

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département : Génie de l'Environnement  
Centre de recherche de développement des  
technologies avancées



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

---

---

Etude de l'effet du traitement par plasma  
d'argon sur les interactions contenu-contenant,  
cas des emballages en PVC

---

---

**AICHOUN Khadidja**

**SADAT Hiba**

Sous la direction de :

**Mr M.M. ALIM**

**MR au CDTA**

**Mr H. BALOUL**

**MCB, Université de Boumerdes**

**Mme N. BELHANECHÉ**

**Professeur à l'ENP**

**Présenté et soutenu publiquement le : 4 juillet 2019**

**Devant le jury composé de :**

---

Président :	Mr A. CHERGUI	Professeur à l'ENP
Examineurs :	Mr Y. KERCHICH	MCA, Université de Médéa
	Mme D. ATEK	MCB, Université de Boumerdes

---



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département : Génie de l'Environnement  
Centre de recherche de développement des  
technologies avancées



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

---

---

Etude de l'effet du traitement par plasma  
d'argon sur les interactions contenu-contenant,  
cas des emballages en PVC

---

---

**AICHOUN Khadidja**

**SADAT Hiba**

Sous la direction de :

**Mr M.M. ALIM**

**MR au CDTA**

**Mr H. BALOUL**

**MCB, Université de Boumerdes**

**Mme N. BELHANECHÉ**

**Professeur à l'ENP**

**Présenté et soutenu publiquement le : 4 juillet 2019**

**Devant le jury composé de :**

---

Président :	Mr A. CHERGUI	Professeur à l'ENP
Examineurs :	Mr Y. KERCHICH	MCA, Université de Médéa
	Mme D. ATEK	MCB, Université de Boumerdes

---

## ملخص

يتناول هذا العمل دراسة لمعالجة سطح الغلاف البلاستيكي المكون من البوليفينيل كلورايد، عن طريق الأرجون البلازمي من أجل التقليل من هجرة المواد المضافة للبولي فينيل كلورايد الى وسط المحاكاة، أي زيت الزيتون الخام. من أجل تحديد الشروط المثلى للمعالجة، أجريت تجارب الهجرة عند درجة الحرارة 40 مئوية مع التحريك المستمر لوسط المحاكاة. وهذه التجارب متبوعة بتقنيات متنوعة: دراسة معدل تغير الوزن، المسح المجهر الإلكتروني، التحليل الطيفي للانبعاث الذري بالبلازما، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (رامان). أظهرت النتائج ان العينات التي تمت معالجتها باستطاعة منخفضة كانت الهجرة فيها اقل.

**الكلمات الرئيسية:** بولي كلوريد الفينيل، الهجرة، البلازما، زيت الزيتون

## Summary

This work deals with the study of a surface treatment of argon plasma PVC-based plastic packaging in order to reduce the migration of additives initially contained in PVC to the simulator medium, namely raw olive oil.

In order to determine the optimal treatment conditions, migration tests were carried out at 40°C with stirring in the simulator medium, followed by different analysis techniques: mass change rate study, scanning electron microscopy (SEM), Laser Induced Plasma Atomic Emission Spectroscopy (LIBS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman Spectroscopy.

The results showed that low power processed samples had the lowest migration values.

**Key words:** PVC, migration, plasma, olive oil.

## Résumé

Ce travail porte sur l'étude d'un traitement surfacique des emballages plastiques à base de PVC par plasma d'argon afin de réduire la migration des additifs contenus initialement dans le PVC vers le milieu simulateur à savoir l'huile d'olive brute.

Afin de déterminer les conditions de traitement optimales, des essais de migration ont été effectués à 40°C avec agitation dans le milieu simulateur, suivis par différentes techniques d'analyses : étude du taux de variation de masse, microscopie électronique à balayage (MEB), Spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et spectroscopie Raman.

Les résultats ont montré que les échantillons traités à faible puissance présentent les valeurs de migration les plus faibles.

**Mots clés :** PVC, migration, plasma, huile d'olive.

# *Remerciements*

Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce travail.

Nous remercions également toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail. Nos parents pour leur patience envers nous depuis le début de notre scolarité.

On commence, en premier lieu, par remercier Mr M.M. ALIM, de nous avoir fait l'honneur de nous encadrer. Nous tenons à le remercier pour tout le soutien qu'il nous a apporté, sa disponibilité, ses conseils avisés et les connaissances qu'il a généreusement partagées avec nous afin de mener à bien ce présent travail.

Nous remercions aussi Mr H. BALOUL pour tous les efforts qu'il a fournis et le temps qu'il nous a consacré.

Nous remercions notre chère professeur madame N. BELHANECHÉ-BENSEMRA professeur à l'ENP.

Nos remerciements vont également à l'ensemble du personnel du CDTA pour toute l'aide qu'ils nous ont apportée en particulier à Mr A. NAITBOUDA et Mme K. YAHIAOUI.

Nous tenons aussi à remercier toutes les personnes qui nous ont aidées au sein de l'IAP notamment Mme Z. KAHLERRAS pour leur aide inestimable et leur accueil.

Nous exprimons toute notre gratitude à l'ensemble des enseignants du Département Génie de l'environnement, de l'Ecole Nationale Polytechnique auxquels nous devons notre formation d'ingénieur.

Enfin, nous remercions vivement les membres du jury qui nous feront l'honneur d'évaluer notre travail, en particulier, Mr A. CHERGUI, professeur à l'ENP, Mr Y. KERCHICH, MCA à l'université de Médéa et Mme D. ATEK, MCB à l'université de Boumerdes.

Merci à vous tous.

