 La polymérisation..... 17

1.4 Le choix des matériaux plastiques 18

1.5 Polychlorure de vinyle (PVC) 18

1.5.1 Production et Application 19

1.5.2 Additif..... 19

1.5.2.1 Stabilisants (1 à 8%)..... 19

1.5.2.2 Lubrifiants (1 à 5%) 20

1.5.2.3 Plastifiants (50% en moyenne pour les produits souples)..... 20

1.5.2.4 Charges (taux d'utilisation variable en fonction de l'application)..... 20

1.5.2.5 Pigments et colorants (de 1 à 5%) 20

1.5.2.6 Ignifugeants 20

1.5.2.7 Autres additifs 21

1.5.3 Toxicité du PVC, de son monomère et de ses additifs..... 21

1.6 Législation alimentaire de l'emballage 23

Chapitre 2 : Généralité sur le plasma

2.1 Définition 26

2.2 Les catégories de Plasma..... 26

2.3 Applications 27

2.4 Les différents modes de couplage RF 28

2.4.1 Le couplage Capacitif CCP..... 28

2.4.2 Le couplage Inductif ICP 28

2.5 Avantages et inconvénients à utiliser les plasmas dans les traitements de surface..... 29

2.5.1 Avantages..... 29

2.5.2 Inconvénients 29

Chapitre 3: Les interactions Contenu/Contenant

3.1 Les interactions Contenu/Contenant 31

3.1.1	La sorption	31
3.1.2	La migration.....	32
3.1.3	La perméation	32
3.2	Les sources de contamination de l'aliment	33
3.2.1	L'emballage	33
3.2.2	L'aliment.....	33
3.2.3	Contamination par l'environnement	33
3.3	Les facteurs d'influence sur la migration	33
3.3.1	La nature des constituants du polymère.....	33
3.3.2	Le milieu au contact.....	34
3.3.3	La température	34
3.4	Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires	35
3.4.1	Règles de base	35
3.4.2	Directive 2002/72/CE	35
3.4.2.1	Les limites de migration globale (LMG).....	36
3.4.2.2	Les limites de migration spécifique (LMS).....	36
3.4.2.3	La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM)	36
3.4.2.4	La concentration maximale par unité d'emballage (QMA)	36
3.4.2.5	La restriction R.....	36

Chapitre 4: Les techniques d'analyse utilisées

4.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	39
4.2	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	40
4.3	Spectrométrie par fluorescence X	41
4.4	Spectrométrie RAMAN.....	42

Chapitre 5: Méthodologie expérimentale

5.1	But du travail pratique.....	47
5.2	Elaboration du polymère	47
5.2.1	La résine de PVC	47
5.2.2	Les additifs :.....	47
5.2.3	Formulation et mise en œuvre.....	48
5.3	Fixation des paramètres à étudier	48
5.4	Traitement par le plasma d'argon.....	49
5.4.1	Préparation des échantillons à traiter	49
5.4.2	Dispositif expérimental.....	49

5.4.3	Mode opératoire du traitement au plasma d'argon	51
5.5	Essais de migration.....	52
5.6	Mesure et méthode d'analyse de la migration.....	53
5.6.1	Mesure de la variation de masse	53
5.6.2	Analyse par microscopie à balayage électronique (MEB).....	53
5.6.3	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	54
5.6.4	Analyse par spectrométrie de fluorescence.....	54
5.6.5	Analyse par spectroscopie RAMAN.....	55

Chapitre 6: Résultats et discussions

6.1	Etude préliminaire des interactions emballages/Milieu simulateur basée sur la variation de masse	57
6.1.1	Effet de la puissance sur le taux de variation de masse	57
6.1.2	Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse.....	58
6.2	Etude des interactions basée sur les résultats d'analyses physicochimiques	61
6.2.1	Analyses morphologique par le MEB	61
6.2.2	Analyses IRTF	62
6.2.2.1	Analyse du spectre infrarouge du témoin PVC.....	63
6.2.2.2	Analyse des spectres infrarouge des éprouvettes de PVC.....	63
6.2.3	Analyses XRF.....	67
6.2.3.1	Détermination de la teneur en métaux lourds et en soufre du milieu simulateur.....	67
6.2.3.2	Détermination de la teneur en métaux lourds et en soufre des pastilles non traitées et traitées au plasma lors des essais de migration.....	69
6.2.4	Analyses par spectroscopie RAMAN	72
6.2.4.1	Analyse du spectre Raman du témoin PVC	72
6.2.4.2	Analyse des spectres Raman des éprouvettes de PVC.....	73
	Conclusion générale et perspectives.....	77
	Références bibliographiques.....	80
	Annexes.....	85

Liste des Figures

Figure 1 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire	17
Figure 2 : Du gaz au plasma.....	26
Figure 3 : Comment passer du gaz au plasma.....	27
Figure 4: Couplages capacitif (a) : à électrodes externes, (b) : à électrodes internes	28
Figure 5: Les différents types du couplage inductif	28
Figure 6 : Transferts de matières emballage/aliment	31
Figure 7 : Schéma représentatif du principe du MEB.....	39
Figure 8 : Schéma d'un spectromètre à transformée de fourrier.....	41
Figure 9: Schéma structural d'un spectromètre RAMAN.....	43
Figure 10: photo du laminoir LESCUYER	48
Figure 11 : Photo représentant les échantillons de PVC	49
Figure 12: Schéma représentatif du dispositif plasma argon	50
Figure 13: préparation des échantillons de PVC au traitement.....	51
Figure 14: photo représentant les échantillons de PVC face au plasma d'Argon.....	51
Figure 15: dispositif expérimental pour les essais de migration	52
Figure 16: dispositif expérimental des essais de migration.....	52
Figure 17: Microscope électronique à balayage (CDTA)	53
Figure 18: Spectroscopie HORIBA-LabRAM HR (CDTA).....	55
Figure 19: 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.....	57
Figure 20: Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour un temps d'exposition de 2 minutes.	58
Figure 21: Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour une puissance de 50W.....	59
Figure 22: Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC non traitées et traitées par plasma pour une puissance de 100W	59
Figure 23: Analyse par MEB des pastilles de PVC traitées dans différentes conditions.....	61
Figure 24: Spectre infrarouge de la pastille PVC témoin.....	63
Figure 25: Spectres infrarouges des pastilles de PVC non traitées et traitées sous les conditions CN1, CN2, CN3 et CN4 respectivement, et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (jr).....	65
Figure 26: Variation du rapport d'absorbance A_{1273}/A_{1427} (C-O) en fonction du temps de contact avec l'HOV.....	65
Figure 27: Variation du rapport d'absorbance A_{1581}/A_{1427} (COO-) en fonction du temps de contact avec l'HOV.....	66
Figure 28 : Variation du rapport d'absorbance A_{1724}/A_{1427} (C=O) en fonction du temps de contact avec l'HOV.....	66
Figure 29: Variation du rapport d'absorbance A_{1273}/A_{1427} (COOH) en fonction du temps de contact avec l'HOV.....	66
Figure 30: Histogramme représentant les teneurs en métaux lourds et en soufre dans l'échantillon témoin d'HOV.....	68
Figure 31: Variation de la teneur résiduelle en métaux lourds et en soufre détectés dans l'HOV.....	69

Figure 32: Histogramme représentant les teneurs en métaux lourds et en soufre dans le PVC témoin.....	70
Figure 33: Histogrammes représentant les teneurs en métaux lourds et en soufre détectés dans le cas des échantillons de PVC non traités et traités.....	71
Figure 34: le spectre Raman de la pastille PVC témoin.....	72
Figure 35: Spectres Ramans des pastilles de PVC non traités et traités sous les conditions CN1, CN2, CN3 et CN4 respectivement et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (jr).....	74
Figure 36: Variation du rapport d'absorbance A_{1435}/A_{1400} (COO-) en fonction de contact avec l'HOV.	75

Liste des tableaux

Tableau 1 : Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire	34
Tableau 2: Caractéristiques de la résine de PVC brute utilisée.....	47
Tableau 3: Tableau résumant les conditions de traitements.....	49
Tableau 4: Les conditions de traitements des échantillons de PVC.....	57
Tableau 5: les conditions de traitement par plasma d'argon.....	58
Tableau 6: Bandes caractéristiques dues aux additifs	63
Tableau 7: Bandes apparaissant dans le spectre infrarouge du PVC témoin	63
Tableau 8: teneur en métaux lourds et en soufre dans un échantillon d'HOV pris pour témoin.....	67
Tableau 9: Teneurs en métaux lourds et en soufre du PVC témoin en ppm.	69
Tableau 10: Bandes apparaissant dans le spectre Raman du PVC témoin.....	73

Liste des Abréviations

CDTA : Centre Des Technologies Avancées

DBP : Dibutyle Phtalate

HOV : Huile d'olive vierge

HSE : Huile de Soja époxydé

ICP : Plasma Couplage Inductif

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

LMG : Les limites de migration globale

LMS : Les limites de migration spécifique

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

PEbd : Polyéthylène basse densité

PEhd : Polyéthylène haute densité

PET : Polytéraphthalate d'éthylène

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PVC : Polychlorure de vinyle

QM : La concentration maximale dans le matériau d'emballage

QMA : La concentration maximale par unité d'emballage

XRF : Spectroscopie fluorescence X

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction générale

Le plastique est, après le papier, le deuxième matériau utilisé par l'industrie de l'emballage avec 25% du marché. Sans lui, notre quotidien serait modifié : plus de « briques » de lait ou de jus de fruits, plus de pâtes boulangères crues, plus de poêles anti adhérentes, A cette diversité d'usages s'ajoute une grande diversité de formes : films, sacs, poches, barquettes, bouteilles, pots, boîtes, capsules, tubes, joints, ... L'utilisation des emballages plastiques dans le secteur de l'agroalimentaire a toujours été une nécessité du fait de leurs caractères légers, économiques et polyvalents, ils ont pris le dessus sur le verre et l'aluminium [1].

Les matières plastiques présentent un avantage particulier, par rapport à des matériaux traditionnels : elles permettent d'obtenir dans un seul matériau, des propriétés variées et éventuellement contradictoires. L'exemple le plus significatif est l'association entre légèreté et résistance [1]. La grande majorité des plastiques d'emballage est fabriquée à partir d'un nombre réduit de monomères. Cinq polymères représentent à eux seuls 90% du marché : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC et le PET. Par contre, les adjuvants technologiques se comptent par milliers. Ce sont eux qui permettent d'ajuster les propriétés et la forme du matériau [2]. Or, entre l'usine qui va fabriquer les granulés de matériaux plastiques et le produit fini, il y a toute une chaîne de transformations de l'emballage ou du couple emballage/produit qu'il faut absolument connaître si l'on veut limiter les phénomènes de migration, préserver les qualités organoleptiques du produit et surtout éviter tout danger pour le consommateur. Comme les denrées alimentaires font l'objet de stricts contrôles sanitaires. Il en est de même pour les emballages dans lesquels elles sont contenues : leur composition et l'influence qu'ils pourraient avoir sur les aliments sont strictement contrôlées [1].

Afin de répondre aux exigences réglementaires, différentes approches ont été développées pour réduire la migration des additifs vers l'aliment tel que :

1. Modification de surface :
 - A. Réticulation par plasma.
 - B. Changement de surface : hydrophile / lipophile.
 - C. Revêtement de Surface d'extraction.
2. Utilisation permanente des plastifiants.
3. Combinaison des deux précédents.

Les avancées en technologie du traitement des surfaces permettent d'éliminer la plupart des contraintes dans l'utilisation des matériaux et plus précisément des polymères. Actuellement, le traitement des matériaux par plasma est considéré comme étant le plus efficace. Sa particularité est le fait qu'il évite toutes contaminations en assurant une pureté du traitement, en vue de ses nombreux avantages, cette méthode est la plus efficace pour limiter la migration des adjuvants contenu dans le polymère [3].

Et c'est de ce sujet que parlera notre travail, où on est venu à réaliser une formulation du polymère PVC. Et afin de réduire la migration de ses additifs, on a modifié la surface du polymère en utilisant la méthode de réticulation par une source de plasma Argon.

Des essais de migration sont effectués avec agitation dans un milieu simulateur d'aliment, à savoir, l'huile d'olive vierge.

Introduction Générale

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PVC en contact avec le milieu simulateur à la température de 40 °C ainsi qu'à l'aide des techniques d'analyses suivantes: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Spectroscopie fluorescence X et Spectroscopie RAMAN.

Ce projet est constitué de six chapitres :

Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques sur les emballages alimentaires en général et le PVC en particulier, le second chapitre aborde des généralités sur le plasma et ses applications. Le 3ème chapitre parle des interactions contenu/contenant et de la migration plus précisément. Le quatrième chapitre traite du matériel qui a servi aux analyses, l'avant dernier chapitre lui aborde la méthodologie expérimentale et le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

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

Chapitre 1 :
Généralités sur
Les polymères
(Polychlorure de vinyle)

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

1.1 Historique sur le PVC

Le polychlorure de vinyle a été découvert en 1835 par le physicien français **Victor Regnault**. Grâce à **Fritz Klatt** qui met au point des procédés de fabrication, le PVC fait l'objet d'un développement industriel à partir de 1912. La production industrielle à grande échelle débute en 1938. Le PVC est composé de chlore (57 % en poids) et d'éthylène (43%), hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène issu du pétrole [1].

Par réaction entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) qui, par polymérisation, donne le PVC [1].

L'invention et le développement du PVC symbolisent parfaitement l'essor formidable des matières plastiques. En l'espace de 50 ans - de la fin de la deuxième guerre mondiale jusqu'au début des années quatre-vingt-dix - le PVC est devenu la deuxième matière plastique produite dans le monde : entre 17 et 19 millions de tonnes sont fabriquées chaque année ce qui représente environ le 1/5 de l'ensemble des matières plastiques [1].

Deux facteurs économiques ont favorisé, chronologiquement, le développement des matières plastiques en général et du PVC en particulier : le boom économique de l'après-guerre puis la crise pétrolière des années 1970. Car pour répondre à l'explosion démographique des années 1950 et à l'exigence d'augmentation du niveau de vie, on a enregistré une très forte demande de matières plastiques qui s'est accélérée au début des années 1970 en raison notamment des baisses spectaculaires des coûts dues à l'amélioration des techniques de production. La composition du PVC a même été un facteur de croissance important dans le contexte de tension sur le marché du pétrole à partir du milieu des années soixante-dix [1].

Le PVC était la matière plastique la plus intéressante car il utilisait moins de pétrole, étant composée pour une part importante de chlore issu lui-même de l'électrodialyse du sel [1].

1.2 Définitions

Emballage : étymologiquement il vient du préfixe « en » et de « balle » lequel dérive lui-même de l'ancien allemand « balla » dont le sens était de serrer avec une idée de pelotonner ; emballer c'est donc mettre en balle et , par extension, un emballage est donc un assemblage de matériaux destinés à protéger un produit qui doit être transporté [4].

Conditionner : dérive du latin « condere » qui veut dire établir, stabiliser. Un conditionnement permet donc une présentation définitive et stable [4].

Emballages plastiques : constituent une bonne part des emballages utilisés dans le domaine agroalimentaire. L'aspect pratique de l'emballage en plastique joue un rôle très important pour le consommateur des produits de grande consommation. Ces emballages offrent une variété infinie de solutions, ils s'adaptent au sur mesure et à une infinité de contenus. Grâce à leur légèreté et à leur capacité de valorisation, que ce soit par recyclage ou par valorisation énergétique, les emballages après usage répondent aux exigences environnementales.

Les différents matériaux les plus utilisés sont : PET, PEhd, PEbd, PS, PVC, PP. dans notre travail on s'intéressera seulement au PVC [5].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

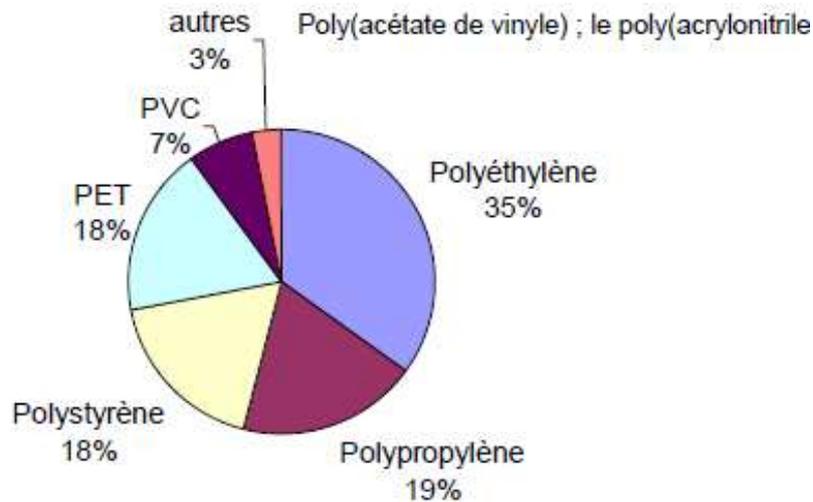


Figure 1 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire [6]

Polymère : ensemble de macromolécules issues de l'assemblage covalent de motifs identiques appelés monomères [7].

Monomère : est une substance qui, par réaction de polymérisation, est convertie en unité répétée de la séquence du polymère. Les composés employés exclusivement pour la catalyse, l'initiation ou la terminaison d'une réaction de polymérisation ne sont pas des monomères [7].

1.3 La polymérisation

C'est un processus de transformation d'un monomère, ou d'un mélange de monomères, en polymère. Elle désigne une réaction chimique, en fonction du temps et de la température, conduisant la matrice ou la résine à se solidifier [8].

Elle comporte trois étapes [9]:

- a) **La polycondensation** : Lors d'une polycondensation, de nombreuses petites molécules appelées monomères, se lient les unes aux autres, alternativement, un très grand nombre de fois, pour donner des molécules géantes appelées macromolécules. On utilise alors un catalyseur pour augmenter la vitesse à laquelle se fait la réaction. La polycondensation s'accompagne de la libération d'une espèce chimique comme l'eau par exemple.
- b) **La polyaddition** : La réaction chimique consiste à additionner à un grand nombre de fois « n » un ou plusieurs monomères pour obtenir un polymère. Pendant cette réaction, une liaison parmi la double liaison entre les deux carbones se casse.
- c) **La polymérisation radicalaire** : La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne qui comme son nom l'indique fait intervenir comme espèce active des radicaux. Elle est constituée de trois étapes simultanées :
 - ❖ **L'amorçage** : Cette étape consiste à séparer l'amorceur (molécule chimique) qui va faire apparaître un radical sur chaque molécule. Ceux-ci vont amorcer la réaction.
 - ❖ **La propagation** : Elle est la principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par addition successive d'unités monomères sur le « macro-radical » en Croissance.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

- ❖ **La terminaison** : Elle est la dernière étape qui consiste à associer deux chaînes macromoléculaires entre elles.

1.4 Le choix des matériaux plastiques

L'emballage rigide primaire, donc en contact avec les denrées alimentaires doit répondre à un ensemble de contraintes ; il faut que le matériau se prête à la technique de transformation nécessaire à l'obtention de l'emballage final mais aussi offrir les propriétés requises [5]:

- Résistance aux chocs, au froid (congélateur) et à la température (stérilisation, micro-onde) ;
- Attractivité en rayon de magasins (forme, couleur, aspect, transparence, ...) ;
- Praticité pour le consommateur : ouverture/fermeture facile, distributeur de doses ;
- Durée de conservation : emballage barrière à la vapeur d'eau, à l'oxygène et aux odeurs.
- Utilisable pour le conditionnement sous atmosphère modifiée ;
- Sécurité du consommateur : témoin d'inviolabilité sur les ouvertures, étanchéité.

Cependant la fonction première d'un emballage alimentaire est sans conteste de garantir la protection de l'aliment contre les risques de contamination chimique et microbiologique externe pendant la durée de conservation prévue. Toutes les matières plastiques offrent de ce point de vue, des propriétés d'imperméabilité et d'innocuité qui souvent s'avèrent satisfaisantes [5].

1.5 Polychlorure de vinyle (PVC)

Le PVC est une matière plastique, composée de macromolécules, constituées elles-mêmes d'atomes de carbone, d'hydrogène et de chlore. Il présente un certain nombre de qualités, telles que légèreté, solidité et résistance, imperméabilité aux gaz et compatibilité avec de nombreuses substances ou encore facilité d'entretien. Ces propriétés sont à l'origine de la variété de ses applications : dans le domaine domestique, alimentaire et enfin dans le domaine médical. Sa fabrication nécessite l'utilisation d'additifs, comme les stabilisants (stéarates), les lubrifiants (stéarates, huile de soja époxydée) et les plastifiants, les principaux plastifiants employés dans l'industrie appartiennent au groupe des phtalates et le di-2-éthylhexylphtalate (DEHP) est le plus utilisé de ces composés. Ils donnent au PVC sa souplesse et sa flexibilité [10].



Ce dernier est obtenu par polymérisation radicalaire d'un monomère, le chlorure de vinyle. Celui-ci est obtenu par la pyrolyse d'un intermédiaire, le 1,2 dichloro-éthane, produit lui-même par chloration de l'éthylène au moyen de chlore et/ou d'acide chlorhydrique. La polymérisation se fait en milieu aqueux, en autoclave, à une température de 30 à 70°C et sous une pression modérée inférieure à 20 bars. On obtient alors des grains poreux (capables d'absorber le plastifiant et de former une poudre sèche) ou des grains denses (qui formeront une suspension stable dans les plastifiants sous forme de pâte plus ou moins visqueuse) et qui sont ensuite séchés [11]. Le poids moléculaire du PVC est compris entre 50 000 et 100 000, et il est chimiquement inerte [10].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

1.5.1 Production et Application

La production mondiale du polychlorure de vinyle aux Etats-Unis et au Japon, en 2014, a été respectivement de 6 827 et 1 332 milliers de tonnes. C'est le deuxième plastique le plus utilisé dans le monde (20 % de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32 %). Utilisé pour des bouteilles et pots de miel, confiture et mayonnaise avec une excellente transparence. En film, il est utilisé aussi pour les manchons thermo rétractables et sceaux de sécurité [9]. Dans les conduites d'alimentation d'eau ou dans la fabrication de films à usage alimentaire ou médical (poches à sang), mais l'exemple le plus connu est celui des bouteilles d'eau, d'huile, de vin ou de vinaigre. C'est le même polymère de base qui entre dans la fabrication de ces bouteilles, la nature des additifs, elle, est différente [2].

Le PVC est utilisé pour faire des conduites d'alimentation d'eau, médical ainsi que des films et feuilles (blisters, supports dans les boîtes de biscuits, boîtes d'œufs,...), des bouteilles et flacons (eaux minérales plates et légèrement gazeuses, huiles, cosmétiques, droguerie,...), tissus enduits, films souple [5].

C'est probablement le polymère qui a suscité le plus de questions du point de vue de la toxicologie et de l'environnement. Les données toxicologiques ne semblent pas encore définies précisément, notamment chez l'homme, et son métabolisme nécessite également un certain nombre de développements. Mais son appartenance au groupe "Cancérogène 2B" de la classification des produits cancérogènes du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) nous oblige à être vigilant [12].

1.5.2 Additif

Le PVC ne s'utilise jamais sous une forme " pure " pour sa transformation en produit fini ; il 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 [1] [7]. 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...).

La part des additifs varie entre 10 et 25% en poids par rapport à la résine pour les produits rigides et peut atteindre près de 60% pour les produits souples [1]. Les additifs sont compatibles avec le système pour obtenir un mélange homogène et stable aux conditions de mise en forme (en particulier à la température) et au cours du temps [7].

1.5.2.1 Stabilisants (1 à 8%)

Ce sont des composés que l'on met dans la résine afin de lui conférer une stabilité accrue vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (rayonnement ultraviolet). Ce sont généralement [1]:

- ❖ des sels minéraux (carbonates, sulfates, silicates, phosphates) de métaux tels que le plomb ;
- ❖ des sels organiques de métaux : stéarate et phtalates de plomb, stéarate de calcium, palmitate de zinc, thioglycolate d'étain... ;

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

❖ des composés organiques : époxydes, phosphites...

1.5.2.2 Lubrifiants (1 à 5%)

Ils servent à éviter l'adhérence de la matière plastique sur les parois métalliques des machines de transformation et à modifier les propriétés des mélanges. Ces lubrifiants sont par exemple des cires, des acides gras, des alcools gras... [1].

1.5.2.3 Plastifiants (50% en moyenne pour les produits souples)

Ils se présentent généralement sous forme de liquides plus ou moins fluides, à température d'ébullition élevée, et sont ajoutés à la résine à doses variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis [1]. Ces Composés s'insèrent entre les chaînes polymères permettant de diminuer les interactions polaires, les forces de Van Der Waals, les liaisons hydrogène entre les macromolécules. Les composés utilisés peuvent être des esters (triacétate de glycérol), des hydrocarbures (paraffines liquides), des amides mais aussi des cires de polyéthylène [7]. Pour ce qui est du PVC Les principaux plastifiants sont des phtalates organiques [1].

1.5.2.4 Charges (taux d'utilisation variable en fonction de l'application)

Elles se présentent sous forme de poudres fines et sont incorporées aux mélanges pour améliorer certaines propriétés, notamment la résistance électrique, aux chocs ou à la chaleur. Les principales charges sont d'origine minérale : carbonate de calcium (calcaire), talc, kaolins, sulfate de baryum, oxydes métalliques, silice... [1]

1.5.2.5 Pigments et colorants (de 1 à 5%)

Ce sont principalement des pigments et colorants organiques, des pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de cadmium...) des organométalliques.

La Directive européenne 91/338 du 18/6/91, transcrite en droit français dans le Décret N° 94/647 du 2/7/94, limite l'usage du cadmium à des teneurs inférieures à 0,01 % dans le PVC pour la coloration et pour la stabilisation dans la plupart des applications (sauf fenêtres et bardages) [1].

1.5.2.6 Ignifugeants

Dans de nombreuses applications, la présence de chlore dans le PVC suffit à garantir une performance au feu satisfaisante.

Dans le cadre de la réglementation française (Arrêté ministériel du 30/6/83) qui définit quatre classes de réaction au feu (M 1 à M 4) pour les matériaux combustibles, le PVC est classé M 2. Cependant, pour certaines utilisations, notamment dans les établissements recevant du public et dans les immeubles de grande hauteur, la réglementation impose un classement M 1. Le PVC obtient facilement cette classification par addition d'ignifugeants comprenant principalement des sels métalliques [1].

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

1.5.2.7 Autres additifs

Selon les applications, des modifiants chocs, des agents gonflants ou des fongicides peuvent être ajoutés [1].

a) Renforts de chocs

Utilisés pour améliorer la résistance aux chocs de trois familles de thermoplastiques (dérivés du polystyrène, du polychlorure de vinyle et poly méthacrylate de méthyle) [7].

b) Modifiants mécaniques, Réticulants et Porogènes

- ❖ les réticulants servent à conférer aux résines thermodurcissables une structure définitive et à créer des pontages dans les thermoplastiques [7].
- ❖ les porogènes engendrent lors de la fabrication d'emballages en mousse un gaz assurant la formation d'une structure alvéolaire (ce sont en général des solvants volatils ou des produits se décomposant pour donner CO₂, N₂ ou CO) [7].

c) Absorbours d'UV

Les rayonnements UV (290 – 400 nm) provoquent la formation de radicaux libres qui peuvent entraîner la modification de la structure du polymère par réaction (modification de la nature chimique et physique du polymère). Sont introduits dans les polymères des composés retardant ou empêchant l'action des rayons UV. Ce sont en général des pigments opacifiants (oxyde de titane par exemple), certains composés organiques (comme le salicylate de phényle). Ces additifs sont très peu utilisés dans le domaine des emballages alimentaires ou pharmaceutiques [7].

d) les antistatiques

Les plastiques sont bons isolants électriques cependant ils peuvent se charger en électricité statique par frottement (attraction de poussières pouvant contenir des spores de microorganismes – problème important pour les emballages alimentaires) [7].

1.5.3 Toxicité du PVC, de son monomère et de ses additifs

Le PVC pose un grand problème sanitaire, et cela est dû au fait que [13] [14] [15]:

- ❖ C'est un plastique couramment utilisé dans l'industrie et demande une attention particulière étant donné sa teneur en substances dangereuses : il est fabriqué à base de chlore et de grandes quantités d'additifs sont nécessaires pour qu'il soit fonctionnel. En effet, les réactions chlore carbone sont difficiles à contrôler et de nombreux contaminants comme les dioxines apparaissent dans toutes les opérations mettant en jeu du chlore.
- ❖ Tous les précurseurs du PVC (chlore, dichloroéthane, chlorure de vinyle monomère) sont fortement toxiques et leur production génère des déchets et des émissions toxiques.
- ❖ Le PVC va de pair avec des produits chimiques très dangereux : mercure ; DEHP ; dioxines, et autres composés organochlorés persistants, bioaccumulables et toxiques ; chlorure de

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

vinyle monomère (CVM) ; plomb, cadmium et composés organoétains (selon les utilisations et applications).

- ❖ Le PVC pur est inutilisable. L'obtention de PVC dur nécessite l'addition de stabilisants tels que Le plomb, le cadmium ou les composés organostanniques qui sont des substances toxiques, celle de PVC souple nécessite l'addition de plastifiants comme les phtalates qui sont aussi des substances toxiques.
- ❖ Tout au long de son cycle de vie, de sa production à son utilisation puis son élimination, le PVC dépend de et génère des substances chimiques très dangereuses pour la santé publique et l'environnement : Certaines, comme le mercure, les dioxines et le chlorure de vinyle monomère, sont émises lors de la production. Certaines, comme les dioxines, se forment lors de la combustion du PVC dans un incendie ou un incinérateur. D'autres, comme le plomb ou d'autres stabilisants métalliques et le DEHP, sont des additifs présents dans les produits en PVC et qui peuvent s'en échapper pendant l'utilisation. L'emploi et la génération de ces substances chimiques dangereuses, souvent cachées aux professionnels de la santé, font du PVC un plastique particulièrement dangereux.
- ❖ Les organostanniques et phtalates sont des polluants organiques persistants (POP). Ces additifs s'échappent du PVC lors de son utilisation puis de son élimination. De plus, Le plastifiant prédominant dans ce dernier est le DEHP (di- 2- éthylhexyl-phtalate), classé par l'Union européenne comme substance toxique pour la reproduction et dont la proportion oscille entre 15% et 60% d'un produit en PVC. Il ne se fixe pas de manière définitive à la structure de ce plastique et s'en libère dans certaines conditions. Les phtalates sont des produits stables et d'une grande liposolubilité. Dans l'organisme, la distribution est rapide vers les poumons, la rate, les tissus adipeux, plus particulièrement vers le foie et jusque dans le lait maternel.
- ❖ Le chlorure de vinyle est classé cancérogène avéré par le Centre International de Recherche sur le Cancer (groupe 1) pour l'angiosarcome hépatique et le carcinome hépatocellulaire, deux formes de cancers du foie. L'angiosarcome hépatique est reconnu comme maladie professionnelle pour les travailleurs ayant été exposés au chlorure de vinyle (travailleurs dans les ateliers de polymérisation).
- ❖ La valeur limite d'exposition professionnelle au chlorure de vinyle dans l'air des locaux de travail est de 1 ppm pour 8 heures.

De plus, il nuit fortement à l'environnement et cela par [13] [14] :

- ❖ La formation de dioxines, la substance chimique synthétique la plus nocive pour l'être humain qui soit connue, cette dernière est un produit secondaire produit par la combustion du PVC ; qu'il s'agisse d'incendies accidentels ou de l'incinération des déchets.
- ❖ Les multiples dangers que comporte le cycle de vie du PVC sont notoirement connus. Les quantités de PVC actuelles posent des problèmes d'incinération, de mise en décharge et de recyclage.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

- ❖ Si le recyclage est possible d'un point de vue technique, il est souvent économiquement peu rentable face à l'incinération et l'enfouissement. Le PVC est caractérisé par le plus faible taux de recyclage post- consommation parmi les plastiques utilisés pour les produits de consommation.
- ❖ L'incinération de PVC entraîne la formation d'acide chlorhydrique, qu'il faut neutraliser par l'addition de chaux, ce qui a pour résultat absurde de faire que l'incinération d'une tonne de PVC entraîne la formation de plus d'une tonne de résidus secondaires dangereux.
- ❖ Le recyclage du PVC contenant des additifs toxiques entraîne la dissémination involontaire de ces additifs dans d'autres produits. La présence d'une multitude d'additifs crée des incompatibilités de recyclage ; différents flux de déchets de PVC doivent être maintenus séparés avant leur recyclage pour ne pas engendrer des produits de qualité inférieure. De plus, le chlore rend le recyclage du PVC incompatible avec celui des autres plastiques. Le PVC n'a pas d'avenir dans une société gérée durablement, car il entraîne forcément le rejet de diverses substances dangereuses.
- ❖ Le recyclage et la mise en décharge du PVC peuvent également entraîner la dispersion des additifs toxiques contenus dans les produits en PVC. Ainsi, lorsque le PVC est mis en décharge, des additifs comme le cadmium, le plomb, des composés organoétains et des phtalates peuvent migrer hors des plastiques dans le jus des ordures qui peuvent par la suite contaminer la nappe phréatique locale en s'échappant des décharges. Les phtalates utilisés pour assouplir ce dernier sont des substances chimiques de synthèse trop largement émises dans l'environnement.

Le pire reste pourtant encore à venir, puisque la plus grande partie du PVC qui a été produit par le passé commence seulement aujourd'hui à entrer dans les flux de déchets étant donné sa durée de vie moyenne de 34 ans [13]. Et une augmentation de 80% environ des déchets de PVC est attendue dans les vingt prochaines années [14].

1.6 Législation alimentaire de l'emballage

Les emballages doivent respecter la réglementation en vigueur relative aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires [16]:

- Décret exécutif n°91-104 du 19 janvier 1991 relatif aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux.
- Décret exécutif n°04-210 du 10 Joumada Ethania 1425 correspondant au 28 juillet 2004 définissant les modalités de détermination des caractéristiques techniques des emballages destinés à contenir directement des produits alimentaires ou des objets destinés à être manipulés par les enfants.

Chapitre 1 : Généralités sur les polymères (PVC)

- Directive 2002/72/CE de la commission du 6 août 2002, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

La réglementation actuelle doit garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en ce qui concerne la mise sur le marché des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les aliments. L'aptitude des matériaux à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement CE N°1935/2004. L'article 3 de cette réglementation impose un principe d'inertie pour tous les matériaux destinés à entrer en contact avec les aliments. Les matériaux et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne puissent pas [17] :

- ❖ céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine.
- ❖ entraîner une modification inacceptable de la composition de la denrée
- ❖ entraîner une altération des caractères organoleptiques de la denrée alimentaire

Complétant ce règlement, il existe des directives spécifiques en fonction du matériau considéré. Ces directives établissent [17]:

- ❖ Des listes de substances autorisées «listes positives» pour la fabrication
- ❖ Des critères de pureté
- ❖ Des conditions particulières d'emploi des substances ou du matériau fini
- ❖ Des limites migration spécifiques à certains composés
- ❖ Des limites de migration globale
- ❖ Des spécifications quant aux moyens d'analyse
- ❖ Des dispositions sur la traçabilité
- ❖ Des dispositions particulières sur l'étiquetage

Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité. Dans les cas des matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire, la directive 2002/72/ CE établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types des matériaux ; complétée par la directive 82/711/CEE sur le contrôles de la migration et par la directive 85/572/CEE sur les simulants [17].

Le règlement UE n°10/2011 concernant les matières plastiques destinées au contact des aliments est paru au Journal Officiel le 15/01/2011. Ce règlement a abrogé la directive n°2002/72/CE ainsi que les directives n° 80/766/CEE et 81/432/CEE [17].

Chapitre II :

Généralités sur

Le Plasma

Chapitre 2 : Généralités sur le plasma

2.1 Définition

Les plasmas sont souvent assimilés au quatrième état de la matière, plus actif que les états solides, liquide ou gaz [18]. En 1928, le physicien américain I. Langmuir fut le premier à employer en physique le terme " plasma " [19].

Un plasma est un gaz ionisé composé d'électrons, de particules ioniques chargées positivement ou négativement, d'atomes neutres et de molécules. L'ensemble est électriquement neutre [18]. La méthode la plus courante pour générer un plasma froid est l'application d'un champ électrique sur un gaz neutre. Les plasmas "froids" ont une température macroscopique proche de la température ambiante car l'énergie électrique est essentiellement captée par les électrons [20].

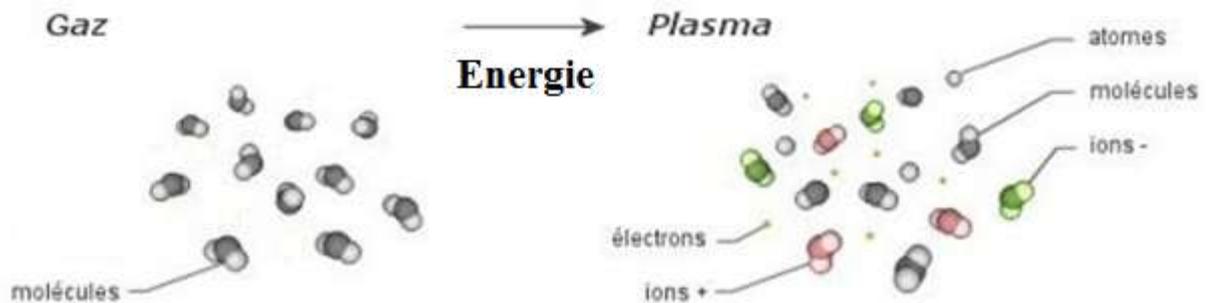


Figure 2 : Du gaz au plasma

2.2 Les catégories de Plasma

On distingue deux catégories de plasmas selon le degré d'ionisation du gaz, à partir duquel est élaboré le plasma [18]:

- **les plasmas chauds** : sont complètement ionisés, ils sont mis en jeu dans de nombreux phénomènes naturels, notre univers en est composé à 99% [18]. A titre d'exemple : les étoiles, nébuleuses gazeuses, quasars, pulsars. Le vent solaire, l'ionosphère et les aurores boréales ainsi que les éclairs et la foudre [19].
- **Les plasmas thermiques** : Ces plasmas sont en équilibre thermodynamique, ce qui implique que toutes les espèces qui y sont immergées (électrons, ions, espèces neutres et excitées) sont à la même température. Ces plasmas fonctionnent à hautes températures, de 4000K pour les éléments faciles à ioniser jusqu'à 2000K pour ceux plus difficilement ionisables [21] [22]. Leurs principaux domaines d'application sont la métallurgie (soudure, découpe, projection thermique, etc.) et l'éclairage (lampe à arc).
- **les plasmas froids** : faiblement ionisés, sont couramment générés dans le cadre d'applications industrielles. Les plasmas froids ont une température macroscopique proche de la température ambiante car l'énergie électrique est essentiellement captée par les électrons. Ce sont des milieux hors équilibre thermodynamique qui n'a donc pas une température proprement dite [20]. Les électrons, les particules les plus légères et les plus rapides du plasma, acquièrent leur énergie cinétique en étant accélérés sous l'action du champ électrique externe. Ils redistribuent cette énergie aux autres particules par l'intermédiaire de collisions inélastiques. Leur densité, tout comme la densité des ions

Chapitre 2 : Généralités sur le plasma

produits, est de l'ordre de $10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Suite à ces collisions, les électrons excitent les autres espèces, les dissocient, ou les ionisent. Les espèces excitées vont retomber dans un état d'énergie stable par émission de photons et/ou d'électrons. C'est l'émission de ces photons qui rend les plasmas froids lumineux. Les espèces ionisées vont soit entrer en collision avec d'autres espèces pour reformer des composés stables, soit bombarder les surfaces qui leur sont proches. Dans ce dernier cas, ces ions fortement énergétiques car accélérés par le potentiel de gain au niveau de la surface bombardée, modifient la topographie et/ou la chimie de cette dernière [20].

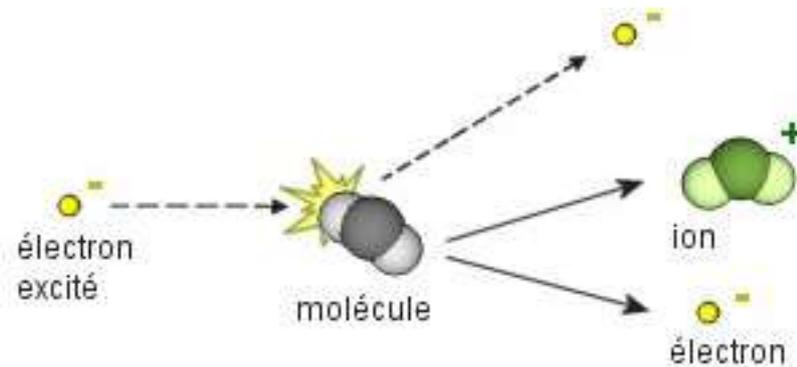


Figure 3 : Comment passer du gaz au plasma [18]

Le gaz devient ainsi un plasma, en passant d'un état d'isolant électrique à un état de conducteur du fait de la production d'espèces chargées résultant de ce processus [18].

Les plasmas froids sont retrouvés dans l'industrie et les laboratoires, ils sont essentiellement créés par voie électrique (décharge caractérisée par des densités de courant assez faibles ou avec des densités de courant plus élevées), par irradiation de faisceaux énergétiques (lasers, particules α ...) à titre d'exemple [19] :

- ❖ Lampes, écrans, torches de découpe, production de rayon X...;
- ❖ les plasmas de traitement : dépôt, gravure, modification de surface ou dopage par implantation ionique.
- ❖ la propulsion de satellites par plasmas.
- ❖ la fusion nucléaire (JET, ITER,...).

2.3 Applications

Le plasma a divers application dont on peut citer [18]:

- ❖ Métallurgie / Mécanique : Dépôt de films protecteurs, isolation, ...
- ❖ Optique : Traitement des verres : antireflets, anti-rayures, ...
- ❖ Energie solaire : Dépôt de couches minces pour la fabrication de cellules solaires.
- ❖ Innovation agro-alimentaire : Dépôt de couches antibactériennes pour les emballages.