AICHOUN Khadidja  
SADAT Hiba

# Tables des matières

Listes des tableaux	
Listes des figures	
Introduction générale.....	10

## Partie 1

### **Chapitre 1 : Généralités sur les emballages alimentaires en plastique, le PVC et les corps gras ..... 11**

1.1 Les emballages alimentaires en plastique.....	14
1.1.1 Introduction .....	14
1.1.2 Définition .....	14
1.1.3 Fonctions des emballages.....	15
1.1.4 Composition des plastiques.....	15
1.1.5 Les polymères .....	15
1.2 Le polychlorure de vinyle (PVC) .....	18
1.2.1 Production du PVC.....	18
1.2.2 Polymérisation.....	19
1.2.3 Propriétés du PVC .....	20
1.2.4 Application du PVC .....	20
1.2.5 Risques liée au PVC .....	20
1.2.6 PVC et environnement .....	21
1.3 Les corps gras .....	21
1.3.1 Définition .....	21
1.3.2 Définition de l'huile d'olive .....	21
1.3.3 Composition de l'huile d'olive.....	21
1.3.4 Classification.....	22
1.3.5 Caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive.....	22

### **Chapitre 2 : Les interactions contenu-contenant ..... 14**

2.1 Introduction .....	24
2.2 La perméabilité .....	24
2.3 La sorption.....	25
2.4 La migration .....	25
2.4.1 Les migrants potentiels.....	25
2.4.2 Les facteurs influençant la migration .....	25
2.5 Conséquences des interactions contenu-contenants .....	26

2.6	Réglementation Européenne .....	26
2.6.1	Limites de migration .....	26
2.6.2	Tests de migration .....	27
2.7	Réglementation Algérienne .....	29
	<b>Chapitre 3 : Généralité sur les plasmas .....</b>	<b>24</b>
3.1	Définition.....	31
3.2	Classification des plasmas .....	31
3.2.1	Les plasmas chauds .....	32
3.2.2	Les plasmas thermiques .....	32
3.2.3	Les plasmas froids .....	32
3.3	Applications industrielles des plasmas froids.....	35
3.3.1	La gravure .....	35
3.3.2	Le dépôt.....	35
3.3.3	Le traitement de surface de polymères par plasmas.....	35
3.3.4	Avantages et inconvénients du traitement de surface par plasma .....	37
	<b>Chapitre 4 :Techniques d’analyses.....</b>	<b>30</b>
4.1	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	39
4.1.1	Principe.....	39
4.1.2	Appareillage .....	39
4.2	Spectroscopie d’émission atomique de plasma induit par laser (LIBS) .....	39
4.2.1	Principe.....	39
4.2.2	Appareillage .....	40
4.3	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) .....	41
4.3.1	Principe.....	41
4.3.2	Appareillage .....	41
4.4	Spectroscopie Raman .....	42
4.4.1	Principe.....	42
4.4.2	Appareillage .....	43
	<b>Chapitre 5 : Méthodologie expérimentale .....</b>	<b>39</b>
5.1	Introduction .....	46
5.2	Elaboration des plaques de PVC .....	46
5.2.1	Produits utilisés .....	46
5.2.2	Mise en œuvre .....	47
5.3	Description du dispositif expérimental.....	48

5.4	Mode opératoire.....	49
5.4.1	Traitement par plasma d'argon.....	49
5.4.2	Essai de migration .....	50
5.5	Méthodes d'analyse .....	51
5.5.1	Variation de masse .....	51
5.5.2	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	52
5.5.3	Analyse par spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS) .....	52
5.5.4	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.....	52
5.5.5	Analyse par spectroscopie Raman.....	52
	<b>Chapitre 6 : Résultats et discussion.....</b>	<b>44</b>
6.1	Introduction .....	54
6.2	Etude du taux de variation de masse.....	54
6.2.1	Influence de la puissance sur le taux de variation de masse .....	54
6.2.2	Influence de la pression sur le taux de variation de masse.....	55
6.2.3	Influence de la durée de traitement sur le taux de variation de masse .....	56
6.3	Etude par microscopie électronique à balayage.....	58
6.4	Etude par spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser.....	60
6.5	Etude par spectroscopie IRTF .....	66
6.5.1	Influences de la puissance sur les rapports d'absorbance .....	68
6.5.2	Influence de la pression sur les rapports d'absorbances.....	68
6.6	Etude par spectroscopie Raman.....	69
6.6.1	Etude qualitative.....	70
6.6.2	Etude semi-quantitative.....	71
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>76</b>
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>77</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>82</b>



## Liste des tableaux

<b>Tableau 2-1:</b> Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE).....	28
<b>Tableau 2-2:</b> Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) .....	28
<b>Tableau 5-1:</b> Caractéristiques de la résine de PVC brute utilisée .....	46
<b>Tableau 5-2:</b> les teneurs des composants exprimées en grammes par 100 mg de PVC en résine [23].	47
<b>Tableau 5-3:</b> Conditions de travail .....	49
<b>Tableau 6-1:</b> Conditions de traitement par plasma appliquées aux échantillons pour deux puissances différentes .....	54
<b>Tableau 6-2:</b> Conditions de traitement par plasma appliquées aux échantillons pour trois pressions différentes .....	55
<b>Tableau 6-3:</b> Conditions de traitement considéré pour l'étude de l'influence de la durée de traitement .....	56
<b>Tableau 6-4:</b> Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels importants du PVC.....	66
<b>Tableau 6-5:</b> Groupements fonctionnels suivis pour l'étude semi-quantitative.....	72