Chapitre 2 : Généralités sur le plasma

2.4 Les différents modes de couplage RF

2.4.1 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 alors 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 (**Figure 4.a**) ou bien, le couplage capacitif à électrodes externes pour lequel les deux électrodes sont séparées du plasma par un diélectrique (**Figure 4.b**). Classiquement, sur l'une des électrodes se trouve le substrat à traiter [3].

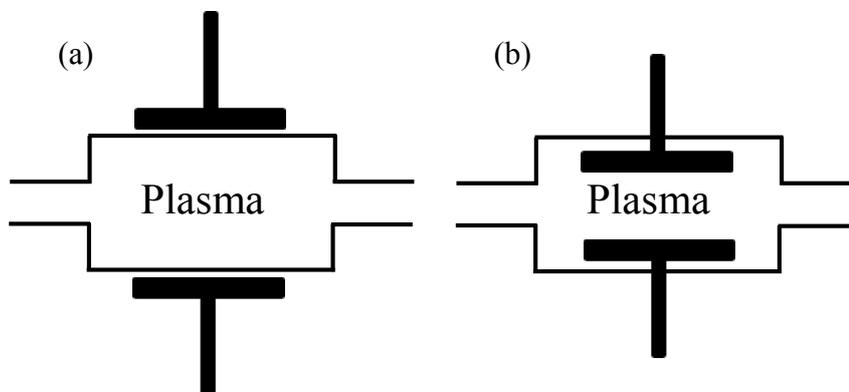


Figure 4: Couplages capacitif (a) : à électrodes externes, (b) : à électrodes internes [3]

2.4.2 Le couplage Inductif ICP

Nous distinguons trois types de couplage inductif différents, ICP à bobine hélicoïdale interne, externe et à bobine plane (Figure 5) [3].

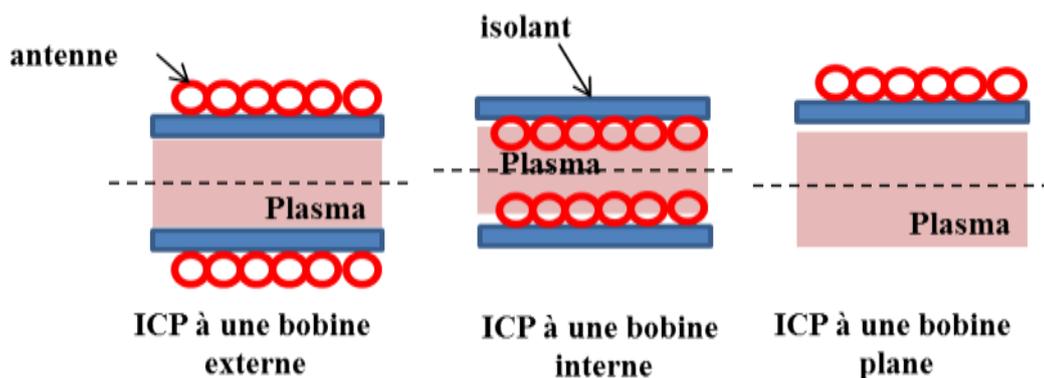


Figure 5: Les différents types du couplage inductif [3].

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. Les autres gaz plasma utilisés sont

Chapitre 2 : Généralités sur le plasma

l'hélium et l'azote. Il est important que le gaz plasma soit pur puisque les contaminants dans le gaz peuvent éteindre la torche [23].

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 Tesla. Les ions résultants et leurs électrons associés de la bobine Tesla interagissent alors avec le champ magnétique fluctuant [23].

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 torche. 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 [23].

2.5 Avantages et inconvénients à utiliser les plasmas dans les traitements de surface

2.5.1 Avantages

Le succès des traitements par plasma réside dans le fait qu'ils permettent des modifications de surface sans affecter les propriétés intrinsèques en volume du matériau traité. Typiquement, la profondeur de pénétration est de quelques centaines d'Angströms, selon le niveau de puissance, le temps de traitement et la nature du matériau [20].

Les traitements par plasma évitent les problèmes habituellement tels que la présence de résidus de solvant, ce qui en fait une technique particulièrement intéressante pour les applications biomédicales. Ce sont des traitements rapides (de quelques secondes à quelques minutes) et permettent aussi bien de nettoyer la surface, d'en changer la topographie, que d'y déposer une couche mince [20].

Enfin, il est possible de traiter un matériau et d'y déposer une couche mince successivement, sans avoir à le remettre en contact avec l'air, ce qui évite toute contamination et oxydation [20].

2.5.2 Inconvénients

Les traitements s'effectuent sous vide, d'où une augmentation du coût du procédé, les paramètres du traitement sont très dépendants du système utilisé (chaque système a ses propres paramètres optimum) et donc, il est délicat de passer du stade expérimental à l'échelle industrielle. Enfin, les processus physiques qui régissent les plasmas sont très complexes, la compréhension des phénomènes présents, aussi bien dans la décharge gazeuse qu'à l'interface matériau-plasma, est encore limitée et sujette à controverses [20].

Chapitre 3 :

Les interactions

Contenu/Contenant

Chapitre 3 : Les interactions Contenu/Contenant

3.1 Les interactions Contenu/Contenant

Pour choisir un emballage alimentaire, il faut connaître tous les phénomènes physiques et chimiques entre le contenant et le contenu qui peuvent survenir. Pour cela il faut étudier l'évolution du produit dans l'emballage [7].

Les différents types d'interactions contenu-contenant sont la migration, la sorption et la perméation. Tous ces phénomènes ont la même origine, une différence de concentration entre deux milieux en un composé. Ce gradient induit un mouvement de matière des régions les plus concentrées vers celles qui le sont moins (phénomène de diffusion) [7].

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 ou de faveur 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 (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination du produit) [22].

Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment : la perméation, la sorption et la migration. Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans la figure 6 :

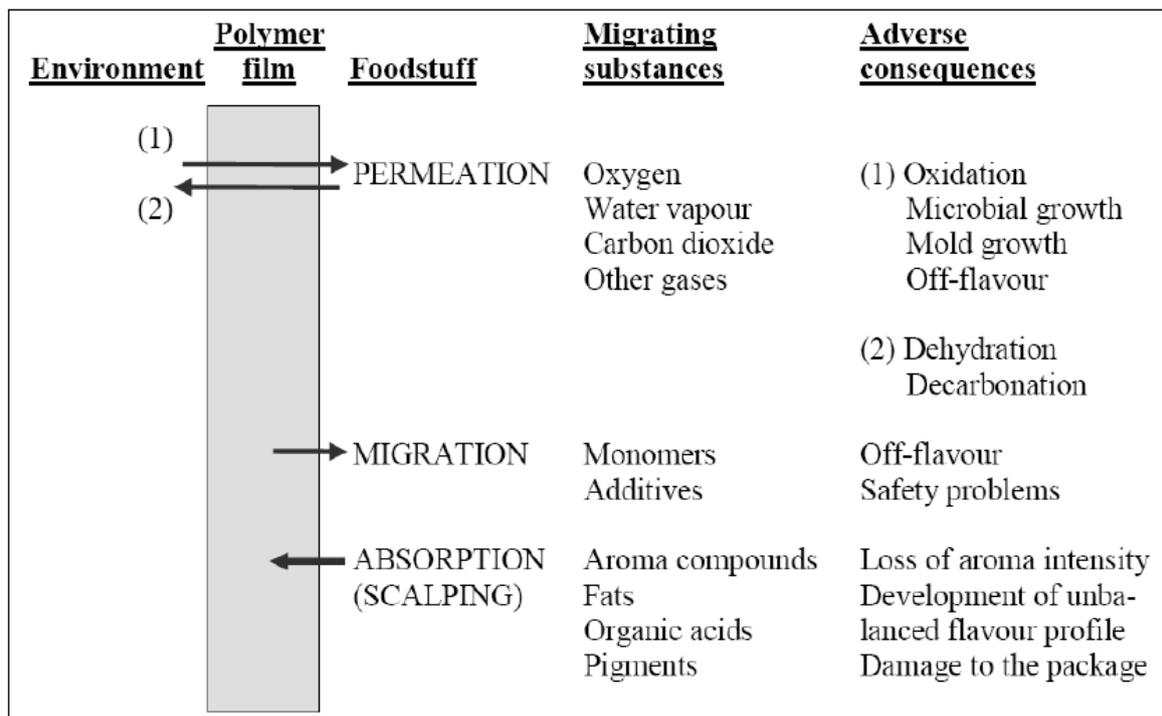


Figure 6 : Transferts de matières emballage/aliment [21]

3.1.1 La sorption

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'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 [22].

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 [26] [27].

Chapitre 3 : Les interactions Contenu/Contenant

Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [28]. De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants [29].

3.1.2 La migration

Avant de 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,...) [30].
- ❖ **Migrât** : c'est l'ensemble des molécules ayant migré dans un aliment [30].
- ❖ **Migration** : transfert de substances présentes dans un matériau vers les denrées alimentaires en contact. La migration est donc un processus de contamination des aliments [30].

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 [31]. Par extension, le terme "migration" désigne la masse de ce qui migre et peut s'exprimer en mg/kg d'aliment ou en mg/dm² de surface 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 [32] :

- La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion (D).
- La solvation de l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage (K).
- 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 [7].

- ❖ **Migration spécifique** : désigne tantôt l'étude de la migration, tantôt la valeur de la migration d'un composé particulier [30].
- ❖ **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) [30].

3.1.3 La perméation

Des composés de l'extérieur traversent l'emballage et passent dans le produit. Et inversement des produits passent à travers l'emballage vers l'extérieur, c'est cela la perméation [6].

Cette dernière se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O₂ vers l'aliment, le CO₂ vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de

Chapitre 3 : Les interactions Contenu/Contenant

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 d'arôme 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 (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [22] [27] [28] [33].

3.2 Les sources de contamination de l'aliment

Elles sont au nombre de trois [2] :

3.2.1 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.

3.2.2 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 aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

3.2.3 Contamination par l'environnement

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

3.3 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 présentes dans l'emballage [34].

Les facteurs internes : ils font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) l'état structural et la morphologie du polymère [34].

Les facteurs externes : c'est le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau, ces derniers influencent la diffusivité [34].

3.3.1 La nature des constituants du polymère

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition (monomères, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les additifs

Chapitre 3 : Les interactions Contenu/Contenant

(stabilisants et adjuvants technologiques), ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé.

De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques, telles que des impuretés des monomères, des produits de dégradation des additifs et des polluants recyclés, peuvent être aussi présentes dans le polymère. Ces composés sont aussi d'éventuels migrants [35] [36].

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules. De plus, le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse moléculaire augmente.

Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau 1 ont été listées [28].

Tableau 1 : Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire [28].

Poids moléculaire (PM) du migrant (g/mole)	Type de migrant	Caractéristiques
PM < 250 - 300	Monomères les plus communs. Quelques additifs.	Migration spontanée due à la volatilité des composés.
200 < PM < 1200	Peu de monomères. Additifs communs. Produit de dégradation.	Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux/gras).
PM > 1200	Autres additifs. Oligomères. Produits de dégradation des additifs de grande masse.	Migration très basse.

3.3.2 Le milieu au contact

Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé ; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [2]. En effet, le caractère lipophile ou hydrophile du migrant va déterminer sa capacité à diffuser vers l'aliment. Donc il peut y avoir une introduction des molécules dans l'ensemble des chaînes macromoléculaires qui entraîne une baisse de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère et accélère la diffusion [27]. Ainsi que le gonflement qui endommage la structure interne du polymère ce qui facilite la sorption des autres constituants de l'aliment [33].

3.3.3 La température

La migration augmente avec la durée et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact de l'aliment, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs [2].

Chapitre 3 : Les interactions Contenu/Contenant

3.4 Cadre réglementaire européen sur les matériaux à entrer en contact avec les denrées alimentaires

En ce qui concerne la mise sur le marché de matériaux destinés à entrer en contact avec des aliments, La réglementation actuelle a pour but de garantir une protection de la santé publique et assurer les intérêts du consommateur en premier lieu. Le but étant d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires.

3.4.1 Règles de base

Règle n°1 : Toute substance utilisée au contact d'un aliment doit avoir été autorisée par les autorités sanitaires compétentes pour un emploi déterminé [7].

- existence d'une liste positive de substances autorisées.
- limitation en quantité ou en emploi (toxicologiques).
- interdiction d'emploi absolue du 3,4-benzopyrène en France et teneur limitée en chlorure de vinyle en Europe.

Règle n°2 : la migration d'un matériau d'emballage dans l'aliment doit être aussi faible que possible [7].

- limites spécifiques de migrations pour les substances moyennement toxiques.
- fixation d'une limite globale pour les substances non ou faiblement toxiques.
- Conseil de l'Europe : 60 mg/kg d'aliment pour l'ensemble des contaminants migrant de l'emballage.

Règle n°3 : Le matériau d'emballage ne doit pas altérer sensiblement les propriétés intrinsèques de l'aliment [7].

- physico-chimie : pH, composition, oxydabilité, résistance aux UV, imperméable aux gaz.
- biologique : pas d'inhibition de la fermentation naturelle par migration.
- nutritionnelle : absorption d'une vitamine ou d'un oligoélément.
- sensorielle : coloration de l'aliment, décoloration, saveur, odeur, altération de la palatabilité.

Règle n°4 : L'emballage utilisé pour le stockage, le transport et la vente des denrées alimentaires ne doit pas avoir été utilisé à d'autres fins en particulier pour le transport de produits chimiques [7].

Dans les cas des matières plastiques utilisées comme emballage alimentaire, la directive **2002/72/CE** établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types des matériaux, complétée par la directive **82/711/CEE** sur le contrôle de la migration et par la directive **85/572/CEE** sur les simulants [34].

3.4.2 Directive 2002/72/CE

Cette législation contient la liste de substances autorisées (liste positive) pouvant entrer dans la composition des matières plastiques avec leurs restrictions et/ou spécifications (LMS, QM, QMA et R) évaluées au regard de leur migration ou leurs potentiel toxique. Les substances qui ne sont pas sur cette liste sont soit interdites, soit n'ont pas été évaluées du fait du manque

Chapitre 3 : Les interactions Contenu/Contenant

de données toxicologiques. La nature des tests toxicologiques dépend du niveau de migration [34].

Il est possible d'inclure de nouveaux constituants dans les listes positives. Pour obtenir cette autorisation, il est nécessaire de fournir les principales dispositions fixées par les instances scientifiques agréées : les données physico-chimiques ainsi que des données toxicologiques dans l'usage prévu permettant d'évaluer les risques pour la santé humaine [34].

Dans cette directive, la notion de migration globale et les dispositions pour sa mesure sont décrites [34] :

3.4.2.1 Les limites de migration globale (LMG)

La migration globale est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire. Elle est définie comme la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment à son contact, appelé *migrat*.

La LMG est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm² de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants.

3.4.2.2 Les limites de migration spécifique (LMS)

La migration spécifique est la masse totale d'un constituant connu et bien identifié qui migre de l'emballage vers l'aliment, on parle de *migrant*.

La LMS est basée sur des critères toxicologiques et peut s'exprimer en mg de migrant / kg d'aliment ou bien en mg de migrant dm² de matériau. Cette limite est liée à la dose journalière tolérable (DJT) calculée selon la relation :

$LMS \text{ (mg/kg aliment)} = 60 \times DJT \text{ (mg/kg poids corporel/jour)}$

Ou $LMS \text{ (mg/kg)} = 6 \times LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)} \text{ ou } LMS \text{ (mg/dm}^2\text{)} = 10 DJT.$

3.4.2.3 La concentration maximale dans le matériau d'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, des critères toxicologiques et des limites analytiques.

3.4.2.4 La concentration maximale par unité d'emballage (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.

3.4.2.5 La restriction R

C'est une restriction de la migration, pour les substances dont la migration est très faible et dont le dossier est acceptable sur la base d'un dossier toxicologique restreint, sans connaissance de la dose journalière tolérable (DJT).

Chapitre 3 : Les interactions Contenu/Contenant

Comme précédemment indiqué, la directive 2002/72/CE était associée à des textes de référence qui spécifient les dispositions pour la réalisation des essais de migration dans des simulants alimentaires. Ces textes de références sont la directive 82/711/CEE et la directive 85/572/CEE.

3.4.3 Directive 82/711/CEE

Établit les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être réalisés (temps de contact et température). Dans les cas de l'eau embouteillée, pour laquelle le temps de contact réel est supérieur à 24h, le test de migration doit être réalisé pendant 10 jours à 40°C [34].

3.4.4 Directive 85/572/CEE

Précise la liste des simulants et indique comment faire le choix des simulants appropriés pour réaliser les essais de migration, en tenant en compte de la composition chimique des denrées alimentaires et aussi de leur état physique. Dans le cas de l'eau embouteillée qui a habituellement un pH supérieur à 4,5, le simulant A (l'eau distillée ou l'eau de qualité équivalente) doit être utilisé pour la réalisation des tests de migration [34].

A) Méthodes de contrôle

Simulation des aliments : Utilisation de liquides simulant certaines denrées alimentaires (eau, acide acétique 3%, eau alcoolique 10-15%, huile ou triglycéride, pentane, heptane) [7].

Simplification des méthodes physicochimiques de détermination des migrants [7].

Aliments eux-mêmes : recherche de chlorure de vinyle, Pb.

Matériau d'emballage : lorsque l'on peut l'obtenir vide avant utilisation.

Fixation de critères de température et durée : souvent 40 °C pendant 10 jours.

B) Les contrôles

Ils peuvent être [7] :

- Physiques : pH, limpidité, coloration.
- Chimiques : extrait sec (migrât non volatil), chromatographie pour les restes de solvants et monomères, spectrographie (UV, IR) pour les stabilisants, anti UV et antioxydants, colorimétrie (diamines aromatiques).
- Sensoriels : tests de dégustation.

Chapitre 4 :

Les techniques d'analyse utilisées

Chapitre 4 : Les techniques d'analyse utilisées

4.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

a) Principe

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui permet également diverses analyses physiques et chimiques [37].

Cette méthode donne des informations sur la topographie de la surface d'un échantillon ou d'un petit objet. L'avantage de l'image par rapport à la microscopie optique est une profondeur de champ (zone de netteté) beaucoup plus importante. La technique est souvent utilisée pour la caractérisation des différentes couches dans une coupe stratigraphique, elle s'applique également à l'analyse des métaux, céramiques, verres etc.

L'échantillon à observer est placé sous vide sous un faisceau d'électrons qui balaye l'échantillon (voir figure 8).

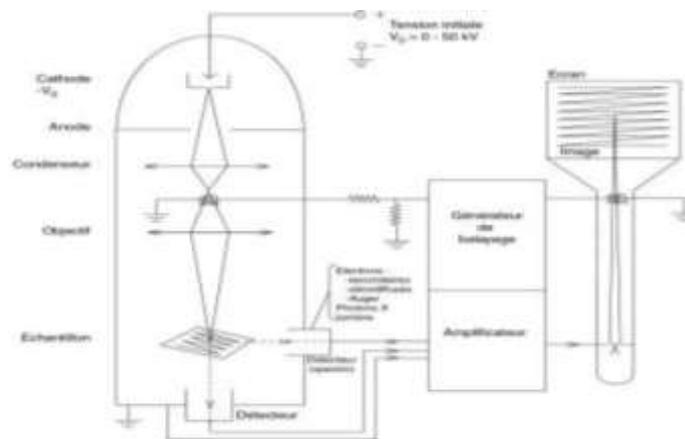


Figure 7 : Schéma représentatif du principe du MEB [37]

Sous l'impact des électrons, l'échantillon émet en réponse plusieurs types de rayonnement correspondant à plusieurs phénomènes [37]:

- ❖ les électrons secondaires sont les électrons du faisceau incident qui ont une pénétration très faible, et quasiment rebondissent à la surface de l'échantillon. Ils sont transformés en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope dont le balayage est synchrone avec le faisceau incident. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'image obtenue est celle de la surface en relief de l'échantillon, jusqu'à des échelles très petites (grossissement possible jusqu'à 100 000 fois).
- ❖ les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident qui ressortent après un court parcours dans l'échantillon. Leur énergie est fonction de la densité atomique de l'échantillon : l'image reconstituée comme pour les électrons secondaires donne alors une idée de la répartition des masses atomiques dans l'échantillon.
- ❖ les photons X sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon. Les photons X présentent un spectre énergétique composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments de l'échantillon placé sous le faisceau. L'épaisseur de la zone d'émission de photons X sous l'impact du faisceau est d'environ 1 μm . Le système de détection, placé près de la zone d'impact, donne un

Chapitre 4 : Les techniques d'analyse utilisées

signal proportionnel à l'énergie du photon X détecté. Ce signal, amplifié et digitalisé, est appliqué à l'entrée d'un analyseur multicanal.

- ❖ des photons visibles sont émis : c'est la cathodoluminescence, émission de lumière excitée par le faisceau d'électrons : son principe est analogue aux autres luminescences. L'image de cathodoluminescence est acquise selon le même principe de balayage synchrone que l'imagerie par électrons secondaires.

Le MEB a été utilisé dans plusieurs buts : technique d'imagerie de surface, technique de micro-analyse chimique, et technique d'imagerie en cathodoluminescence [37].

b) Appareillage

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants [38] :

- ❖ 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 directement ou 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.

4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [39].