## Liste des figures

<b>Fig. 1-1 :</b> Marché mondial de l’emballage par matériau en % en 2016 [5] .....	14
<b>Fig. 1-2:</b> Processus de production du PVC.....	18
<b>Fig. 2-1 :</b> Phénomènes de transfert de matière entre un aliment et son emballage .....	24
<b>Fig. 3-1:</b> Différence entre un gaz neutre et un plasma [38] .....	31
<b>Fig. 3-2:</b> Configuration d’une décharge couronne type pointe-plan.....	33
<b>Fig. 3-3:</b> Configuration d’une décharge à DBD.....	33
<b>Fig. 3-4:</b> Schéma d’un réacteur à couplage capacitif.....	34
<b>Fig. 3-5:</b> Configuration des différents types du couplage inductif .....	35
<b>Fig. 3-6:</b> Schéma résumant les différentes modifications suite aux réactions du contact d’un plasma à la surface d’un polymère (A : représente les groupements latéraux du polymère initial, X : représente les nouvelles fonctions chimiques)[45] .....	36
<b>Fig. 4-1:</b> Schéma explicatif du principe de la LIBS .....	40
<b>Fig. 4-2:</b> Schéma standard de la LIBS [49] .....	40
<b>Fig. 4-3:</b> Schéma de l’interféromètre de Michelson .....	42
<b>Fig. 4-4:</b> position de la diffusion Raman par rapport à la diffusion Rayleigh.....	43
<b>Fig. 5-1:</b> Structure chimique du DBP.....	47
<b>Fig. 5-2:</b> Dispositif expérimental .....	48
<b>Fig. 5-3:</b> Porte échantillon.....	49
<b>Fig. 5-4:</b> Photo du dispositif de migration.....	51
<b>Fig. 5-5:</b> Photo des échantillons d’huile prélevés .....	51
<b>Fig. 6-1:</b> Taux de variation de masse des pastilles de PVC traitées sous les CN 3 et CN 6 immergées dans l’huile d’olive pendant 10 jours.....	55
<b>Fig. 6-2:</b> Taux de variation de masse des pastilles de PVC traitées sous les CN 1,CN 2 et CN 6 immergées dans l’huile d’olive pendant 10 jours .....	56
<b>Fig. 6-3:</b> Taux de variation de masse des pastilles de PVC traitées sous les CN 3,CN 7 et CN 8 immergées dans l’huile d’olive pendant 10 jours .....	57
<b>Fig. 6-4:</b> Morphologie de surface de : (a) échantillon témoin ; (b) échantillon non traité après contact avec l’huile d’olive pendant 10 jrs et (c) échantillon traité sous la CN1 après contact avec l’huile d’olive pendant 10 jours.....	58
<b>Fig. 6-5:</b> Morphologie de surface des pastilles de PVC traitées sous la CN4 et immergées dans l’huile d’olive pendant 2 et 5 jours .....	59
<b>Fig. 6-6:</b> Morphologie de surface des pastilles de PVC traitées à différentes pressions dans les CN1 et CN3 après immersion dans l’huile d’olive .....	59
<b>Fig. 6-7:</b> Morphologie de surface des pastilles de PVC traitées pendant différents temps dans les CN8, CN3 et CN7.....	60
<b>Fig. 6-8:</b> Spectre LIBS d’un échantillon traité sous la CN3 et non immergé dans l’huile d’olive.....	61
<b>Fig. 6-9:</b> Evolution de l’élément carbone à la surface du PVC traité sous la CN3 en fonction du temps d’immersion dans l’huile d’olive.....	62
<b>Fig. 6-10:</b> Evolution de l’élément calcium à la surface du PVC traité sous la CN3 en fonction du temps d’immersion dans l’huile d’olive .....	62
<b>Fig. 6-11:</b> Evolution de l’élément zinc à la surface du PVC en fonction du temps d’immersion dans l’huile d’olive .....	63
<b>Fig. 6-12:</b> Evolution de l’élément chlore à la surface du PVC traité sous la CN3 en fonction du temps d’immersion dans l’huile d’olive.....	63
<b>Fig. 6-13:</b> Teneur en zinc des pastilles de PVC traitées sous différentes puissance (CN1 et CN4) .....	64
<b>Fig. 6-14:</b> Teneur en zinc des pastilles de PVC traitées sous différentes pression (CN4, CN5 et CN6) .....	65

<b>Fig. 6-15:</b> Teneur en zinc des pastilles de PVC traitées pendant différents temps (CN8, CN3, CN7)..	65
<b>Fig. 6-16:</b> Spectre infrarouge d'un échantillon de PVC traité sous la CN8 et ayant été en contact avec huile d'olive pendant 9 jours.....	67
<b>Fig 6-17:</b> Spectre infrarouge du PVC avec Phtalates .....	67
<b>Fig. 6-18:</b> Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive pour les groupements : (a) C=O ; (b) C-O ; (c) COO- et (d) COOH.....	68
<b>Fig. 6-19:</b> Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive pour les groupements : (a) C=O ; (b) C-O ; (c) COO- et (d) COOH.....	69
<b>Fig. 6-20:</b> Spectre de PVC et d'un échantillon traité sous la CN4 et immergé dans l'huile pendant 2 jours .....	70
<b>Fig. 6-21:</b> Spectre de l'acide oléique et d'un échantillon traité sous la CN4 et immergé dans l'huile pendant 2 jours .....	70
<b>Fig. 6-22:</b> Spectre Raman de l'huile d'olive et d'un échantillon traité sous la CN4 et immergé dans l'huile pendant 2 jours .....	71
<b>Fig. 6-23:</b> Spectres des pastilles de PVC traitées sous différentes conditions .....	71
<b>Fig. 6-24:</b> Evolution des bandes des liaisons C=O, O-H et du cycle aromatique en fonction du temps d'immersion dans l'huile d'olive .....	73
<b>Fig. 6-25:</b> Rapports des surfaces pour différents temps de traitement des groupements : (a) O-H ; (b) Cycle aromatique et (c) C=O .....	74
<b>Fig. 6-26:</b> Rapports des surfaces pour différentes pressions des groupements : (a) O-H ; (b) Cycle aromatique et (c) C=O.....	75

### Introduction Générale

L'emballage existait déjà il y a plusieurs centaines d'années, son rôle principal étant alors de contenir et de transporter des produits sans risque.

Avec les développements scientifiques et les avancées technologiques récentes, notamment en matière de conservation des aliments, l'industrie des emballages alimentaires n'a cessé de se développer pour d'une part, suivre ces développements, et d'autre part, répondre aux exigences croissantes du consommateur. Des adjuvants technologiques sont ajoutés aux polymères de base pour améliorer ou ajuster leurs propriétés (qualité, stabilité, souplesse, teinte...) [1].

Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques améliorés et les aliments. En effet, Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au plastique peuvent se transférer dans l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique ou toxicologique [2].

Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules), mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé. La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration des composés du plastique. Et par conséquent peut induire des conséquences non négligeables sur la santé humaine, d'où la nécessité de trouver une solution à ce problème [2].

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude portant sur l'efficacité d'un traitement surfacique de la matrice polymérique par plasma d'argon.

L'ensemble des modifications de la surface d'un polymère exposé à ce type de plasma consiste en la rupture des liaisons covalentes et la formation de nouveaux groupements fonctionnels (couche de réticulation).

Le traitement par plasma dépend de quatre paramètres importants :

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

Le présent travail, consiste à étudier l'influence de chaque paramètre en balayant la puissance, la durée de traitement, la pression et en fixant la distance dans le but d'optimiser ces paramètres et de réduire la migration des additifs contenus dans les pastilles de PVC vers l'huile d'olive brute.

Des essais de migration sont effectués avec agitation continue à 40°C dans un milieu simulateur.

## Introduction Générale

---

Le suivi des interactions PVC/huile d'olive se fait par des techniques d'analyses physico-chimiques : caractérisation de la morphologie de la surface des pastilles réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et enfin la spectroscopie RAMAN

Notre mémoire est organisé en deux parties :

- La première partie portant sur l'étude bibliographique, est constituée de quatre chapitres dont le premier introduit des généralités sur les emballages alimentaires en plastique et le PVC ainsi que les corps gras. Le second traite les différentes interactions existantes entre l'emballage et l'aliment et leurs conséquences. Le troisième comporte des généralités sur les plasmas. Et enfin, le quatrième décrit les différentes techniques d'analyses utilisées.
- La deuxième partie est consacrée à la description de la méthodologie expérimentale, le matériel et produits utilisés ainsi que la présentation des résultats avec leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives qui se dégagent de ce travail sont données.

# Partie 1

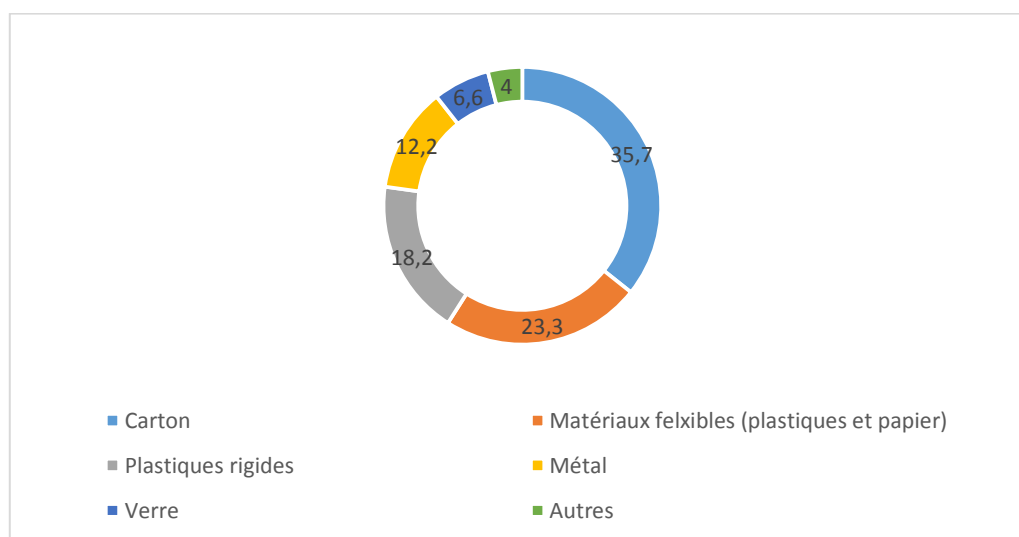
**Chapitre 1 :**  
**Généralités sur les emballages alimentaires en plastique, le PVC et les**  
**corps gras**

### 1.1 Les emballages alimentaires en plastique

#### 1.1.1 Introduction

L'emballage des aliments existait depuis la nuit des temps, mais ce n'est qu'au milieu du XIXe siècle que ce secteur a connu une révolution industrielle [3]. Aujourd'hui, une quantité énorme de matières premières est utilisée pour produire des matériaux d'emballage, dont 2/3 sont destinés au secteur alimentaire [4]. Le nouveau mode de vie et le changement des habitudes de préparation et de consommation des aliments font que cette quantité est en augmentation constante.

Les matériaux d'emballages les plus courants comprennent les métaux, le verre, le papier et les plastiques. Actuellement, ces deux derniers représentent les secteurs les plus importants dans le marché à cause de leur légèreté et de leur caractère malléable (fig. 1-1) [5].



**Fig. 1-1 :** Marché mondial de l'emballage par matériau en % en 2016 [5]

#### 1.1.2 Définition

L'Institut international de l'emballage définit l'emballage comme l'emballage de produits : un sac, une boîte, une tasse, un plateau, une canette, un tube, une bouteille ou un autre récipient qui exécute une ou plusieurs fonctions (confinement, protection, préservation, communication...) [6].

Les autres définitions des emballages incluent un système coordonné de préparation des marchandises (le transport, la distribution, le stockage, la vente et l'utilisation finale), pour assurer une livraison au consommateur final en bon état et à un coût optimal [6].

Les emballages sont classés comme primaires, secondaires et tertiaires. Un conteneur principal est la bouteille, la canette, la boîte de boisson, etc. contenant des aliments. Il s'agit d'une surface en contact direct avec les aliments et doit donc être approuvée en vérifiant la migration éventuelle des matériaux d'emballage vers les aliments [7].



Plusieurs conteneurs primaires sont maintenus ensemble dans des conteneurs secondaires, tels que des boîtes en carton ondulé et ne sont pas en contact direct avec les aliments. À leur tour, plusieurs conteneurs secondaires sont regroupés dans des conteneurs tertiaires tels que les boîtes en carton ondulé ou les suremballages qui préparent le produit alimentaire pour la distribution ou la palettisation. Cela offre une protection supplémentaire des aliments pendant le stockage et la distribution, où des erreurs, telles que la chute, le bosselage ou l'écrasement des cartons qui peuvent se produire. Les conteneurs tertiaires protègent les conteneurs individuels des ondes de choc [7].

### **1.1.3 Fonctions des emballages**

Les fonctions d'emballage sont nombreuses et visent notamment à protéger les aliments crus ou transformés contre la détérioration et la contamination par toute une série de risques externes. L'emballage sert de barrière pour contrôler les niveaux potentiellement dommageables de lumière, d'oxygène et d'eau. Il facilite l'utilisation, offre un stockage adéquat, transmet des informations et prévient une éventuelle altération de l'aliment [7].

### **1.1.4 Composition des plastiques**

Les plastiques ou résines à mouler sont composées de différents produits : La matière de base (le polymère), les plastifiants, les stabilisants, les charges, les colorants, etc. Les proportions de ses additifs varient d'un plastique à un autre.

### **1.1.5 Les polymères**

Un polymère est un matériau composé de chaînes moléculaires très longues, elles-mêmes formées d'une succession de petites unités appelées monomères dont le nombre est défini comme le degré de polymérisation du polymère. La réaction permettant de produire des polymères est la polymérisation.

#### **1.1.5.1 Classification**

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées en fonction de leurs structures : [8]

- **Les thermoplastiques :**

Ils sont composés de chaînes linéaires ou avec ramifications. Lorsqu'ils sont chauffés, ils deviennent malléables, ce qui leur confère la propriété de recyclabilité.

- **Les thermodurcissables :**

Ils sont composés de chaînes ramifiées qui forment un réseau tridimensionnel. Ils sont insolubles et pas recyclables. Sous l'effet de la chaleur, les liaisons se figent, le polymère devient plus rigide, et ne peut plus être reformé. A titre d'exemple : le polyester (utilisé pour la fabrication des gobelets).