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie moléculaire de nature vibrationnelle. Elle permet, en détectant la présence ou l'absence de groupes d'atomes, d'identifier un composé inconnu, de déterminer des structures et microstructures ; elle permet d'effectuer des études qualitatives (nature des molécules) et quantitatives (concentration en polymère dans un mélange ou un copolymère, concentration en additif ou impureté dans le matériau) [39].

L'échantillonnage : il dépend de la nature de l'information recherchée cependant, en général, il nécessite l'élaboration d'un film mince de quelques micromètres d'épaisseur. Dans le cas d'une poudre, un broyage dans du bromure de potassium (KBr) reste la solution la plus simple à réaliser [39].

Analyse des additifs : S'il s'agit de charges ou de renforts, l'analyse directe est possible. Pour les autres additifs, l'analyse se fait souvent de façon indirecte au moyen d'autres méthodes d'analyse [39].

Chapitre 4 : Les techniques d'analyse utilisées

La spectrophotométrie infrarouge est d'un grand intérêt dans l'étude de systèmes hétérogènes [39]:

- Analyses multicouches (emballages, ...)
- Analyse de la migration d'additifs (vieillesse physique)
- Détermination de profils d'oxydation (vieillesse oxydatif)
- Analyse de la surface de matériaux polymères.

4.3 Spectrométrie par fluorescence X

a) Principe

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Le principe de l'analyse consiste au bombardement d'un échantillon par un rayonnement X, issu d'une source radioactive ou d'un générateur de rayons X, l'ionisation par effet photoélectrique conduit à l'émission de rayons X, qui lui sont propres. Les spectres des raies X observés sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Les aires de ces raies X permettent de déterminer leur teneur. Les spectres de rayons X enregistrés sont traités par un programme de déconvolution AXIL (*Analysis of X-Ray Spectre by Itérative Least-Squares Fitting*). Ce programme est basé sur la méthode des moindres carrés non linéaires en utilisant l'algorithme de Marquardt [40].

Lorsqu'un atome d'un élément reçoit un rayonnement X, il est alors dans un état excité, suite au déplacement d'un électron vers un niveau d'énergie supérieur. Si l'énergie transférée à l'électron est supérieure au potentiel d'ionisation de l'élément, il est éjecté. L'atome dans un état excité va ensuite retrouver son état stable en revenant à sa configuration électronique initiale. Un électron d'une couche supérieure va descendre pour combler la place laissée vide par l'électron éjecté en émettant des radiations électromagnétiques d'une énergie équivalente à la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition. Ces rayonnements sont appelés rayons X et leur énergie est $E_X = E_i - E_f$, où E_i et E_f sont respectivement les niveaux d'énergies initiale et finale de la transition [41].

Les différentes transitions électroniques qui peuvent se produire se font des niveaux les plus hauts en énergie vers les niveaux les plus bas. Une lacune créée peut engendrer plusieurs transitions caractéristiques, ce qui définit le spectre d'émission de rayons X. A chaque transition permise correspond une probabilité de transition [41].

❖ Analyse qualitative

Les énergies des raies sont données par la loi de Moseley qui exprime la proportionnalité entre l'énergie du rayon X émis par l'élément et le carré de son numéro atomique, selon la relation suivante [40] :

$$h\nu = RhC (Z - \sigma) [1/n^2 - 1/P^2]$$

Avec

Chapitre 4 : Les techniques d'analyse utilisées

C : vitesse de la lumière

R_h : constante de Rydberg

Z : numéro atomique

σ : constante d'écran

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

❖ Analyse quantitative

Les concentrations des éléments détectés sont déterminées à partir des aires des raies X correspondante [40].

b) Appareillage

La technique d'analyse par fluorescence X comprend trois parties principales [40] :

- ❖ une source d'excitation, en général on utilise comme moyens d'excitation :
 - des éléments radioactifs, en utilisant le rayonnement gamma émis par leur décroissance pour exciter la cible ;
 - des tubes à rayons X dont l'émission de l'anticathode lors du bombardement électronique est utilisée pour exciter la cible ;
- ❖ une cible qui émet des rayons X ;
- ❖ un système de détection comprenant un détecteur et une chaîne électronique avec analyseur multicanal permettant l'identification des raies spectrales.

c) Applications :

Le plus fréquemment, le XRF est utilisé pour [41] :

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

4.4 Spectrométrie RAMAN

a) Principe

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse chimique *non-destructive* où l'analyse 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. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement de longueur d'onde. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux

Chapitre 4 : Les techniques d'analyse utilisées

photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée [42].

b) Structure d'un spectromètre RAMAN

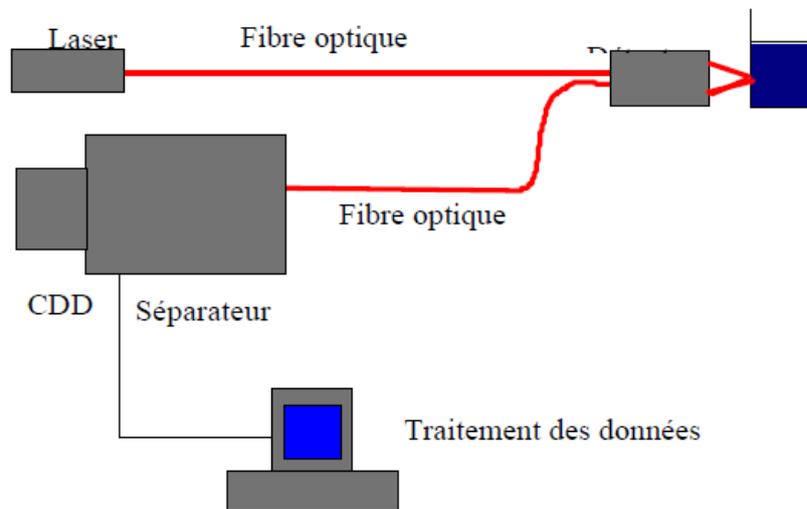


Figure 8: Schéma structural d'un spectromètre RAMAN

Le spectromètre Raman 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 [42].

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. On distingue les lasers continus et les lasers pulsés. Il faut trouver un compromis entre l'intensité de la source et la sélection en fréquence. Pour cela sont placés après la source laser une lentille et un filtre, qui est généralement un filtre interférentiel passe-bande en fréquence ou un prisme monochromateur [42].

c) Les informations accessibles par spectrométrie Raman

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues [42]:

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

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

Chapitre 4 : Les techniques d'analyse utilisées

caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée [42].

d) Applications

Les domaines d'application sont extrêmement vastes et pas encore complètement explorés car un échantillon peut avoir n'importe quelle origine (minérale, biologique, organique, géologique). Il pourra être étudié avec la microsonde Mole pourvu qu'il possède un spectre Raman et qu'il ne soit pas trop fluorescent [42].

Pour donner une idée de l'échantillon type, il faut au moins $1\mu\text{m}^3$ de matière à analyser, il doit être visible au microscope optique dont le plus fort grossissement est classiquement 1000, mais peut être augmenté dans certains cas particuliers. L'épaisseur doit en général être $1\mu\text{m}$, mais la profondeur d'analyse effective est variable et dépend de l'échantillon [42].

Exemples d'applications [42]:

Analyse de surfaces homogènes

- détermination d'un revêtement
- caractérisation de fibres de graphite et de carbone
- catalyseurs
- films minces

Industrie des polymères

- contaminations incluses
- fluorescence
- analyse des textiles non tissés
- étude de fibres enrobées

Chapitre 5 :

Méthodologie expérimentale

Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale

5.1 But du travail Pratique

Notre travail a pour but de diminuer le phénomène de migration des additifs vers l'aliment. Pour cela, nous avons opté pour un traitement de surface par plasma d'argon en utilisant une source inductive. Mais avant de procéder au traitement des échantillons, nous avons procédé à la réalisation d'un polymère en PVC destiné au conditionnement alimentaire.

5.2 Elaboration du polymère

5.2.1 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 2.

Tableau 2: 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	250gPVC/L of water	Max : 20
Taille des particules	ASTM D 1921	/	Max : 8.8

5.2.2 Les additifs :

- ❖ **Le plastifiant :** Le Dibutyle Phtalate (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 [43].
- ❖ **Le stabilisant :**
 - a- **Complexe Ca/Zn :** Cela stabilise le polymère vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (rayonnement ultraviolet) [1].
 - b- **L'huile de Soja Epoxydée:** Elle contient de l'acide oléique($C_{18}H_{34}O_2$) à 23% et 51% d'acide linoléique ($C_{18}H_{32}O_2$) [44]. Elle est utilisée comme plastifiant et stabilisateur en matières plastiques, en particulier pour le PVC et ses copolymères pour garder les matières plastiques, caoutchouc souple et malléable. La fonctionnalité d'époxy offre une excellente chaleur et lumière de stabilité [45].
- ❖ **Acide Stéarique :** est un lubrifiant qui modifie les propriétés en évitant l'adhérence de la matière plastique.

Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale

5.2.3 Formulation et mise en œuvre

Cela s'est fait au laboratoire de chimie de la société CABEL en suivant la formulation suivante ; Pour pouvoir obtenir 2 plaques en PVC de 200g chacune, d'une forme carrée de 25cm de côté et une épaisseur de 1,5mm. On a mélangé, dans un grand récipient, les ingrédients cités en dessous :

- ❖ 400g de matière première : PVC
- ❖ 12g du complexe Ca/Zn
- ❖ 40g d'huile de Soja époxydée
- ❖ 200g de plastifiant : Dibutyle Phtalate
- ❖ 4g d'acide stéarique.

Paramètres de Perfection des plaques en PVC

- a) **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 connue sous le nom de Compound.



Figure 9: photo du laminoir LESCUYER

- b) **Plastification** : on a exercé une pression 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.

5.3 Fixation des paramètres à étudier

Pour cette étude, les échantillons de PVC sont traités dans les conditions suivantes :

Paramètres maintenu constants :

- ❖ Pression fixe : 10^{-1} mbar.
- ❖ Distant entre la source et l'échantillon : 1cm

Paramètres variables :

- ❖ Temps d'exposition t : t=1min et t=2min
- ❖ Puissance P : P=50W et P =100W.

Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale

Tableau 3: Tableau résumant les conditions de traitements

Condition	Distance (cm)	Pression (mbar)	Temps (min)	Puissance (w)
CN1	1	10^{-1}	1	50
CN2	1	10^{-1}	1	100
CN3	1	10^{-1}	2	50
CN4	1	10^{-1}	2	100

5.4 Traitement par le plasma d'argon

5.4.1 Préparation des échantillons à traiter

Cela s'est effectué au Centre Des Technologies Avancées au département Milieu Ionisé.

- On a découpé nos échantillons de PVC en petits carrés de 1cm / 1cm.
- On a classé dans chaque Lot 10 petits carrés. On a obtenu 5 lots.
- On les a tous pesé dans une balance analytique (les résultats relevés sont cité plus bas en annexes).



Figure 10 : Photo représentant les échantillons de PVC

5.4.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, représenté sur la figure 11 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, voir annuler, la puissance réfléchiée et ainsi protéger le générateur et le manipulateur.

Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale

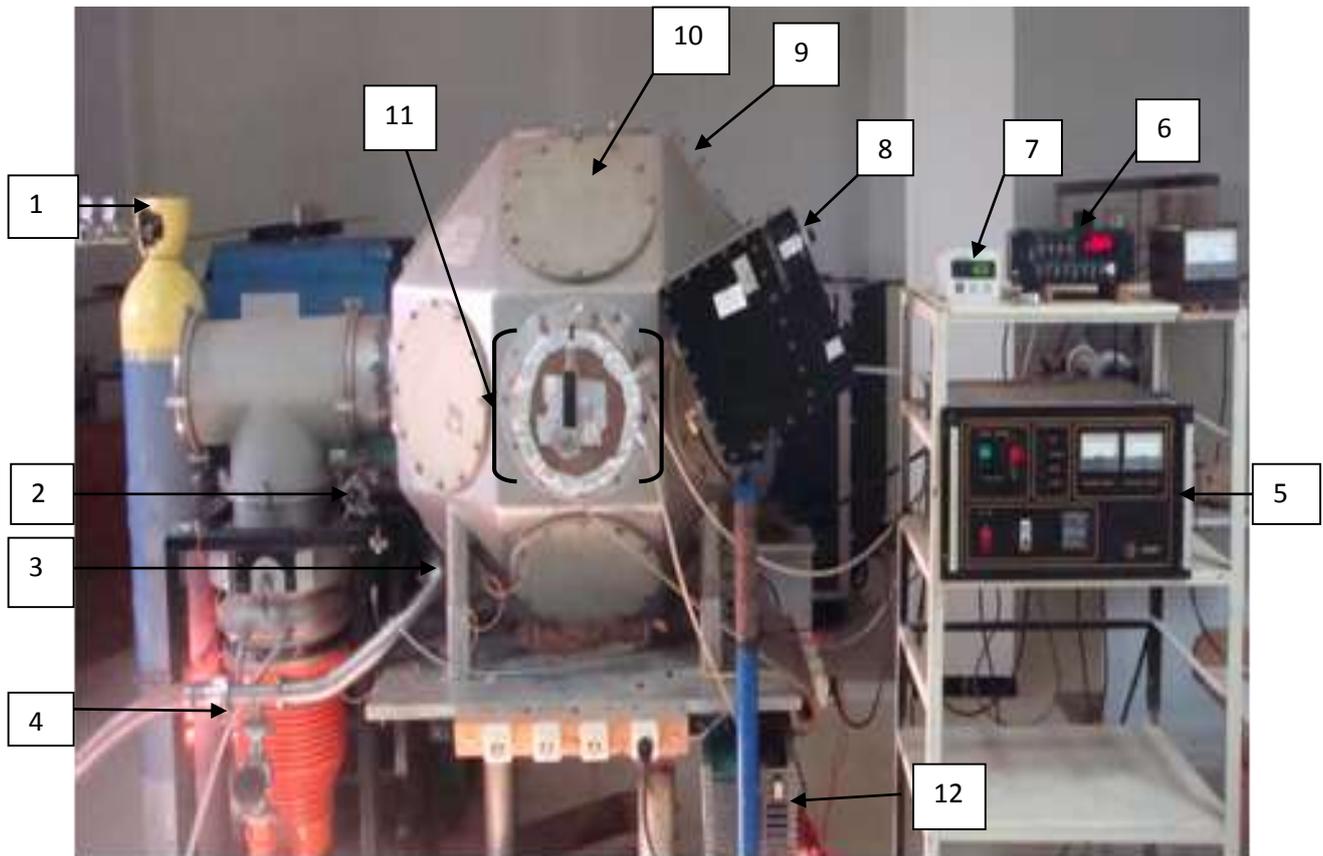


Figure 11: Schéma représentatif du dispositif plasma argon

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

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

Un support en verre d'une longueur de 1,50m et d'un diamètre de 12 mm à quoi on a attaché un grillage circulaire qui sert de porte-échantillon.

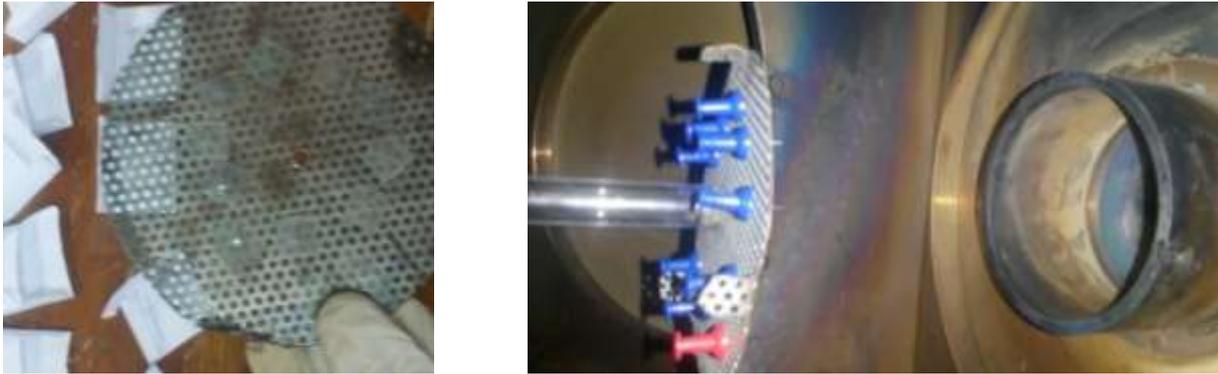


Figure 12: préparation des échantillons de PVC au traitement

5.4.3 Mode opératoire du traitement au plasma d'argon

Les étapes de traitements des échantillons sont les suivantes :

- Nous entamons l'opération de pompage en enclenchant la pompe primaire (pendant environ une heure pour atteindre un vide résiduel de 3.10^{-2} mbar).
- Placer l'échantillon sur le support et faire entrer le support à l'intérieur de l'enceinte ;
- Enclencher le système de pompage primaire jusqu'à atteindre une pression résiduelle de 3.10^{-2} mbar ;
- Ouvrir la bouteille de gaz, 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 voulue tout en faisant attention que les ondes électromagnétiques réfléchies restent nulles.
- Une fois le temps de traitement terminé, nous éteignons le plasma ;
- Stopper l'injection du gaz vecteur ;
- Casser le vide pour faire entrer l'air ;
- Retourner l'échantillon ou le changer ;
- Réenclencher le vide.



Figure 13: photo représentant les échantillons de PVC face au plasma d'Argon

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 3.10^{-2} mbar est d'une heure et demi à peu près.

Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale

5.5 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 teste 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 ± 2 °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 se touchent. Les échantillons sont immergés dans l'huile d'olive qui est utilisé comme milieu simulateur issue de l'usine de Boumerdes (Algérie) de marque BAGHLIA.

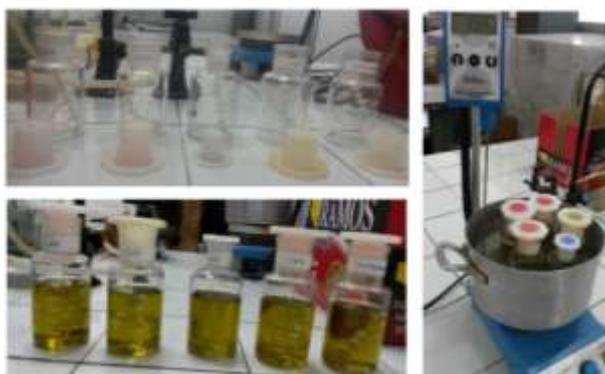


Figure 14: dispositif expérimental pour les essais de migration

Afin 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 sèche avec du papier filtre et 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.

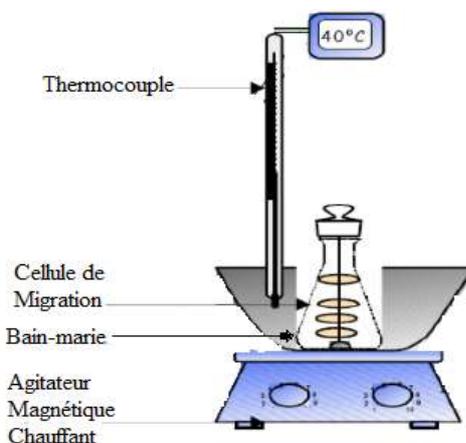


Figure 15: dispositif expérimental des essais de migration

Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale

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 [46] :

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

Où :

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

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 [47].

Les résultats sont reportés en annexes.

5.6.2 Analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

Les échantillons de PVC qui ont subi des essais de migration dans l'huile d'olive vierge ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **JOEL JSM-636OLV** relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Cette méthode nous donne des informations sur la topographie de la surface des pastilles. L'échantillon à observer est placé sous vide sous un faisceau d'électrons qui le balaye. Idéalement l'échantillon doit être absolument propre, si possible plat mais aussi il doit être conducteur.



Figure 16: Microscope électronique à balayage (CDTA)

Le PVC étant isolant, une métallisation a due être effectuée en appliquant 4 à 5 nm d'or. L'analyse a été faite dans les conditions opératoires suivantes :

- Détecteur : SEI
- Tension d'accélération : 10kV à 15kV
- Agrandissement : de X300 à X 1000

Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale

5.6.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes [48]. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau qui est dans notre cas le PVC. Cette dernière permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

A) Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) de la marque **Thermo-Nicolet** « **Nexus** ». Les conditions opératoires sont [49]:

- Résolution : 8 cm^{-1}
- Nombre de scans : 32 ;
- Domaine de fréquence : $(4000 - 400) \text{ cm}^{-1}$

B) Analyse des échantillons de PVC

Les éprouvettes de PVC après immersion dans l'huile d'olive ont été analysées sous forme de films transparents. Ces derniers ont été préparés comme suit [50] :

- On dissout 0,2 g de la pastille plastifiée dans 5 mL de tétrahydrofurane (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.

5.6.4 Analyse par spectrométrie de fluorescence

La XRF est utilisée pour détecter et quantifier les éléments métalliques dans les pastilles prélevées lors des essais de migration. Le spectromètre utilisé pour l'analyse est de marque **Niton XL3T 62238**. Il est composé d'un tube de rayons X, dont l'émission de l'anticathode lors du bombardement électronique est utilisée pour exciter la cible. Lors de l'irradiation de l'échantillon, le spectre d'énergie des rayons X émis par les différents éléments de l'échantillon est mesuré à l'aide d'un détecteur à semi-conducteur de type **Si-PIN** haute performance [51].

D'importantes étapes ont été suivies pour analyser les échantillons [51]:

- ❖ On place l'échantillon à analyser dans le porte échantillon qu'on met ensuite dans la cuve d'analyse ;
- ❖ On insère l'analyseur **Niton XL3T** dans son support fixe et le mettre sous tension et entrer le code d'accès ;
- ❖ On appuie sur le poussoir et le palpeur ou de façon continue.

Les éprouvette de PVC ayant été en contact avec les milieux simulateurs lors des différents essais de migration et les simulants prélevés (huile d'olive) ont été analysées telles quelles et les résultats sont retrouvés en annexes.

Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale

5.6.5 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 17: Spectroscopie HORIBA-LabRAM 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 très différentes, c'est relativement : l'identification de phases ou de composés chimiques, caractérisation des matériaux, détermination de la structure moléculaire et l'étude des systèmes amorphes et cristallins. C'est aussi un complément de l'analyse infrarouge et offrent des critères propres au matériau.

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

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

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents milieux simulateurs et les éprouvettes. En effet, s'il y a diminution de ce rapport, il s'agit d'une perte de masse, ce qui indique le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et s'il y a une augmentation, on peut parler alors d'un gain de masse ce qui signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans la pastille de PVC [48].

Ainsi, le sens de la variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant entre les deux phases (solide-liquide) [48].

6.1.1 Effet de la puissance sur le taux de variation de masse

Afin d'étudier l'effet de la puissance injecté au plasma sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées dans différentes conditions et dans le cas non traité aussi, 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 4: Les conditions de traitements des échantillons de PVC

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

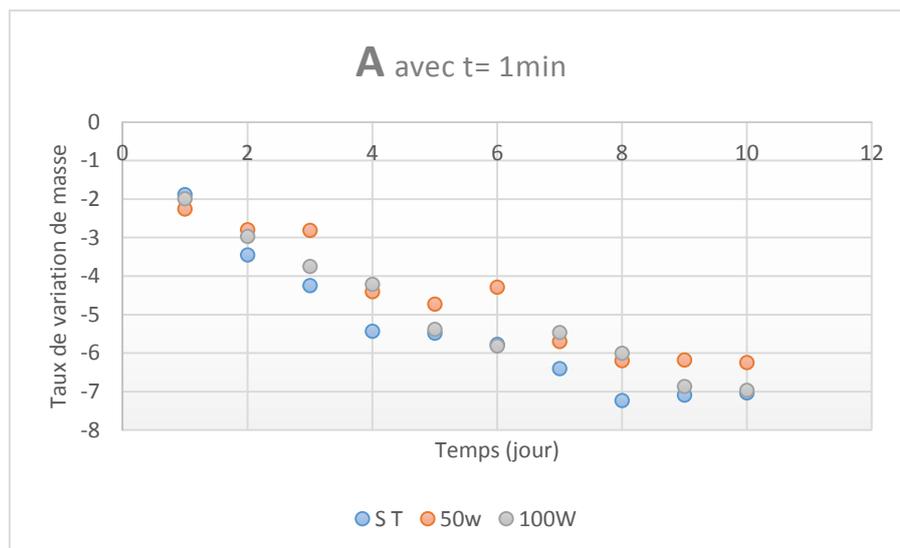


Figure 18: Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC non traitées et traitées par plasma pour un temps d'exposition de 1 minute.

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

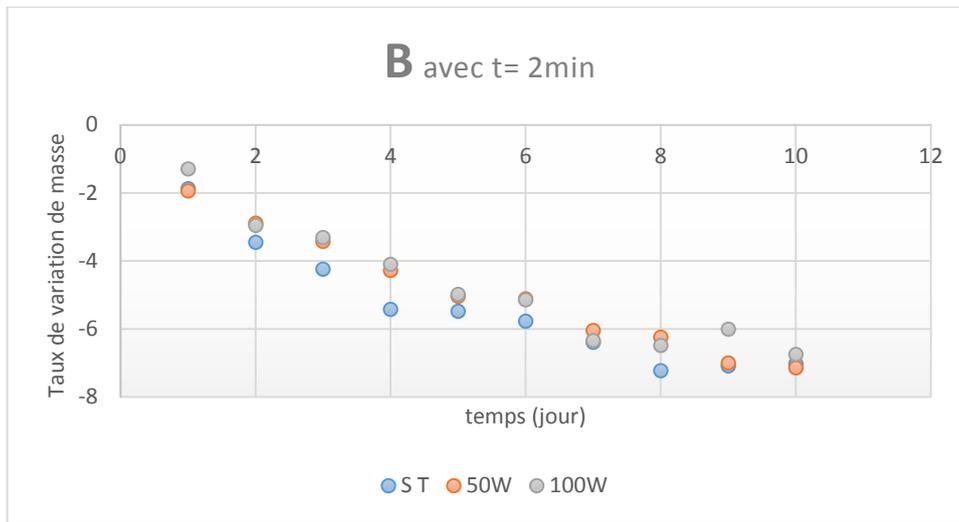


Figure 19: Effet de la puissance sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour un temps d'exposition de 2 minutes.

Interprétation :

D'après la figure 20, on peut dire que les deux phénomènes coexistent (la migration et la sorption) mais la migration est bien plus présente car les courbes sont décroissantes et le taux de variations étant négatif. De plus on voit bien qu'il y a eu moins de migration dans le PVC traité par plasma d'Argon que dans le cas du PVC non traité.

6.1.2 Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse

Notre traitement par plasma s'est fait en deux temps d'exposition (1 et 2 minutes) pour deux puissances différentes mais pour la même distance et la même pression

Le tableau suivant résume les conditions de traitement :

Tableau 5: les conditions de traitement par plasma d'argon

Pression (mbar)	Distance (cm)	Puissance (w)	Temps (min)	Cas	Condition
10^{-1}	1	50	1	<i>C</i>	CN1
			2		CN2
		100	1	<i>D</i>	CN3
			2		CN4

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

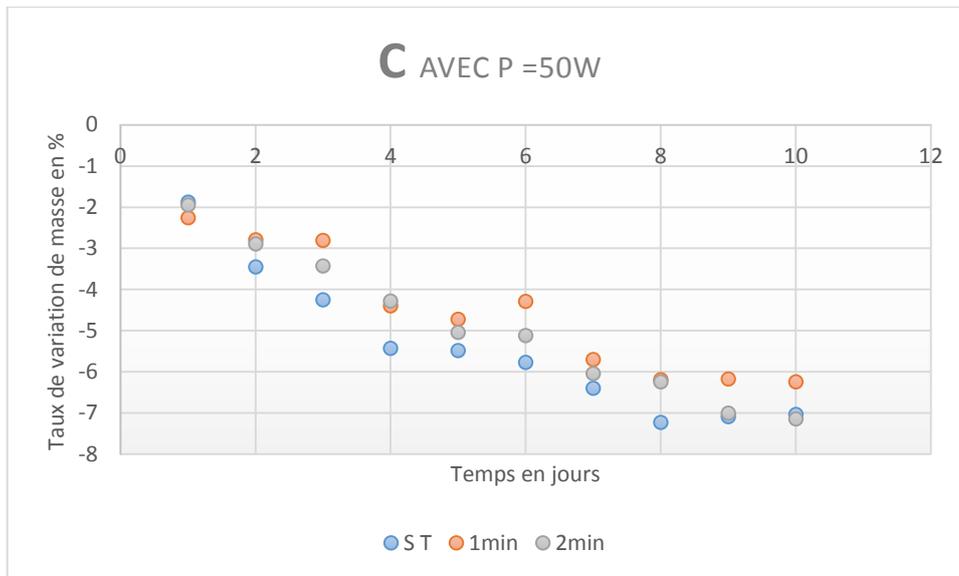


Figure 20: Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC traitées par plasma pour une puissance de 50W

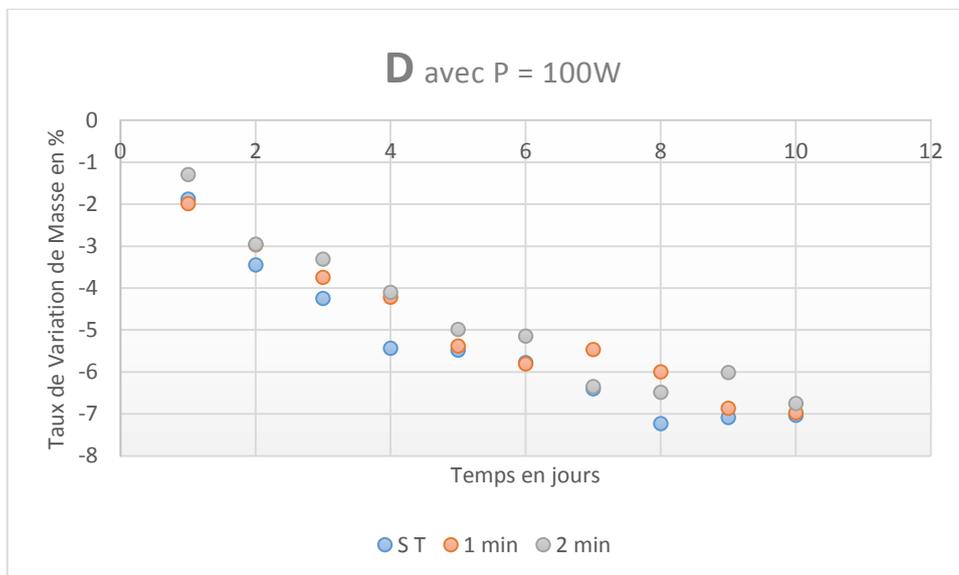


Figure 21: Effet du temps d'exposition sur le taux de variation de masse des pastilles en PVC non traitées et traitées par plasma pour une puissance de 100W

Interprétation :

Ici aussi, on peut dire que les deux phénomènes coexistent mais la migration est bien plus présente car on voit bien que les courbes sont décroissantes. De plus, on aperçoit qu'il y a eu moins de migration dans le PVC traité par plasma d'Argon que dans le cas du PVC non traité.

Pour ce qui est de l'effet du temps d'exposition, on ne peut pas vraiment s'avancer car à 50w c'est l'exposition à une minute qui donne moins de migration mais à 100w c'est l'exposition à 2 min où on trouve moins de migration. Or, les courbes sont très proches l'une de l'autre, et donc il faut une étude plus poussée.

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

Conclusion :

De ce fait, il ressort que le phénomène de migration l'emporte sur le phénomène de sorption. Ceci peut s'expliquer par la bonne solubilité du plastifiant dans le milieu simulateur qui est incorporé en grande quantité, ce qui fait que la résistance globale au transfert est devenue plus faible, alors sa migration est importante dans le milieu simulateur [48].

Par ailleurs, plus la puissance est élevée, plus l'intensité du rayonnement émis par le plasma augmente ce qui donne aux espèces chargées une plus grande vitesse et donc le choc entre les espèces réactives et la surface du polymère sera plus grande. Cela réduit le volume libre en créant un réseau tridimensionnel qui agira comme barrière au phénomène de transfert. Cette barrière sera défavorable à la diffusion et entraînera donc une diminution de la migration [46].

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

6.2 Etude des interactions basée sur les résultats d'analyses physicochimiques

6.2.1 Analyses morphologique par le MEB

Pour avoir plus d'information sur la morphologie de la surface des pastilles de PVC nous avons fait analyser nos échantillons par le Microscope électronique à balayage. Les figures ci-dessous illustrent les images des échantillons PVC traités et non traités au plasma d'Argon et immergés dans l'huile d'olive.

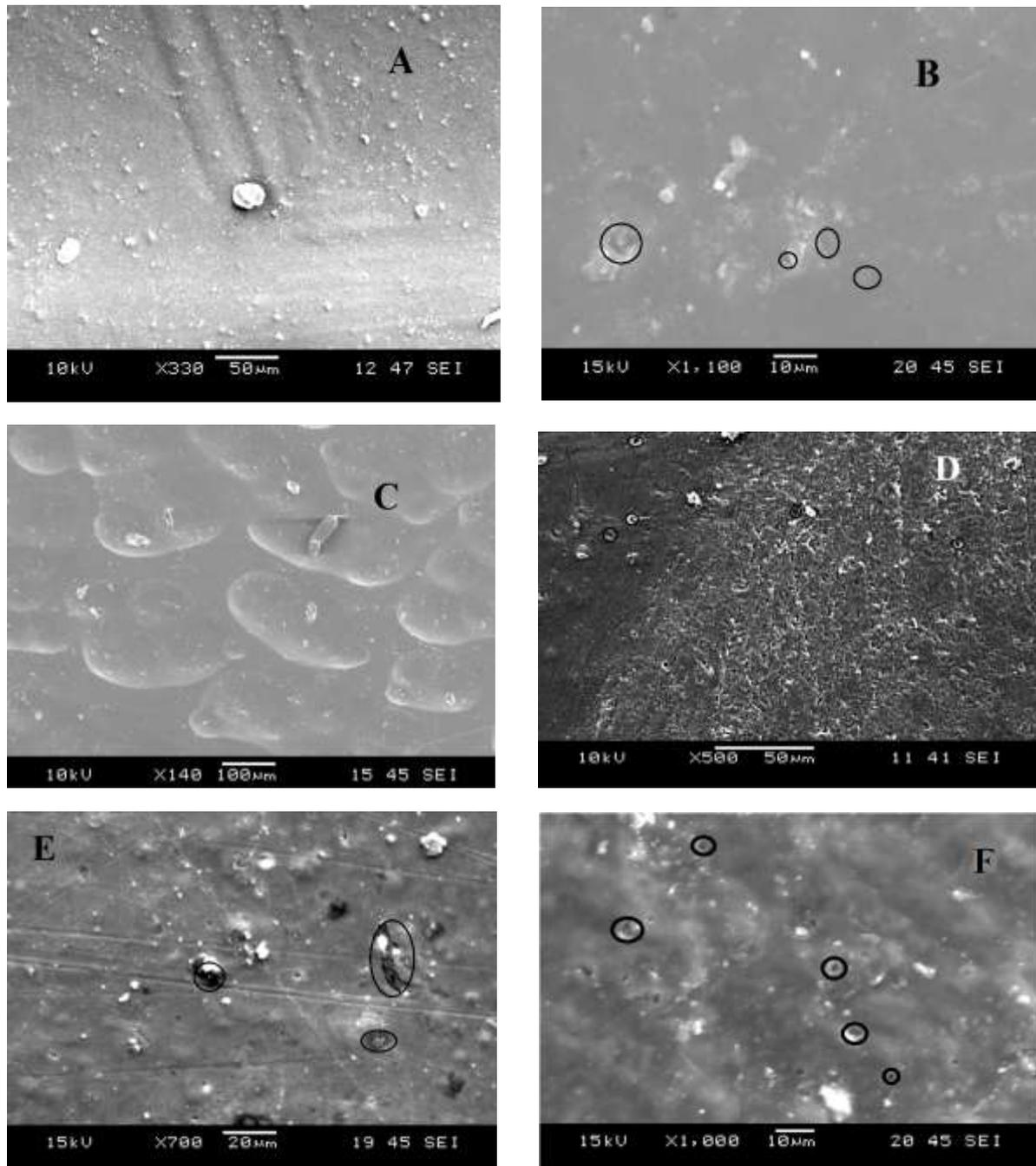


Figure 22: Analyse par MEB des pastilles de PVC traitées dans différentes conditions.

- A- Pastille témoin
- B- PVC non traité ayant été en contact avec l'huile d'olive vierge.
- C- CN1 (1cm, 10^{-1} mbar, 1min, 50W)
- D- CN2 (1cm, 10^{-1} mbar, 1min, 100W)

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

- E- CN3 (1cm, 10^{-1} mbar, 2min, 50W)
- F- CN4 (1cm, 10^{-1} mbar, 2min, 100W)

Interprétation :

En comparant, les images des échantillons entre le témoin et ceux ayant subi les essais de migration pendant 10 jours, on observe :

A : surface plus en moins lisse

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 : on voit bien qu'il y a des gonflements ce qui indique que l'huile a due pénétrer dans le matériau.

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

E : on aperçoit de gros trous plus imposants que ceux observé dans D et F en plus de zones sombres.

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

Les faits suivants peuvent être énumérés :

- L'échantillon témoin présente une surface peu lisse mais cela est normal vu que le polymère a été élaboré.
- 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.
- A noter aussi que les déformations sont plus marquées dans les conditions CN1 (1min, 50W) et CN3 (2min, 50W).
- Les trous observés sont moins importants dans la condition CN4 ce qui porte à croire comme première observation qu'à une puissance de 100W et 2min de temps d'exposition sont les conditions de traitement optimal pour minimiser la migration.

6.2.2 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 [47].

Pour l'interprétation des spectres infrarouges des échantillons de PVC en contact avec le milieu simulateur, nous allons nous baser sur quelques bandes caractéristiques des additifs utilisés dans la formulation réalisée.

Le tableau 6 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans le spectre de PVC élaboré et absentes dans celui du PVC seul.

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

Tableau 6: Bandes caractéristiques dues aux additifs

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique	additif
2958	COOH	Acide stéarique, HSE
1725	C=O (ester)	DBP, HSE, Acide Stéarique
1581	COO ⁻ (sel d'acide carboxylique)	Complexe Ca, Zn
1427	-CH ₂ -	Acide stéarique, DBP, HSE, complexe Ca, Zn
1273	-C-O-	DBP

6.2.2.1 Analyse du spectre infrarouge du témoin PVC

La figure 24 représente le spectre IR de la pastille PVC témoin

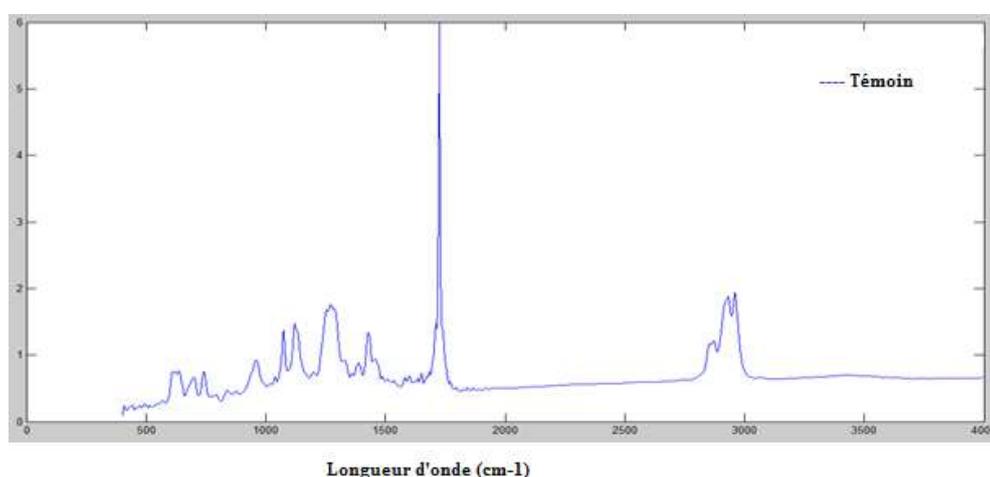


Figure 23: Spectre infrarouge de la pastille PVC témoin

Le tableau 7 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge de la pastille PVC témoin

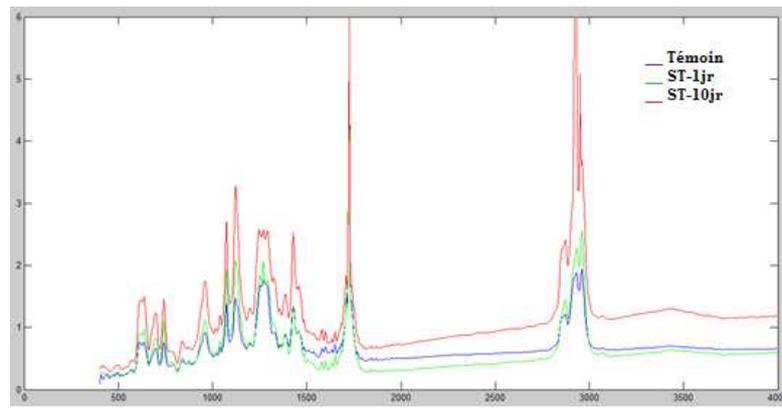
Tableau 7: Bandes apparaissant dans le spectre infrarouge du PVC témoin

Numéro du pic	Nombre d'onde (cm-1)	Groupe ment
1	2958	COOH
2	1725	C=O
3	1581	COO ⁻
4	1427	CH ₂
5	1273	C-O

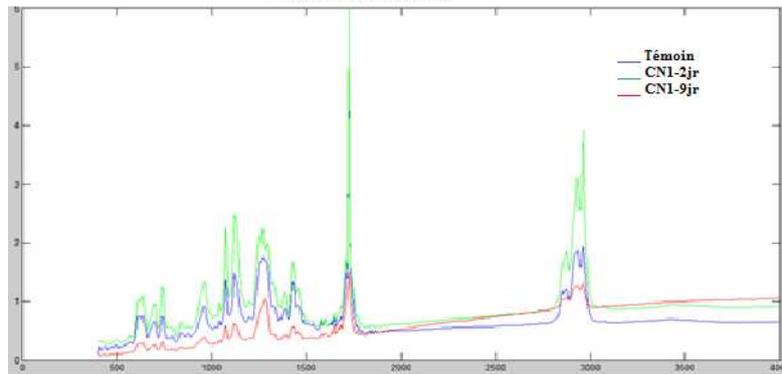
6.2.2.2 Analyse des spectres infrarouge des éprouvettes de PVC

Les figures 25 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PVC traitées et non traitées au plasma Argon ayant subi les essais de migration.