- **Les élastomères :**

Ils sont composés de chaînes linéaires caractérisées par des liaisons faibles et reconnus par leur grande déformabilité qui est une caractéristique du caoutchouc naturel. Leur élasticité est le résultat d'une réaction de vulcanisation qui consiste à cuire le polymère avec des agents chimiques (souvent le soufre), conférant ainsi au matériau une structure tridimensionnelle.

**1.1.5.1.1 Polymérisation**

On distingue habituellement deux techniques de synthèse des polymères [9] :

- **Polymérisation par étapes :**

Appelée aussi polycondensation, c'est le résultat des réactions successives entre les fonctions antagonistes (actives) portées par les molécules plurivalentes (valence  $\geq 2$ ). Elle se produit par un simple chauffage ou en présence d'un catalyseur. Pour les polycondensations, il y a élimination d'une petite molécule comme l'eau ou alcool à chaque étape. Au départ, la réaction se fait entre les molécules du monomère puis entre les oligomères formés.



P : monomère.

$P_M$  : polymère de degré de polymérisation M.

$P_N$  : polymère de degré de polymérisation N.

$P_{M+N}$  : polymère de degré de polymérisation M+N.

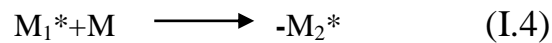
- **Polymérisation en chaîne :**

Il s'agit d'une addition d'une molécule M à un centre actif (radical, cation, anion) porté par la chaîne macromoléculaire en cours de croissance, elle se réalise en 3 étapes :

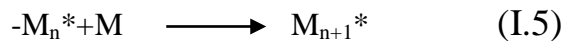
- **Amorçage :** C'est la réaction de transformation de la molécule monomère M en centre actif libre  $M_1^*$  :



- **Propagation ou croissance :** C'est une répétition d'addition successive de molécules monomères au centre actif ainsi formé :



.....

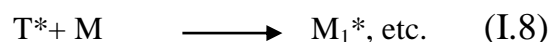
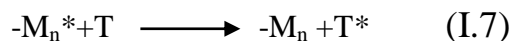


- **Terminaison :** Cette étape conduit soit à :

- La disparition du centre actif :



- Son transfert sur une autre molécule du milieu T qui a son tour va générer une nouvelle chaîne :



### **1.1.5.2 Les additifs**

Dans de nombreux cas, la matière brute ne pourrait être exploitée sans l'adjonction de certains constituants dont le rôle consiste soit à conférer des caractéristiques particulières aux produits finis, soit à permettre la transformation de la matière plastique, soit encore à en abaisser le prix de revient. Tous ces produits constituent une gamme variée de composés chimiques. Suivant leur nature, ils ont une action chimique, physique ou physico-chimique au sein du polymère [10].

- **Les plastifiants :**

Le plastifiant est défini dans la norme ISO 472 (1988) comme suit : substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité [10].

- **Les charges :**

Les charges sont des substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques ajoutées aux polymères ou mélanges de polymères permettant de modifier les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques. Ces propriétés conférées aux polymères dépendent de la nature et de la forme de la charge utilisée (poudres, fibres, plaquettaires, petites billes...) ainsi que de la quantité ajoutée [10].

- **Pigments et colorants :**

Les pigments et colorants sont ajoutés en quantité relativement faible, 0,1 à 5 % au maximum. Ils sont très nocifs. Les matières colorantes peuvent être classées en deux catégories : les colorants solubles qui se dissolvent dans le polymère en lui conservant sa transparence, et les pigments insolubles qui colorent et opacifient la matière plastique [10].

- **Les solvants :**

Les solvants sont principalement utilisés pour la mise en solution des polymères dans la préparation de peintures et vernis, de colles à base de polymères ou mélanges de polymères synthétiques, dans le revêtement ainsi que pour le nettoyage de machines et outils divers [10].

- **Les stabilisants et anti-oxydants :**

Ils sont employés dans le but de ralentir, retarder ou inhiber les processus responsables de la dégradation des matières plastiques sous l'action de la chaleur, de la lumière, des agents oxydants, de l'eau etc [10].

- **Ignifugeants ou retardateurs de combustion :**

Ils permettent d'améliorer le comportement des polymères au feu. Ces produits rendent plus difficile l'inflammation de la matière, diminuent la vitesse de propagation de la flamme et peuvent dans le meilleur des cas, provoquer l'arrêt spontané de la combustion. Cependant, la présence de l'ignifugeant n'empêche pas toujours la combustion franche, ni surtout la pyrolyse, c'est-à-dire la combustion sans flamme des matériaux ignifugés [10].

- **Lubrifiants :**

L'addition de lubrifiants à usage externe a pour but d'éviter que le polymère ou le mélange de polymères n'adhère au métal des outillages, elle facilite donc la mise en œuvre et le démoulage. Les principaux lubrifiants sont des stéarates métalliques, des stéaramides, des esters d'acides gras, des cires d'hydrocarbures et des acides gras [10].

### 1.2 Le polychlorure de vinyle (PVC)

Les plastiques jouent un rôle important dans la vie moderne, parmi ces plastiques, le PVC occupe la deuxième plus grande part du marché des matériaux polymères en raison de son faible coût de production et de ses propriétés polyvalentes [11].

Généralement, les matériaux en PVC sont mélangés à des plastifiants pour améliorer leurs propriétés (la flexibilité, la transparence et la durabilité) et permet leur utilisation dans une variété de produits tels que : les tubes de transfusion, des matériaux d'emballage, des jouets. etc. La quantité de plastifiant ajoutée est en fonction des propriétés requises, dans certains cas, sa teneur peut même atteindre 70% en poids [11].

Les phtalates représentent les plastifiants les plus utilisés en raison de leur faible coût. Cependant, en tant que plastifiants dans le PVC, les molécules de phtalates ne se lient pas de manière covalente, ce qui induit leur libération dans l'environnement et par conséquent, le vieillissement et la décomposition du PVC ainsi que l'exposition humaine aux phtalates lixiviés [11].

#### 1.2.1 Production du PVC

Le PVC se compose de trois éléments primaires : chlore, carbone et hydrogène. Le chlore est dérivé d'un procédé de production de chlore et de soude caustique, le carbone et l'hydrogène sont dérivés de l'éthylène par l'intermédiaire soit du pétrole, soit du gaz naturel par un processus de craquage (fig1-2) [12].