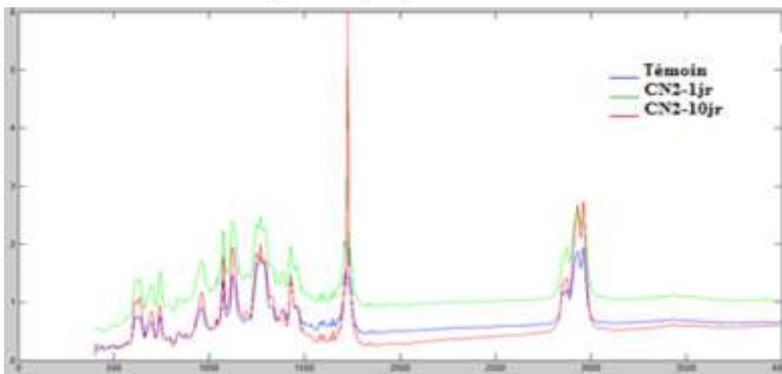
Chapitre 6 : Résultats et Discussions



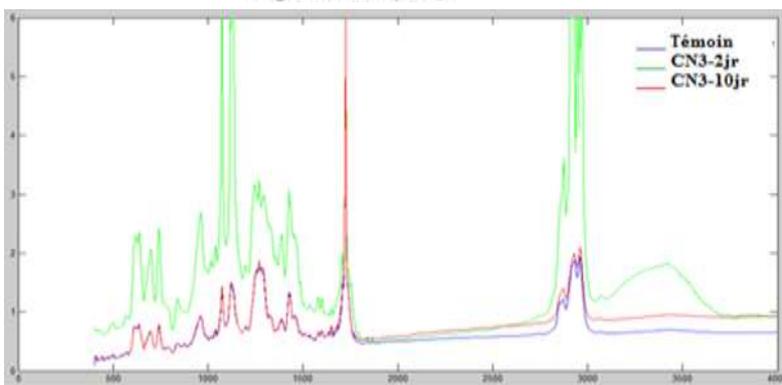
Longueur d'onde (cm-1)



Longueur d'onde (cm-1)



longueur d'onde (cm-1)



Longueur d'onde (cm-1)

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

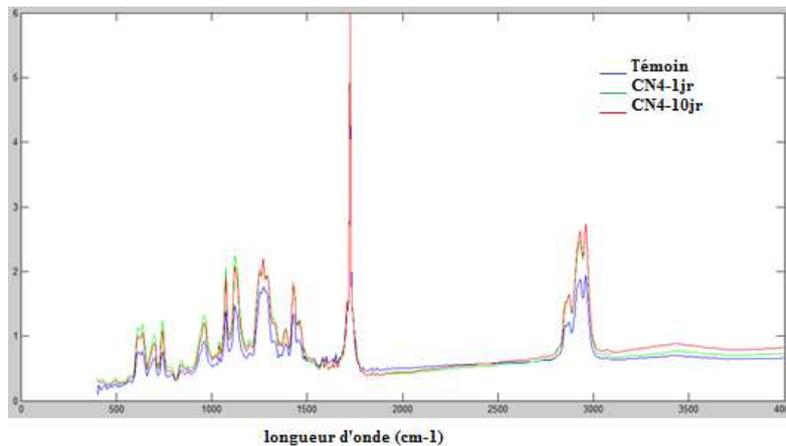


Figure 24: Spectres infrarouges des pastilles de PVC non traitées et traitées sous les conditions CN1, CN2, CN3 et CN4 respectivement, et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (jr).

Interprétation :

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 1427 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 CH_2 .

Puis, on calcule les rapports d'absorbance suivants :

- migration des additifs contenant le groupe $-\text{C}-\text{O}$: A_{1273}/A_{1427} ;
- migration des additifs contenant le groupe $-\text{COO}-$: A_{1581}/A_{1427} ;
- migration des additifs contenant le groupe $-\text{C}=\text{O}$: A_{1725}/A_{1427} ;
- migration des additifs contenant le groupe COOH : A_{2958}/A_{1427} ;

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans les figures 26, 27 28 et 29

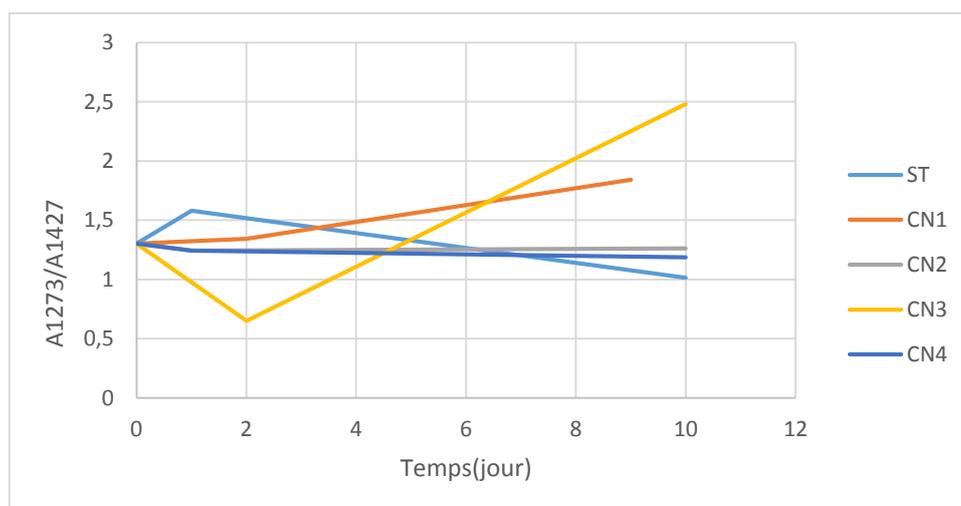


Figure 25: Variation du rapport d'absorbance A_{1273}/A_{1427} (C-O) en fonction du temps de contact avec l'HOV.

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

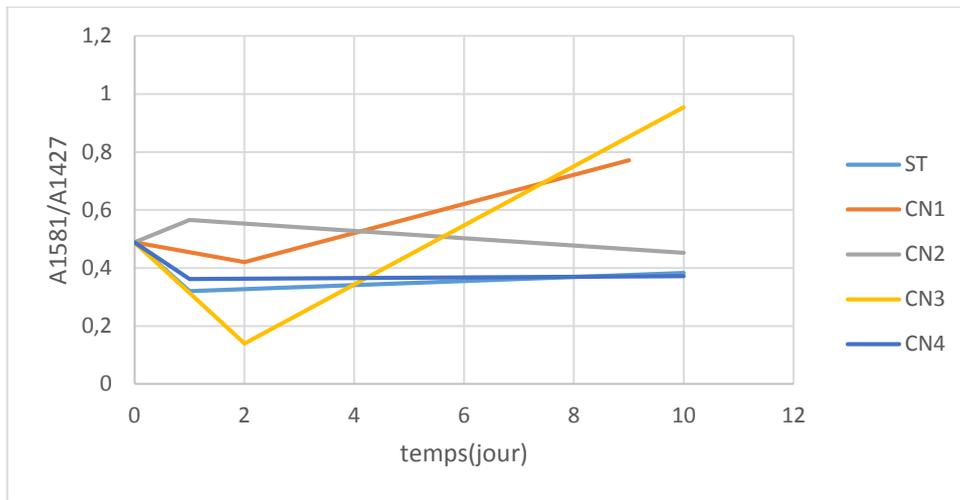


Figure 26: Variation du rapport d'absorbance A_{1581}/A_{1427} (COO-) en fonction du temps de contact avec l'HOV.

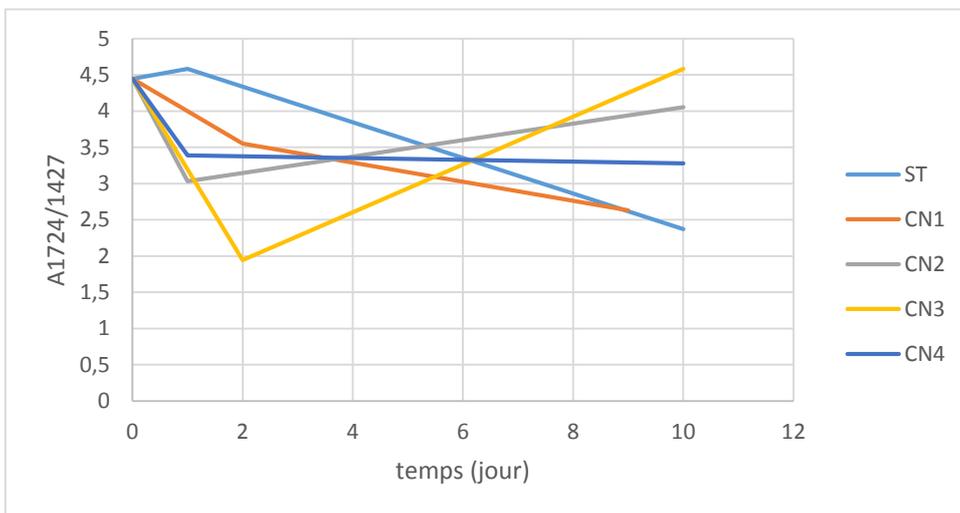


Figure 27 : Variation du rapport d'absorbance A_{1724}/A_{1427} (C=O) en fonction du temps de contact avec l'HOV.

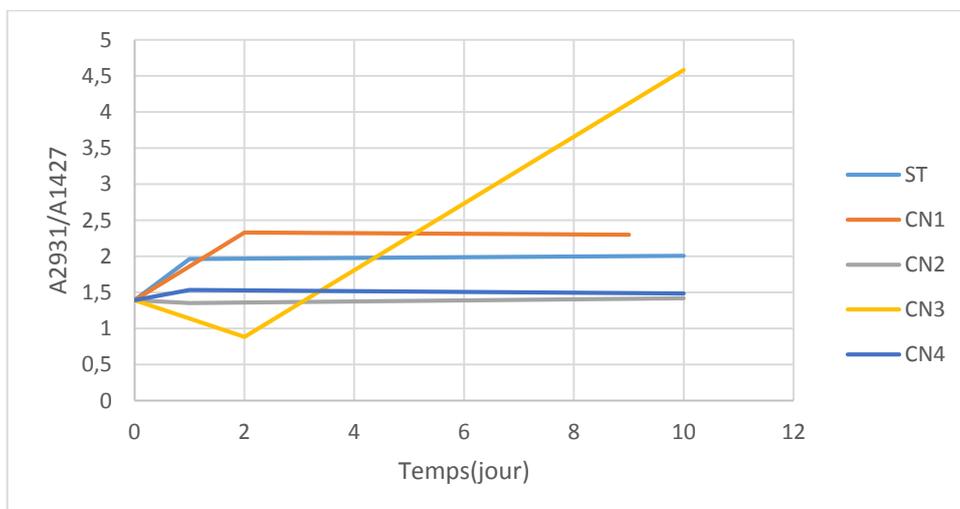


Figure 28: Variation du rapport d'absorbance A_{1273}/A_{1427} (COOH) en fonction du temps de contact avec l'HOV.

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

Interprétation :

Globalement, on remarque que les phénomènes de migration et de sorption sont présents dans tous les échantillons.

Pour ce qui est du PVC non traité, il y a une forte sorption dès les premiers jours qui diminue avec le temps pour finir en migration. Cela est dû à la pénétration du simulant alimentaire dans les disques qui favorisaient la mobilité des additifs puis leur migration [47].

Pour ce qui est du PVC traité au plasma argon, on a deux cas bien distincts :

- Pour une puissance de 50W (CN1+CN3) : les premiers jours il y a une forte diminution du rapport d'absorbance qui indique qu'il y a migration des additifs vers le milieu simulateur. Mais à travers les jours ce phénomène se transforme en une sorption vu que le rapport d'absorbance qui augmente rapidement.
- Pour une puissance de 100W (CN2+CN4) : c'est le contraire qui se produit, on a une légère augmentation du rapport d'absorbance et donc il y a pénétration du milieu simulateur dans le PVC qui entraîne après quelques jours une migration des additifs mais celle-ci est légère et finit par se stabiliser avec le temps.

6.2.3 Analyses XRF

On est sans cesse exposé à une certaine quantité d'uranium, de Fer et de tout genre de métaux à travers la nourriture, l'air, le sol et l'eau étant donné qu'ils sont naturellement présents dans la nature mais on les inhale à des concentrations minimales, tellement faibles que l'on peut les ignorer sans risque. Or, il arrive parfois qu'il y ait migration de ces métaux qu'on utilise dans les emballages vers l'aliment et cela peut avoir des conséquences désastreuses sur la santé de l'homme ainsi que sur l'environnement même s'ils sont présents à l'état de trace.

La spectrométrie de fluorescence X a été appliquée pour la détermination de la teneur en métaux du Zinc et Calcium qui ont été utilisés dans l'élaboration du PVC. Or, le XRF a détecté toute sorte de métaux à de petites quantités telles que le Molybdène, Zirconium, Strontium, Uranium, Fer, mais il y a eu quelques métaux qui ont été retrouvés à de fortes concentrations dans le PVC témoin élaboré ainsi que dans le milieu simulateur témoin tel que le Titane, Potassium et Soufre.

6.2.3.1 Détermination de la teneur en métaux lourds et en soufre du milieu simulateur

A) Détermination de la teneur en métaux lourds et en soufre du milieu simulateur témoin

Le tableau 8 regroupe les teneurs en métaux du milieu simulateur témoin.

Tableau 8: teneur en métaux lourds et en soufre dans un échantillon d'HOV pris pour témoin

<i>Métal</i>	Mo	Zr	Sr	U	Ti	K	S
<i>teneur (ppm)</i>	8,522	8,826	2,045	4,770	660,873	1229,527	6935,091

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

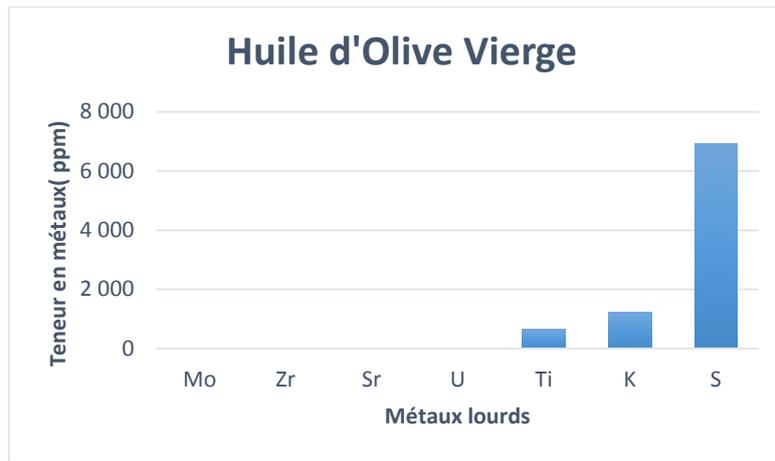


Figure 29: Histogramme représentant les teneurs en métaux lourds et en soufre dans l'échantillon témoin d'HOV.

On peut d'ores et déjà savoir que L'huile d'olive vierge contient des métaux analysés qui sont Mo, Zr, Sr, U, en faibles quantités et le Ti, K, S en grandes quantités, ce qui peut être d'origine naturelle ou dû à une contamination lors due processus d'extraction de l'huile.

B) Détermination des teneurs en métaux lourd et en soufre dans le milieu simulateur

Les histogrammes qui suivent reflètent le comportement des métaux lourds dans le milieu simulateur dans le temps (jr).



Chapitre 6 : Résultats et Discussions

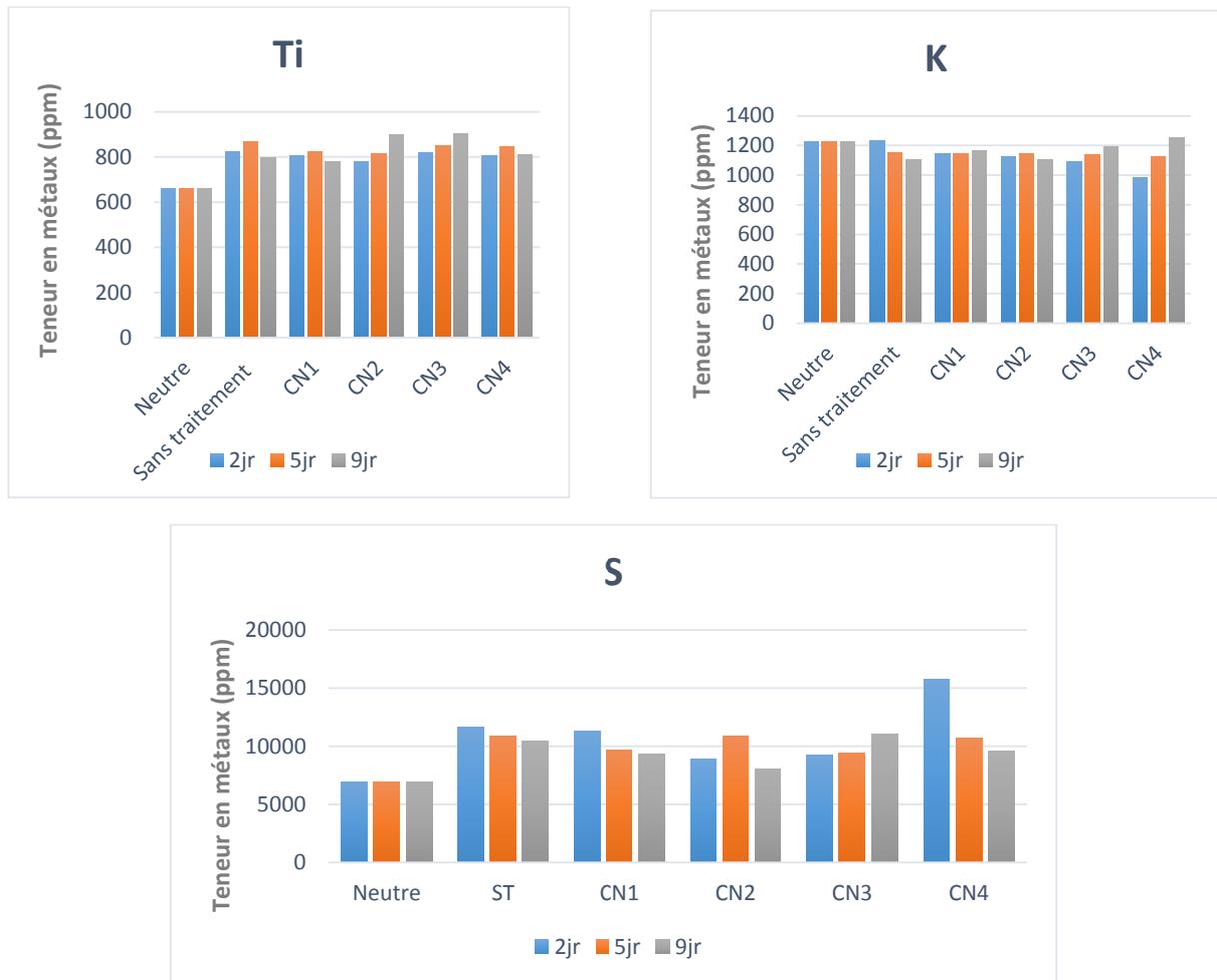


Figure 30: Variation de la teneur résiduelle en métaux lourds et en soufre détectés dans l'HOV.

Interprétation :

La remarque la plus importante qu'on peut faire c'est que les métaux qu'on a utilisé pour l'élaboration du matériau c'est-à-dire le Zinc et le Calcium ne sont pas présent dans le milieu simulateur ce qui veut dire que même s'ils ont migré cela s'est fait à des quantités non détectable et donc cela n'est sûrement pas dangereux pour la santé.

Globalement, il y a eu les deux phénomènes c'est-à-dire sorption et migration de ces derniers dans le PVC.

6.2.3.2 Détermination de la teneur en métaux lourds et en soufre des pastilles non traitées et traitées au plasma lors des essais de migration

A) Détermination de la teneur en métaux lourds et en soufre du PVC témoin

Le tableau regroupe les teneurs en métaux lourds du PVC témoin.

Tableau 9: Teneurs en métaux lourds et en soufre du PVC témoin en ppm.

Métal	Sr	K	Zn	Ti	Ca	S
Quantité (ppm)	3,47	169,55	417,66	611,72	7023,20	35066,76

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

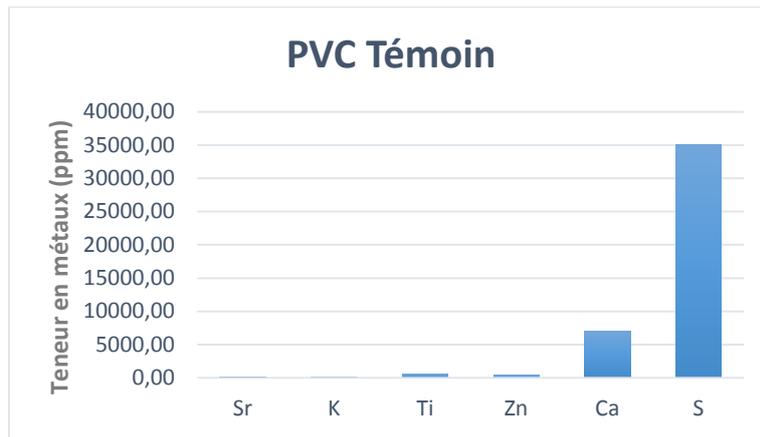


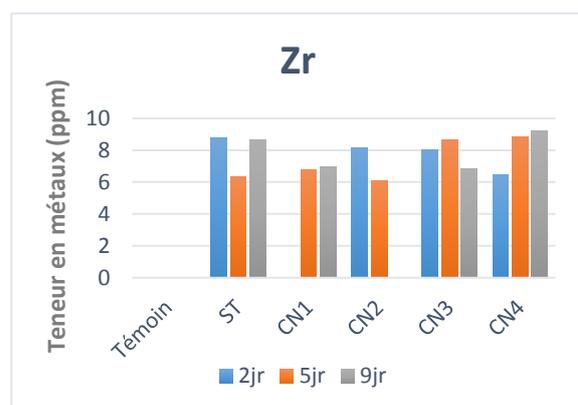
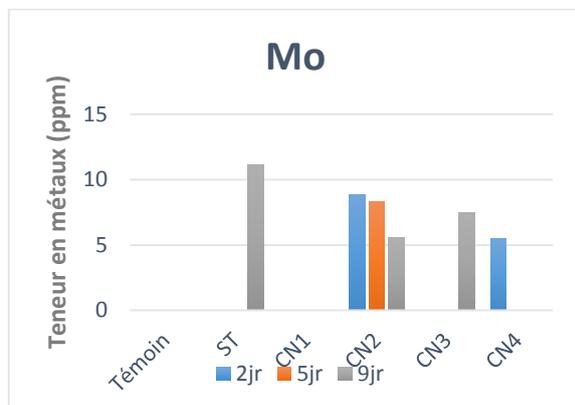
Figure 31: Histogramme représentant les teneurs en métaux lourds et en soufre dans le PVC témoin.

Interprétation :

Comme on s'y attendait, il y a une quantité non négligeable de Zn et de Ca dans le pvc témoin, ce qui est tout à fait normal étant donné qu'on les a utilisés dans l'élaboration du matériau. Or, on voit aussi qu'il y a présence de Ti et S surtout en très grande quantité ce qui peut être d'origine naturelle (peut se trouver dans les autres additifs ou bien même dans la résine de PVC) ou dû à une contamination lors du processus de fabrication.

B) Détermination des teneurs en métaux lourds et du soufre dans le PVC traité et non traité par le plasma Argon

Les histogrammes qui suivent reflètent le comportement des métaux lourds dans le PVC élaboré traité et non traité dans un laps de temps (jr).



Chapitre 6 : Résultats et Discussions



Figure 32: Histogrammes représentant les teneurs en métaux lourds et en soufre détectés dans le cas des échantillons de PVC non traitées et traitées.

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

Interprétation :

D'après la figure 32, on voit très bien qu'il y a globalement présence des deux phénomènes (migration et sorption) dans tous les cas, que ce soit le PVC traités au plasma d'argon ou bien dans PVC non traité mais à de faibles teneurs comme par exemple pour le Mo, Zr, Sr, U qui sont toujours présent à des teneurs très faibles et même pour le Fe et le K qui sont présent à des teneurs plus élevés. Or, Le Ti et le S sont présents en bien plus grandes quantités.

Pour ce qui est du Zinc et du Calcium les variations de leurs teneurs et de l'ordre de 300ppm et de 50ppm respectivement de plus que ce qu'on a mis dans l'élaboration du PVC ce qui indique que le phénomène de sorption est plus présent que celui de la migration dans le cas des métaux.

Le calcium étant présent à une plus grande teneur, on se doit de lui prêter un peu plus attention ; ce qui nous conduit à dire que dans les conditions CN4 (2min, 100W) la teneur en Ca est plus en moins stable comparé aux autres conditions donc le traitement à limiter le phénomène. Ce qui vient à appuyer les résultats trouvé dans le MEB et IRTF.

6.2.4 Analyses par spectroscopie 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 micron³.

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 vibreurs polaires tels que C=O, C-X. De plus, certaines vibrations très actives en IR ne conduisent qu'à faibles absorptions en Raman par exemple l'intensité bandes de vibration de valence ν (C- COO-) est faible en IR mais très important en Raman [52].

6.2.4.1 Analyse du spectre Raman du témoin PVC

La figure 34 représente le spectre Raman de la pastille PVC témoin

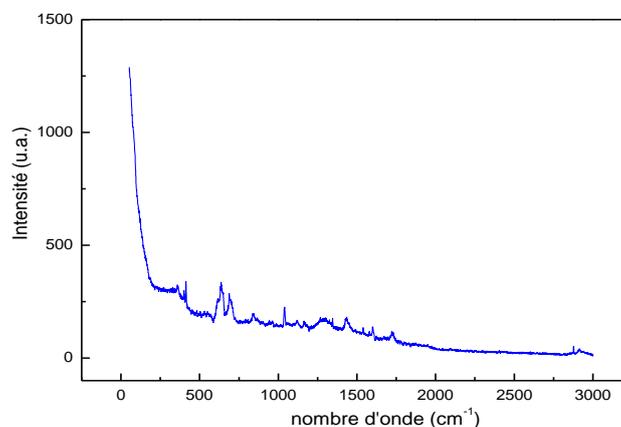


Figure 33: le spectre Raman de la pastille PVC témoin

Chapitre 6 : Résultats et Discussions

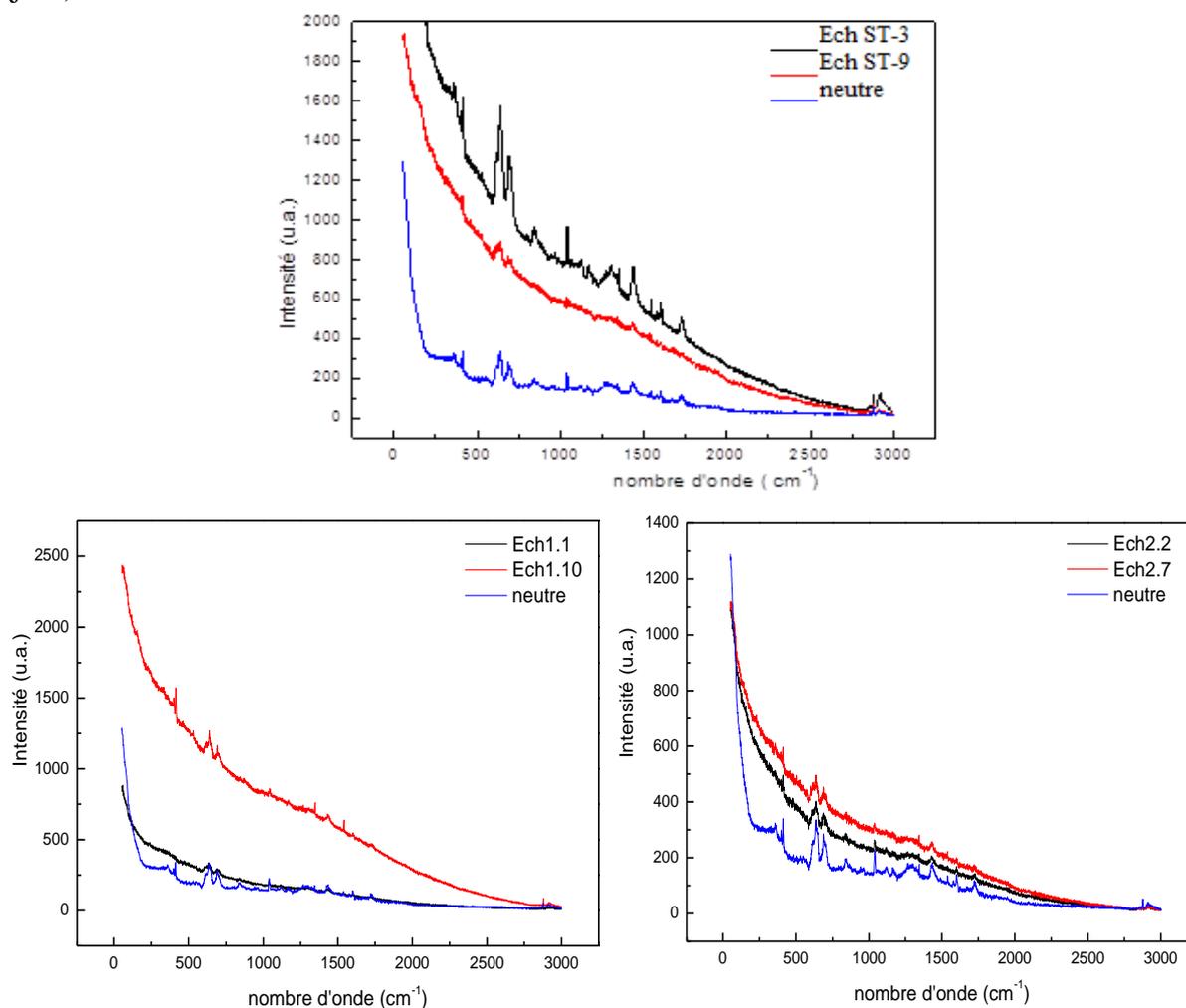
Le tableau 10 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre Raman de la pastille PVC témoin :

Tableau 10: Bandes apparaissant dans le spectre Raman du PVC témoin

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement caractéristique
400-420	S-S
600-700	C-S
700-850	C-Cl
1100	Cycle Aromatique
1350-1450	COO ⁻ (sel d'acide carboxylique)
1600-1750	Ester Aliphatique

6.2.4.2 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 Argon ayant été en contact avec l'HOV pendant différents temps de contact (jour).



Chapitre 6 : Résultats et Discussions

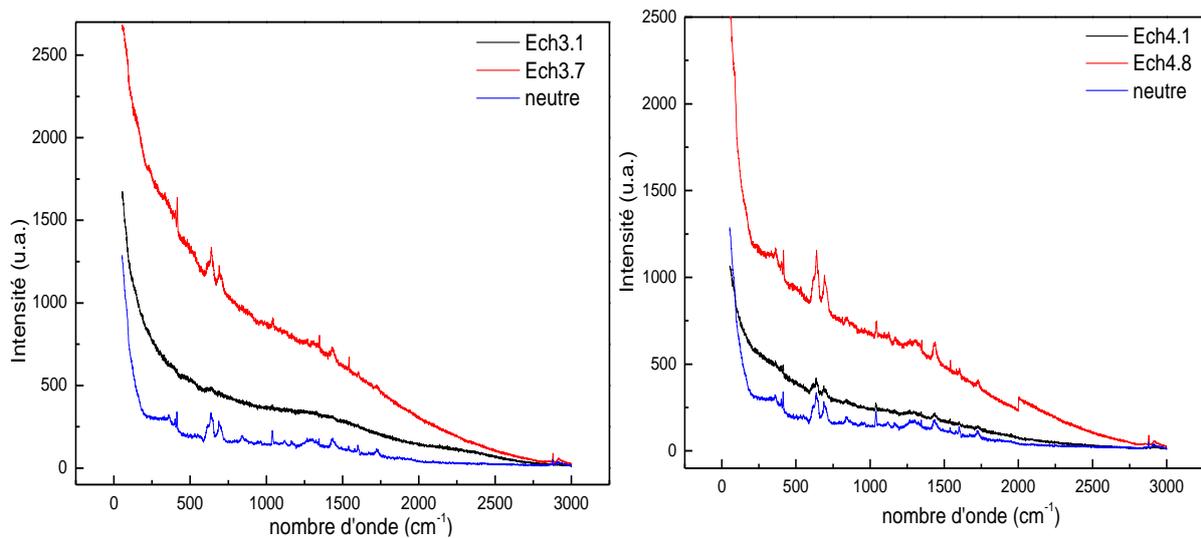


Figure 34: Spectres Ramans des pastilles de PVC non traitées et traitées sous les conditions CN1, CN2, CN3 et CN4 respectivement et ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact (jr).

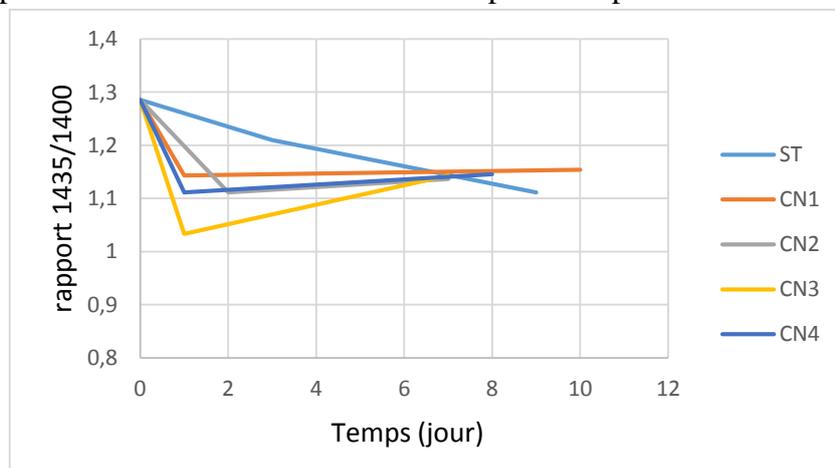
Interprétation :

Liebman, Foltz, Reuwer et Obremki ont récemment trouvé des bandes à 1124 et 1511 cm^{-1} dans les échantillons poly (chlorure de vinyle), analysé par Spectroscopie Raman. Ils ont conclu que l'apparence des bandes représentait un processus de dégradation du polymère PVC qui s'accompagne de la formation de doubles liaisons conjuguées [53].

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 1400 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 CH_2 . Puis, 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^- : A_{1435}/A_{1400} ;

Les rapports d'absorbance en fonction du temps sont représentés dans la figure 36



Chapitre 6 : Résultats et Discussions

Figure 35: Variation du rapport d'absorbance A1435/A1400 (COO-) en fonction de contact avec l'HOV.

Interprétation :

L'analyse Raman vient compléter ce qui a déjà été conclu dans les analyses effectués auparavant, on voit bien que les deux phénomènes (migration et sorption) coexistent mais ses dernières sont plus présentes dans le PVC non traité que celui traité et cela en vue de la forte augmentation de l'intensité de diffusion. De plus l'analyse par spectroscopie raman a permis de mettre en évidence la présence de Soufre dans l'échantillon de PVC et qui a subit les même phénomènes.

En outre, on souligne 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. Cela s'est confirmé, avec la présence de pics des sels carboxylique à forte intensité dans les spectres Raman et qui étaient à faible intensité lors de l'analyse infrarouge et qui montre bien la migration de ses sels vers le milieu simulateur.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Le contact d'un aliment avec son matériau d'emballage peut être à l'origine de transferts réciproques entre le contenu et le contenant. Ce phénomène de migration correspondant à l'extraction d'additifs présents dans l'emballage qui sont à l'origine d'une perte des propriétés du matériau et entraîne de surcroît une pollution de l'aliment emballé.

Avec pour objectif de limiter ce phénomène, notre travail a conduit à montrer que la méthode de la réticulation de surface par traitement par plasma d'Argon a porté ses fruits.

L'étude du phénomène de migration a compris :

- ❖ Une étude préliminaire basée sur le suivi du taux de variation de masse des éprouvettes de PVC qui a montré qu'il y avait une coexistence des deux phénomènes d'interactions qui sont la migration et la sorption mais la migration était dominante.
- ❖ Une étude analytique basée sur les résultats de différentes techniques d'analyses à savoir : le MEB, la spectroscopie FTIR, XRF et la spectroscopie Raman.

Les principales conclusions tirées de ce travail sont :

- ❖ L'ensemble des résultats obtenus montrent que le phénomène de migration a été diminué dans le cas des pastilles traitées au plasma Argon.
- ❖ L'étude morphologique des pastilles de PVC a permis de constater en image la migration et la sorption des additifs vers le milieu simulateur et cela grâce à la présence de trous et de gonflements de la matrice.
- ❖ L'analyse FTIR nous a permis de mettre en évidence la migration des additifs HSE, du DBP et du complexe (Ca, Zn) grâce à une estimation semi-quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact. De plus, en comparant les résultats trouvés sur le PVC traité et non traité on constate que la réticulation au plasma argon augmente d'avantage la cohésion au sein de la molécule de PVC, et donc la migration y est moins importante. Or, la pénétration initiale du simulateur liquide dans les éprouvettes en PVC, a eu pour effet la migration de ces derniers car il semble que la pénétration des simulants alimentaires dans le matériau favorise la mobilité des additifs et donc leur migration.
- ❖ Les résultats XRF viennent appuyer ceux obtenus par le MEB et la spectroscopie Infrarouge en précisant par ailleurs que les métaux Calcium et Zinc n'ont pas migré mais qu'il y a eu une faible sorption de ses derniers dans le matériau. Toutefois il faudrait rester prudent car la technique XRF n'est pas très précise pour déterminer avec exactitude la teneur des éléments tel que le Ca et le Zn.
- ❖ Pour ce qui est du Raman, ce dernier complète l'analyse FTIR et appuie le constat qui a été déjà fait.

Conclusion générale et perspectives

❖ Globalement, cette étude a donc confirmé qu'il existe bien des interactions entre l'emballage et son contenu, que le traitement par plasma d'argon permet de réduire la migration des additifs contenus dans le matériau. Aussi, les paramètres étudiés à savoir, la puissance ainsi que le temps d'exposition, influent sur l'intensité de migration des additifs. Nous avons vu 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 ($P=100W$, $t=2min$). Ceci dit, le PVC étant sensible à la température et aux UV, une augmentation excessive pourrait mener à sa dégradation et à la perte de ses propriétés physico-chimiques.

Perspectives :

En vue de tous les travaux réalisés dans ce domaine, je recommanderai pour les travaux à venir de coupler deux méthodes c'est à dire la substitution partielle ou totale du plastifiant par un élastomère miscible avec le traitement de surface en générant une barrière de surface par plasma. Cela permettrait sans doute une meilleure maîtrise du phénomène de transferts [54].

Utiliser des méthodes d'analyses telles que la CG-MS, la HPLC, LC-MS afin de déterminer avec précision les teneurs des substances qui ont migré vers le milieu simulateur.

Il serait préférable d'utiliser la SAA pour le suivi des teneurs de Ca et Zn à la place de la XRF qui est une technique d'analyse moins précise.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Groupe de Travail PVC, «Le PVC en "Questions",» Paris, c/o CES, 1998 , p. 49.
- [2] A-M. Riquet, «Emballages alimentaires et sécurité du consommateur,» INRA, 2017. [En ligne]. Available: www.caducee.net. [Accès le 24 05 2017].
- [3] M. M. Alim, «Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma hybride - Application : traitement de surface par nitruration», Thèse de doctorat en science des matériaux, USTHB, Alger,p. 17, 2017.
- [4] J.L. Multon et G. Bruneau, L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2ème éd., Tec et doc,Lavoisier Paris, p. 1128, 1998.
- [5] A. Amirouche, «Les matériaux d'emballage,» 10 11 2012. [En ligne]. Available: www.genie-alimentaire.com. [Accès le 04 05 2017].
- [6] A. M. Riquet, «Materiaux d'emballage,» CR1 INRA,p.47, 2007.
- [7] P. Van De Weghe, «Les polymères (Nutraceutique-L3),» UMR 6226 Sciences Chimiques de Renne, Equipe Produits Naturels, Synthèses, Chimie Médicinale, rennes, 2012 [En ligne]. Available : <http://blogperso.univ-rennes1.fr/pierre.van-de-weghe/index.php/>
- [8] Outbrain, «Polymérisation» [En ligne]. Available: www.futura-sciences.com. [Accès le 24 05 2017].
- [9] B. Naziha, Contribution à l'élaboration d'un Plan de Contrôle des emballages plastiques en contact avec les denrées alimentaires, Master en science des aliments, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2014.
- [10] B. Demore, «Extraction du Di-2-Ethylhexylphtalate dans des perfusions medicamenteuses conditionnées en contenant de polychlorure de vinhyle comparaison de poches disponibles sur le marché français» Thèse de doctorat en pharmacie, Université Henri Poincaré, Nancy, 1996.
- [11] J Gerlache, Le point sur la toxicité et l'innocuité des polymères, Caoutchoux et Plastiques, Société d'expansion technique et économique, Paris, FRANCE (1989-2005), p. 717, 1992 .
- [12] INRS, CDU 616-006 : 661, Produits chimiques cancérogènes. Définitions. Classement, Cahiers de notes complémentaires, p. 152, 1993.
- [13] Green Peace , Le polychlorure de vinyle, Suisse, 2008.
- [14] VERTEOS, L'alternative aux risques liés au PVC en anesthésie, ROANNE: Valmy, 2010.
- [15] Unité Cancer et Environnement , «Chlorure de vinyle,» 2016. [En ligne]. Available: cancer-environnement.fr. [Accès le 05 2017].