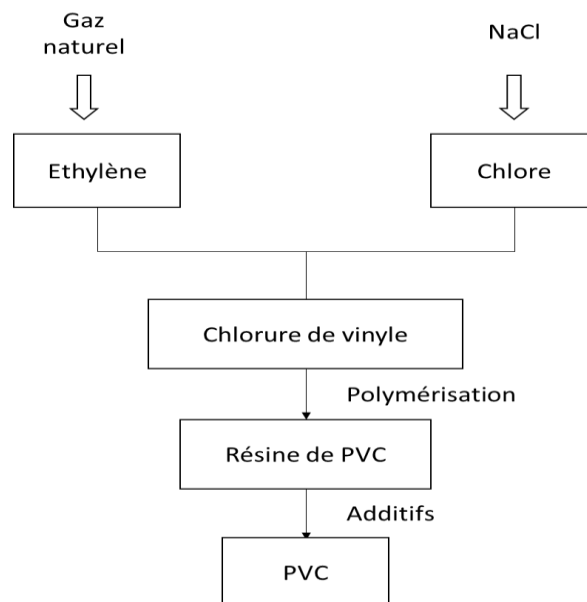


Fig. 1-2: Processus de production du PVC

Dans le procédé de production du chlore et de la soude caustique, le sel est combiné à l'eau pour former une solution saline. Cette saumure ( $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ) passe à travers un courant électrique, les atomes de chlore sont attirés vers la cathode et les atomes de sodium sont attirés vers l'anode. Ce procédé d'électrolyse produit du chlore gazeux, de l'hydrogène et de la soude caustique [12].

L'éthylène provient du craquage du pétrole ou du gaz naturel. Au cours de ce processus, la matière première passe à travers un lit de catalyseur à haute température et pression pour produire de l'éthylène et d'autres coproduits tels que le propylène et le butadiène. L'éthylène est ensuite traité pour le séparer des coproduits [12].

L'éthylène et le chlore sont d'abord combinés pour produire le monomère qui à son tour sera polymérisé par un des quatre procédés suivants : en suspension, en émulsion, en masse ou en micro-suspension [12].

### **1.2.2 Polymérisation**

C'est la réaction de formation de polymère à partir d'additions successives des molécules monomères, elle est effectuée à 35-75°C. C'est une réaction exothermique [12].

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du PVC :

#### **1.2.2.1 Polymérisation en suspension**

Le monomère est dispersé sous la forme de fines gouttelettes dans une solution aqueuse, la réaction est activée par des amorceurs de polymérisation (des peroxydes) solubles dans le monomère. Le PVC est produit sous forme de perles et est séparé par centrifugation, décantation, lavage et séchage [13].

#### **1.2.2.2 Polymérisation en émulsion**

Le chlorure de vinyle monomère est maintenu en émulsion stable dans l'eau grâce à des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Après séchage de l'émulsion, on obtient des grains de PVC de 15 à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre [13].

#### **1.2.2.3 Polymérisation en masse**

Cette méthode se fait en absence totale d'eau et d'agent dispersant. Un initiateur organo-soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé sous forme de grain de 120 à 150  $\mu\text{m}$  [14].

#### **1.2.2.4 Polymérisation en microsuspension**

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organo-soluble, préparée à froid par un moyen mécanique puissant, est polymérisée à chaud sous agitation lente. On obtient des particules de taille de 0,2 à 4  $\mu\text{m}$  qui subissent un traitement et un séchage semblables à ceux du procédé de polymérisation en émulsion [14].

### 1.2.3 Propriétés du PVC

#### 1.2.3.1 Propriétés physiques

- La masse volumique du PVC est de 1,38 g/cm<sup>3</sup>.
- L'indice de viscosité est une grandeur qui varie comme la masse moléculaire moyenne du polymère. Il est calculé à partir de la mesure de la viscosité (à 25 °C) en solution (0,5% de PVC) dans la cyclohexanone [13].

#### 1.2.3.2 Propriétés chimiques

- Le PVC non plastifié résiste bien (jusqu'à 60°C) aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones.
- Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Il peut poser des problèmes de migration de plastifiant [13].

#### 1.2.3.3 Propriétés thermiques

- Le PVC (amorphe) a une température de transition vitreuse comprise entre 75 et 80°C, c'est dire qu'à température ambiante, il est rigide et qu'au-dessus de 90° C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation).
- Tenue au feu : le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto-extinguible. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement [13].

### 1.2.4 Application du PVC

- Bâtiment.
- Santé.
- Emballage.
- Electricité, électronique.
- Transports.
- Valorisation du PVC en fin de vie [14].

### 1.2.5 Risques liée au PVC

- **Toxicité du PVC et de son monomère :**

Les polymères purs sont inertes, peu solubles, non volatiles et non toxiques à cause de leur poids élevé. Cependant, les monomères à l'état gazeux et à température ambiante sont généralement des substances toxiques car ils sont solubles dans l'eau, l'éthanol et les matières grasses. Des études ont montré que les personnes ayant été en contact régulier avec le monomère sur une période de 20 à 30 ans ont développé un cancer [15].

- **Toxicité des additifs :**

Certains additifs à base de plomb ou de cadmium et les phtalates, s'avèrent être très toxiques, voire cancérigènes. Chaque type d'additif a sa propre action sur le corps humain, mais leurs effets nocifs portent essentiellement sur la fertilité, le développement du fœtus et du nouveau-né. Ces phtalates sont également suspectés d'être des perturbateurs endocriniens [16]. Les plastifiants sont généralement des esters phtaliques, phosphoriques et glycoliques ainsi que des dérivés aromatiques chlorés. A titre d'exemple, le DBP(DibutylPhtalate) présente un risque

en cas de contact répété avec la peau dans des situations où des produits contenant du DBP sont utilisés et où du DBP est présent sous forme d'aérosol [17].

Les pigments et colorants sont ajoutés en quantité relativement faible, 0,1 à 5 % au maximum. Beaucoup sont nocifs. Les chromates, les bichromates et en particulier le chromate de zinc, sont allergisants et irritants pour la peau, les yeux et les voies respiratoires [10].

Parmi tous les produits chimiques que l'on peut rencontrer dans l'industrie des matières plastiques, les solvants sont, les produits les plus dangereux, par leur quantité, leur volatilité, leur action sur l'organisme (inhalation et contact cutané) et les risques d'inflammation et d'explosion des vapeurs qu'ils peuvent émettre parfois dès la température ambiante. Les risques qu'ils présentent concernent leur manipulation comme véhicule ou support des polymères ou comme produit de nettoyage, mais ne se retrouvent pas dans le produit fini [10].

### **1.2.6 PVC et environnement**

A chacune des étapes de son cycle de vie, les nombreux dangers du PVC se rapportent toujours aux deux mêmes causes, spécifiques au PVC : il est fabriqué à base de chlore et de grandes quantités d'additifs sont nécessaires pour qu'il soit fonctionnel. Tous les précurseurs du PVC (chlore, dichloroéthane, chlorure de vinyle monomère) sont fortement toxiques et leur production génère des déchets et des émissions toxiques. La combustion du PVC, qu'il s'agisse d'incendies accidentels ou de l'incinération des déchets, entraîne la formation de dioxines, la substance chimique synthétique la plus nocive pour l'être humain qui soit connue. De plus, l'incinération du 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. Enfin, le chlore rend le recyclage du PVC incompatible avec celui des autres plastiques [18].

## **1.3 Les corps gras**

### **1.3.1 Définition**

Les corps gras sont des aliments dont le pourcentage en lipides est très élevé. Ils comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animales, les beurres et les margarines.

La distinction entre huile et graisse repose sur le point de fusion. Les huiles sont fluides à la température de 15°C tandis que les graisses sont solides ou ramollies à la même température [19].

### **1.3.2 Définition de l'huile d'olive**

L'huile d'olive est l'huile obtenue à partir du fruit de l'olivier à l'exclusion des huiles obtenues par extraction avec des solvants, par des procédures de réestérification, ou par n'importe quel mélange avec d'autres types d'huiles [20].

### **1.3.3 Composition de l'huile d'olive**

A l'égal de toutes les huiles végétales, l'huile d'olive contient un grand nombre de composés structurellement hétérogènes dont les principaux sont les triacylglycérols, les acides gras libres en faible quantité, les mono et diacylglycerols. Outre sa richesse en lipides, l'huile d'olive contient près de 250 composés mineurs qui lui confèrent ses qualités organoleptiques et

nutritionnelles. Par ailleurs, les composés mineurs ont des effets notables sur la stabilité de l'huile au cours de son stockage [21].

### **1.3.4 Classification**

- **Huiles d'olive vierges** : huiles obtenues à partir du fruit de l'olivier, uniquement par des procédés mécaniques ou d'autres procédés physiques dans des conditions, thermiques notamment, qui n'entraînent pas l'altération de l'huile, et n'ayant subi aucun traitement autre que le lavage, la décantation, la centrifugation et la filtration [22].
- **Huile d'olive raffinée** : huile d'olive obtenue par le raffinage d'huiles d'olive vierges [22].
- **Huile d'olive** : huile constituée par un couplage d'huiles d'olive raffinées et d'huiles d'olive vierges propres à la consommation en l'état [22].
- **Huiles de grignons d'olive** : Cette huile est obtenue par traitement aux solvants ou d'autres procédés physiques des grignons d'olive, à l'exclusion des huiles obtenues par des procédés de ré-estérification et de tout mélange avec des huiles d'autre nature [22].

### **1.3.5 Caractéristiques physicochimiques de l'huile d'olive**

- Densité relative 0,910 – 0,916 (20°C/eau à 20°C).
- Indice de réfraction 1,467 - 470.
- Indice de saponification : c'est la quantité de KOH exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1g d'huile, il est de 184 – 196.
- Indice d'iode : c'est le nombre de grammes d'iode fixé sur les doubles liaisons de 100g de matière grasse, il permet de déterminer le degré d'insaturation d'un acide gras, sa valeur est de 75 – 94.
- Acidité libre : c'est le pourcentage d'acide oléique libre dans 100g d'huile. Cette analyse permet la classification initiale de l'huile, elle est de 0,3 à 1 %.
- Indice de peroxyde : c'est le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif contenu dans un kilogramme d'huile, il est compris entre 15 et 20.
- Absorbance dans l'ultraviolet : 2,50 - 2,60 (à 232 nm) [10, 23].

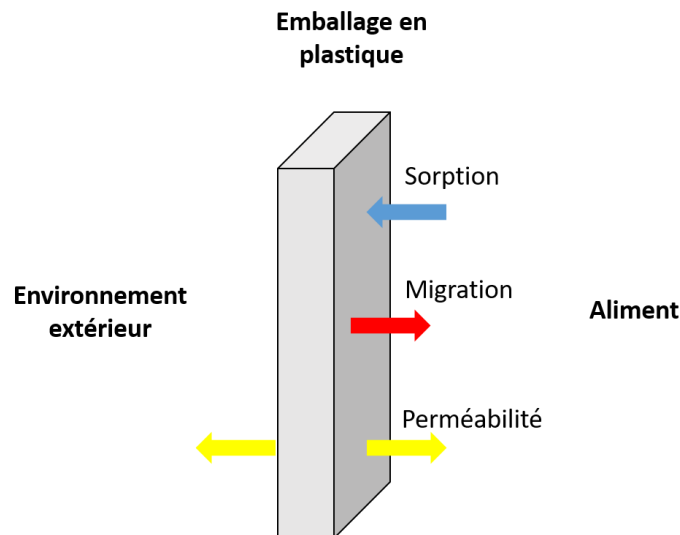


**Chapitre 2 :**  
**Les interactions contenu-contenant**

## 2.1 Introduction

Les interactions entre un aliment et son emballage peuvent être décrites par trois phénomènes (fig. 2-1) [24 - 26]

- La perméabilité : entre l'aliment et le milieu extérieur ;
- La sorption : de l'aliment vers l'emballage ;
- La migration : de l'emballage vers l'aliment.



**Fig. 2-1 :** Phénomènes de transfert de matière entre un aliment et son emballage

Dans les trois cas, le transfert de matière ayant lieu est le résultat de la présence d'un gradient de concentration des constituants du système aliment/emballage [27].

## 2.2 La perméabilité

La perméabilité implique un mouvement des composants volatils et aromatiques, des gaz, de l'humidité et d'autres substances de faible poids moléculaire de l'environnement extérieur vers les aliments à travers le matériau d'emballage ou inversement. En général, elle comprend trois étapes [24] :

- L'adsorption du perméat à la surface du polymère ;
- La diffusion à travers le polymère ;
- Et la désorption du perméat de la surface du polymère.

Il peut y avoir soit perte d'arôme de la part de l'aliment, soit contamination de l'aliment par des substances provenant de l'environnement (gaz, odeurs) ou de la paroi externe de l'emballage (comme les encres situées à la surface de l'emballage) ce qui peut avoir des effets négatifs sur le plan toxicologique et organoleptique [28].