Références bibliographiques

- [16] Guide de bonnes pratiques d'hygiènes, « industries algériennes des jus de fruits, nectares et produits dérivés,», Direction de l'information légale et administrative Journaux officiels, 2011.
- [17] G. Leyral et E. Vierling : alimentaire, Microbiologie et toxicologie des aliments : hygiène et sécurité; Doin, 1996.
- [18] Alternor SARL , «La technologie de traitement par plasma,» 2016. [En ligne]. Available: www.alternor.com. [Accès le 05 2017].
- [19] X. Mellhaoui «Mécanisme physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du silicium,» ORLEANS, HAL archives-ouvertes, 2006, p. 197.
- [20] Archimed, «Chapitre II - Stratégie Modifications de surface des dispositifs endovasculaires métalliques,» [En ligne]. Available: www.theses-ulaval.ca.
- [21] V. Rat et J.F. Coudert, Journal Physique D : Application Physique 39, 4799-4807, 2006.
- [22] P. Fauchais et M. Vardelle, Pure & Appl. Chem. 66 1247-1258, 1994.
- [23] The linde group, «Gaz industriel-Plasma inductif (ICP),» Linde, 2016. [En ligne]. Available: lindecana.com. [Accès le 05 2017].
- [24] T. Nielsen et M. Jagerstad «Flavour scalping by food packing, trends in food science et technology 5(11),»pp. 353-356, 1994.
- [25] I. Severin, A.M. Riquet, et M.C Chagnon « Évaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire. Cahiers de Nutrition et de Diététique 46(2) », 2011 .
- [26] J. Verdu, « Traité des matières plastiques: Vieillissement chimique». Techniques de l'ingénieur A1350, 1990.
- [27] O. Zaki, «Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène », Paris: Université de Paris-est, 2008.
- [28] A. Feigenbaum, A-M. Riquet, V. Ducruet, et D. Scholler, «Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. », Journal of Chemical Education 70(11), 1993 .
- [29] L. Sax, Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors. Environmental Health Perspectives 118(4), 2010.
- [30] S. Peyron, Sécurité des matériaux aux contact des aliments, Unité Mixte de Recherches Ingénierie des Agro-polymères et Technologies Émergentes, Université de Montpellier 2 p. 35, 2013.
- [31] C. Simoneau, Chapter 21 Food Contact Materials, 2008.

Références bibliographiques

- [32] S.K Wong et O.W Lau, Contamination in food from packing material, journal of chromatography A 882, p. 256-263, 2000.
- [33] L. Konkol, Contaminants levels in recycled PET plastic, swinburne, U. o. T. Victoria, Éd., Australia, 2004.
- [34] C. BACH CAMPA, «Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrats,» Thèse de doctorat en science des matériaux, HAL archives-ouvertes, Lorraine, 2011.
- [35] I. Skjevraak, A. Due, K.O. Gjerstad et H. Herikstad, Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water., 2003.
- [36] K. Grob, M. Biedermann, G. Scherbaum, M. Roth et K. Rieger, Food contamination with organic materials in perspective: Packaging materials as the largest and least controlled source? A view focusing on the European situation., pp. 529-536.
- [37] B. Rondeau, «Techniques Analytiques Instruments et Méthodes,» chez Matériaux gemmes de référence du museum national d'histoire naturelle : Exemples de valorisation scientifique d'une collection de minéralogie et gemmologie, 2003.
- [38] H. Paqueton, Microscopie électronique à balayage Principe et équipement, Techniques de l'ingénieur, ref P865, 2013.
- [39] Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (*IRTF*), [En ligne]. Available : www.essentialftir.com. [Accès le 05 2017]
- [40] A. Mansouri, «Détermination du taux des oligoéléments sélénium et Zinc dans le cheveu des patients atteints par le psoriasis au moyen de la spectrométrie par fluorescence X et de l'activation neutronique instrumentale,»Thèse de doctorat en génie chimique, Sétif-Algérie, 2014 .
- [41] J.-M. Mussini, «Mesures expérimentales et simulation Monte Carlo de la fonction de réponse d'un détecteur Si(Li): application à l'analyse quantitative multi élémentaire par XRF et PIXE, Physique Nycléaire théorique,» Thèse de doctorat en science, Université de Strasbourg, 2009.
- [42] Ecoles des mines-Saint Etienne Axe Génie des Procédés, «Spectroscopie RAMAN,» chez Techniques spectrométriques, Paris, Centre SPIN, p. 28.
- [43] «Dibutyle Phtalate,» [En ligne]. Available: www.wikipédia.com. [Accès le 05 2017].
- [44] «Huile de Soja,» [En ligne]. Available: www.wikipédia.com .
- [45] «Huile de Soja,» [En ligne]. Available: <https://www.golden-trade.com/cnt/gt/huile-de-soja-epoxydee-246689-ann.html>.

Références bibliographiques

- [46] M.O.Boussoum, N.Belhaneche-Bensemra, «Study of methods to reduce contamination of food from food packaging based on plasticized PVC (Argon plasma),» Algerian J. Env, Sc. Techology 1:3 (2015) 20-26.
- [47] D. Atek., N. Belhaneche-Bensemra, «FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride),» European Polymer Journal 41, Alger, 2005.
- [48] M.O.Boussoum, N. Belhaneche-Bensemra., «Effet d'un procédé de pretrempage dans l'heptane sur la migration d'additifs à partir du PVC,» Journal de la Société Algérienne de Chimie 109-121 , Alger, 2010.
- [49] K. Abed, «Interactions contenu/contenant, cas des emballages destinés aux corps gras (bouteilles de l'huile de tournesol, barquettes de la margarine),» Mémoire de projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2015.
- [50] B. J. Hadj-Ali, «Etude de méthodes pour diminuer la contamination des aliments à partir des emballages alimentaires à base de PVC plastifié (Plasma Argon),»Mémoire de fin d'étude, génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique,, Alger, 2011.
- [51] M. Allitouche, «Etude de l'effet du traitement par plasma inductif sur les interaction contenu/contenant, cas des emballages destinés aux corps gras,»Mémoire de fin d'étude, génie de l'environnement, Ecole Nationale polytechnique, Alger, 2016.
- [52] A. Lamure, Techniques d'analyse des polymeres - Echelle Moléculaire, Marco, 1993.
- [53] D.L. Gerrard et W.F. Maddams, «The Resonance Raman Spectrum of Thermally Degraded Poly(vinyl chloride),» Macromolécules 8, 54, 1975.
- [54] J.-L. Audic, «Controle de la migration des additifs dans le film alimentaire a base de pvc,» Mens, 1998.

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Masse des carrés de PVC non traités

N°	Masse (mg)
1	247,05
2	224,35
3	202,82
4	204,62
5	210,23
6	209,08
7	232,59
8	196,41
9	213,97
10	200,73

Annexe 2 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN1 : t=1min, P=50W

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux
1	211,30	209,94	0,64363464
2	198,32	197,11	0,61012505
3	332,48	331,53	0,28573147
4	207,44	206,18	0,60740455
5	225,58	224,10	0,65608653
6	250,26	248,88	0,55142652
7	240,03	238,71	0,54993126
8	224,94	223,66	0,56904063
9	222,24	220,95	0,58045356
10	249,60	248,20	0,56089744

Annexe 3 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN2 : t=1min et P= 100W

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)
1	237,35	236,72	-0,2654308
2	247,07	246,43	-0,2590359
3	198,79	198,23	-0,28170431
4	251,73	251,09	-0,25424065
5	205,32	204,72	-0,29222677
6	213,58	212,98	-0,28092518
7	260,93	260,33	-0,22994673
8	239,76	239,16	-0,25025025
9	223,44	222,81	-0,28195489
10	240,97	240,36	-0,25314354

Annexe 4 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN3 : t= 2min ; P= 50W

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)
----	-----------------------------	-----------------------------	----------

1	224,03	222,64	-0,62045262
2	215,16	213,90	-0,58561071
3	222,69	221,30	-0,62418609
4	203,78	202,48	-0,63794288
5	204,83	203,46	-0,66884734
6	206,15	204,79	-0,65971380
7	248,01	246,51	-0,60481432
8	241,48	240,11	-0,56733477
9	197,97	196,69	-0,64656261
10	220,14	218,74	-0,63595894

Annexe 5 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN4 : t= 2min, P= 100W.

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Taux (%)
1	226,67	226,13	-0,23823179
2	241,11	240,52	-0,24470159
3	242,80	242,23	-0,23476112
4	246,68	246,11	-0,23106859
5	249,24	248,61	-0,25276842
6	255,16	254,51	-0,25474212
7	213,16	212,60	-0,26271345
8	228,00	227,46	-0,23684211
9	253,43	252,81	-0,24464349
10	217,37	216,84	-0,24382389

Annexe 6 : Masse des carrés de PVC non traités avant et après immersion dans l'huile d'olive sous agitation et à 40°C.

N°	Masse (mg) avant immersion	Masse après immersion	Taux (%)
1	247,05	242,40	-1,88221008
2	224,35	216,60	-3,45442389
3	202,82	194,20	-4,25007396
4	204,62	193,50	-5,43446388
5	210,23	198,70	-5,48446939
6	209,08	197,00	-5,77769275
7	232,59	217,70	-6,40182295
8	196,41	182,20	-7,23486584
9	213,97	198,80	-7,08977894
10	200,73	186,60	-7,03930653

Annexe 7 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN1 (t=1min, P=50W) immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Masse après immersion (mg)	Taux (%)
1	211,30	209,94	205,20	-2,25778794
2	198,32	197,11	191,60	-2,79539344
3	332,48	331,53	322,20	-2,81422496
4	207,44	206,18	197,10	-4,40391891

5	225,58	224,10	213,50	-4,73003124
6	250,26	248,88	238,20	-4,29122469
7	240,03	238,71	225,10	-5,70147878
8	224,94	223,66	209,80	-6,19690602
9	222,24	220,95	207,30	-6,17786830
10	249,60	248,20	232,70	-6,244963740

Annexe 8 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN2 (t=1min et P= 100W) immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Masse après immersion (mg)	Taux (%)
1	237,35	236,72	232,00	-1,99391686
2	247,07	246,43	239,10	-2,97447551
3	198,79	198,23	190,80	-3,74817132
4	251,73	251,09	240,50	-4,21761122
5	205,32	204,72	193,70	-5,38296209
6	213,58	212,98	200,60	-5,81275237
7	260,93	260,33	246,10	-5,46613913
8	239,76	239,16	224,80	-6,00434855
9	223,44	222,81	207,50	-6,87132534
10	240,97	240,36	223,6	-6,97287402

Annexe 9 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN3 (t= 2min ; P= 50W) immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Masse après immersion (mg)	Taux (%)
1	224,03	222,64	218,30	-1,94933525
2	215,16	213,90	207,70	-2,89855072
3	222,69	221,30	213,70	-3,43425215
4	203,78	202,48	193,80	-4,28684315
5	204,83	203,46	193,20	-5,04276025
6	206,15	204,79	194,30	-5,12232043
7	248,01	246,51	231,60	-6,04843617
8	241,48	240,11	225,10	-6,25130149
9	197,97	196,69	182,90	-7,01103259
10	220,14	218,74	203,1	-7,15004114

Annexe 10 : Variation du taux de masse des carrés de PVC traités dans la condition CN4 (t= 2min, P= 100W) immergés dans l'huile d'olive, sous agitation et à T=40°C

N°	Masse avant traitement (mg)	Masse après traitement (mg)	Masse après immersion (mg)	Taux (%)
1	226,67	226,13	223,20	-1,29571485
2	241,11	240,52	233,40	-2,96025279
3	242,80	242,23	234,20	-3,31503117
4	246,68	246,11	236,00	-4,10791922
5	249,24	248,61	236,20	-4,99175415
6	255,16	254,51	241,40	-5,15107461
7	213,16	212,60	199,10	-6,34995296

8	228,00	227,46	212,70	-6,48905302
9	253,43	252,81	237,60	-6,01637593
10	217,37	216,84	202,20	-6,75152186

Annexe 11 : rapport d'absorbance des spectres Infrarouges A1273/A1427 en fonction du temps de contact avec l'HOV

	Temps (jr)	A1427	A1273	A1273/A1427
Neutre	0	1,35	1,76	1,3037037
CN1-2jr	2	1,69	2,27	1,34319527
CN1-9jr	9	0,57	1,05	1,84210526
Neutre	0	1,35	1,76	1,3037037
CN2-1	1	1,98	2,46	1,24242424
CN2-10	10	1,48	1,87	1,26351351
Neutre	0	1,35	1,76	1,3037037
CN3-2	2	3,09	2,01	0,65048544
CN3-10	10	1,31	3,25	2,48091603
Neutre	0	1,35	1,76	1,3037037
CN4-1	1	1,77	2,2	1,24293785
CN4-10	10	1,83	2,17	1,18579235
Neutre	0	1,35	1,76	1,3037037
ST-1	1	1,31	2,07	1,58015267
ST-10	10	2,53	2,57	1,01581028

Annexe 12 : rapport d'absorbance des spectres Infrarouges A1581/A1427 en fonction du temps de contact avec l'HOV

	Temps (jr)	A1427	A1581	A1581/A1427
Neutre	0	1,35	0,66	0,48888889
CN1-2jr	2	1,69	0,71	0,42011834
CN1-9jr	9	0,57	0,44	0,77192982
Neutre	0	1,35	0,66	0,48888889
CN2-1	1	1,98	1,12	0,56565657
CN2-10	10	1,48	0,67	0,4527027
Neutre	0	1,35	0,66	0,48888889
CN3-2	2	3,09	0,43	0,13915858
CN3-10	10	1,31	1,25	0,95419847
Neutre	0	1,35	0,66	0,48888889
CN4-1	1	1,77	0,64	0,36158192

CN4-10	10	1,83	0,68	0,3715847
Neutre	0	1,35	0,66	0,48888889
ST-1	1	1,31	0,42	0,32061069
ST-10	10	2,53	0,97	0,38339921

Annexe 13 : rapport d'absorbance des spectres Infrarouges A1724/A1427 en fonction du temps de contact avec l'HOV

	Temps (jr)	A1427	A1724	A1724/A1427
Neutre	0	1,35	6	4,44444444
CN1-2jr	2	1,69	6	3,55029586
CN1-9jr	9	0,57	1,50	2,63157895
Neutre	0	1,35	6	4,44444444
CN2-1	1	1,98	6	3,03030303
CN2-10	10	1,48	6	4,05405405
Neutre	0	1,35	6	4,44444444
CN3-2	2	3,09	6	1,94174757
CN3-10	10	1,31	6	4,58015267
Neutre	0	1,35	6	4,44444444
CN4-1	1	1,77	6	3,38983051
CN4-10	10	1,83	6	3,27868852
Neutre	0	1,35	6	4,44444444
ST-1	1	1,31	6	4,58015267
ST-10	10	2,53	6	2,3715415

Annexe 14 : rapport d'absorbance des spectres Infrarouges A1931/A1427 en fonction du temps de contact avec l'HOV

	Temps (jr)	A1427	A2931	A2931/A1427
Neutre	0	1,35	1,88	1,39259259
CN1-2jr	2	1,69	3,94	2,33136095
CN1-9jr	9	0,57	1,31	2,29824561
Neutre	0	1,35	1,88	1,39259259
CN2-1	1	1,98	2,68	1,35353535
CN2-10	10	1,48	2,1	1,41891892
Neutre	0	1,35	1,88	1,39259259
CN3-2	2	3,09	2,73	0,88349515
CN3-10	10	1,31	6	4,58015267
Neutre	0	1,35	1,88	1,39259259

CN4-1	1	1,77	2,71	1,53107345
CN4-10	10	1,83	2,72	1,4863388
Neutre	0	1,35	1,88	1,39259259
ST-1	1	1,31	2,57	1,96183206
ST-10	10	2,53	5,08	2,00790514

Annexe 15 : Teneurs en métaux détectés dans l'huile d'olive vierge.

Teneur/temps	conditions	2jr	5jr	9jr
Mo	Neutre	8,52	8,52	8,52
	Sans traitement	8,48	8,69	10,46
	CN1	9,94	10,16	11,27
	CN2	10,51	9,06	9,54
	CN3	8,47	9,39	9,11
	CN4	12,49	9,83	9,35
Zr	Neutre	8,83	8,83	8,83
	Sans traitement	9,40	10,91	10,60
	CN1	13,28	11,46	11,57
	CN2	11,85	10,59	11,57
	CN3	10,72	9,88	11,05
	CN4	11,36	11,15	11,13
Sr	Neutre	2,05	2,05	2,05
	Sans traitement	3,08	3,55	2,51
	CN1	2,67	2,71	2,07
	CN2	2,34	3,75	3,52
	CN3	3,21	3,87	2,36
	CN4	2,97	3,70	2,41
U	Neutre	4,77	4,77	4,77
	Sans traitement	0	5,78	5,02
	CN1	5,71	0	4,51
	CN2	5,28	7,12	5,73
	CN3	5,31	0	4,58
	CN4	5,2	0	0
Ti	Neutre	660,87	660,87	660,87
	Sans traitement	824,63	868,64	799,28
	CN1	806,88	826,30	777,80
	CN2	778,73	816,45	898,72
	CN3	821,04	848,14	903,43
	CN4	807,12	845,32	812,65
K	Neutre	1229,53	1229,53	1229,53
	Sans traitement	1233,77	1149,61	1108,24
	CN1	1142,41	1147,82	1163,32
	CN2	1127,49	1141,76	1109,12
	CN3	1088,01	1137,08	1188,99
	CN4	986,12	1125,07	1254,42
S	Neutre	6935,09	6935,09	6935,09
	Sans traitement	11649,77	10889,60	10407,83
	CN1	11248,13	9700,08	9349,57
	CN2	8933,08	10907,91	8071,17

	CN3	9199,05	9447,52	11073,92
	CN4	15797,92	10687,61	9592,09

Annexes 16 : Teneur en métaux détectés dans le cas des échantillons de PVC non traitées et traitées au plasma Argon.

Teneur/temps	conditions	2jr	5jr	9jr
Mo	Neutre	0	0	0
	Sans traitement	0	0	11,13
	CN1	0	0	0
	CN2	8,85	8,33	5,56
	CN3	0	0	7,48
Zr	CN4	5,54	0	0
	Neutre	0	0	0
	Sans traitement	8,80	6,33	8,64
	CN1	0	6,79	6,95
	CN2	8,15	6,10	0
Sr	CN3	8,01	8,64	6,85
	CN4	6,46	8,83	9,23
	Neutre	3,47	3,47	3,47
	Sans traitement	4,08	3,67	5,78
	CN1	2,98	7,25	3,43
U	CN2	6,24	4,35	5,21
	CN3	7,09	6,47	4,74
	CN4	5,49	6,76	6,58
	Neutre	0	0	0
	Sans traitement	0	0	0
Zn	CN1	0	0	0
	CN2	0	8,5	0
	CN3	0	0	0
	CN4	0	0	0
	Neutre	417,66	417,66	417,66
Fe	Sans traitement	444,15	478,39	482,42
	CN1	406,06	451,03	460,20
	CN2	473,30	493,65	423,70
	CN3	471,37	490,76	423,82
	CN4	440,63	464,73	489,31
Ti	Neutre	0	0	0
	Sans traitement	0	68,89	108,40
	CN1	56,05	66,53	90,38
	CN2	86,66	72,89	56,89
	CN3	113,82	87,03	93,73
Ca	CN4	68,97	69,12	98,57
	Neutre	611,72	611,72	611,72
	Sans traitement	951,99	947,98	866,3
	CN1	696,02	942,22	949,29
	CN2	681,97	822,85	648,23
Ca	CN3	858,36	935,75	956,70
	CN4	931,90	857,77	804,32
	Neutre	7023,20	7023,20	7023,20
	Sans traitement	7320,35	7609,49	7308,1

	CN1	6412,97	7596,92	7641,62
	CN2	6422,38	7298,76	6754,52
	CN3	7224,88	7745,36	7572,47
	CN4	7291,73	7199,85	7152,87
K	Neutre	169,55	169,55	169,55
	Sans traitement	211,75	161,07	186,85
	CN1	0	170,06	155,25
	CN2	0	130,34	113,89
	CN3	215,06	157,87	191,68
	CN4	207,25	188,32	107,16
S	Neutre	35066,76	35066,76	35066,76
	Sans traitement	35158,38	36759,91	37803,32
	CN1	35622,57	36766,79	38120,14
	CN2	35146,01	35986,81	36053,09
	CN3	35993,43	36727,86	37020,14
	CN4	36353,86	36004,90	36052,25

Annexe 17 : rapport d'absorbance des spectres Raman A1435/A1400 en fonction du temps de contact avec l'HOV

	Temps (jr)	A1400	A1435	A1435/A1400
Neutre	0	140	180	1,28571429
CN1-2jr	3	620	750	1,20967742
CN1-9jr	9	450	500	1,11111111
Neutre	0	140	180	1,28571429
CN2-1	1	140	160	1,14285714
CN2-10	10	650	750	1,15384615
Neutre	0	140	180	1,28571429
CN3-2	2	180	200	1,11111111
CN3-10	7	220	250	1,13636364
Neutre	0	140	180	1,28571429
CN4-1	1	300	310	1,03333333
CN4-10	7	700	800	1,14285714
Neutre	0	140	180	1,28571429
ST-1	1	180	200	1,11111111
ST-10	8	550	630	1,14545455