## 2.3 La sorption

Le terme sorption décrit tout un processus de diffusion et de pénétration des constituants de l'aliment dans la matrice polymérique. Ce processus inclut l'adsorption des composants de l'aliment sur la paroi de l'emballage, l'absorption de ces molécules par le polymère, et enfin leur diffusion et dispersion dans tout le volume [25].

Ce phénomène a un effet négatif sur la qualité organoleptique de l'aliment, mais peut aussi altérer ou modifier la structure du polymère [26].

## 2.4 La migration

Parmi les phénomènes de transfert de matières entre un aliment et son emballage, la migration est le phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine [29]. En effet, elle implique la diffusion des constituants de l'emballage vers l'aliment [24 - 26].

On peut résumer en trois grandes « étapes » tout le processus de migration [30] :

- Les substances chimiques migrantes se déplacent du cœur du matériau d'emballage vers sa surface.
- Se produit ensuite un transfert des molécules du matériau d'emballage vers l'aliment emballé.
- Il y a enfin une dispersion ou une répartition sur l'ensemble de l'aliment.

### 2.4.1 Les migrants potentiels

Toute substance présente dans l'emballage peut migrer vers l'aliment. Cependant, seuls ceux ayant une masse molaire inférieure à 1000g/mol sont considérés par le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH). Ceci est dû au fait que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par l'organisme [30].

Les principales sources de migrants potentiels sont [30] :

- Réactifs et produits de polymérisation (polymères résiduels, oligomères, catalyseurs, amorceurs et sous-produits issus de la réaction de polymérisation) ;
- Additifs des polymères (plastifiants, stabilisants...) ;
- Migrants potentiels à caractère non-prévisibles (produits de dégradation du polymère et de ses additifs, produits issus d'une pollution accidentelle...).

### 2.4.2 Les facteurs influençant la migration

#### 2.4.2.1 La nature du matériau d'emballage

Les additifs utilisés pour l'élaboration d'une matière plastique sont choisis selon des critères de solubilité vis-à-vis du polymère [25]. Certains de ces additifs ont plus ou moins d'affinité pour certains milieux [31]. Prenons l'exemple du PVC rigide, on lui ajoute souvent des phtalates pour améliorer sa souplesse. Mais, plus leur concentration augmente, plus la migration est importante [32].

### 2.4.2.2 Les conditions de contact et de conservation

La migration est d'autant plus importante que la température et la durée de contact et l'agitation sont élevées [30].

### 2.4.2.3 La nature de l'aliment

Les phénomènes de migration sont régis par l'affinité du migrant envers l'aliment emballé. Et comme la plupart des additifs sont lipophiles, la migration est plus importante dans des milieux gras [30].

## 2.5 Conséquences des interactions contenu-contenants

Les phénomènes de transfert de matière entre un aliment et son emballage peuvent avoir des conséquences négatives sur le produit emballé, ainsi que sur son emballage. En effet, la pénétration de molécules étrangères dans l'aliment peut modifier les propriétés organoleptiques et/ou toxicologiques de ce dernier. De plus, la sorption des molécules de l'aliment dans l'emballage peut entraîner le gonflement du polymère, et donc l'altération de ses propriétés physiques. La migration des adjuvants peut aussi entraîner la perte des propriétés physiques ou chimiques qu'ils étaient censés apporter au polymère [31].

## 2.6 Réglementation Européenne

Dans les années 1970, le caractère cancérigène du chlorure de vinyle (CVM) a été mis en évidence chez des travailleurs fortement exposés par voie respiratoire dans l'industrie du PVC [33]. Les emballages en PVC contenaient toujours des traces de CVM qui risquent de migrer vers l'aliment. D'où la nécessité de mettre au point une réglementation qui protège la santé des consommateurs, respecte et conserve les caractères de l'aliment [34].

Pour atteindre ses objectifs, il faut [34] :

- Etablir des listes positives qui spécifient les produits dont l'usage est autorisé, et interdire tout ce qui n'est pas formellement autorisé ;
- Choisir les critères de pureté ;
- Vérifier la compatibilité contenant-contenu et les limites de migration.

### 2.6.1 Limites de migration

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens :

- **La migration globale :**

Elle évalue la quantité totale des constituants d'un emballage qui migrent vers l'aliment, on parle alors de migrat [26]. Actuellement, la limite réglementaire est de 60 mg/kg ou 10mg/dm<sup>2</sup> [33].

- **La migration spécifique :**

La réglementation européenne a fixé une limite de migration spécifique (LMS) concernant les migrants de façon individuelle et basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg/kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 kg ingère quotidiennement 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm<sup>2</sup> de surface, soit [25] :

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{mg/dm}^2$$

- **Concentration maximale dans le matériau (QM) :**

Elle est fixée à partir du seuil de non préoccupation (environ 1 ppb) dans l'aliment pour des substances inconnues et à partir de leur LMS pour les autres. Ce seuil de non préoccupation est la concentration en dessous de laquelle la substance ne présente qu'un risque négligeable. Les propriétés de diffusion et les rapports de volumes matériau/aliment permettent de déterminer cette concentration maximale dans le matériau [33].

- **Concentration maximale par unité de surface (QMA) :**

Cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 ppb dans l'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm<sup>2</sup> de matériau [33].

## 2.6.2 Tests de migration

La détection dans les aliments de composés issus des emballages alimentaires est difficile à mettre en œuvre dans la mesure où ces composés sont souvent inconnus, présents à l'état de traces et des caractéristiques physico-chimiques très variées. Le développement de méthodes analytiques rapides fiables est nécessaire pour mettre en œuvre des contrôles efficaces [34].

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 85/572 puis 97/48/CEE précise les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être effectués. Pour cela, des liquides simulant les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions de tests (temps de contact et températures) sont normalisées [33].

### 2.6.2.1 Les milieux simulateurs

Les liquides simulateurs d'aliments, définis par la réglementation Européenne sont les suivants [34] :

- L'eau distillée pour le contact avec les denrées aqueuses.
- L'acide acétique à 3% masse/volume pour le contact avec les denrées acides.
- L'alcool éthylique à 10% volume/volume pour le contact avec les denrées alcoolisées.
- L'huile d'olive, l'huile de tournesol et le triglycéride synthétique pour le contact avec les denrées grasses.

### 2.6.2.2 Les conditions de contact

Selon les conditions d'utilisation d'un emballage, la température et la durée du test de migration à prendre en compte sont définies dans le Tableau 2-1 et le Tableau 2-2 [33] :

**Tableau 2-1:** Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE)

Temps de contact réel	Durée de l'essai
$t \leq 0,5 \text{ h}$	0.5 h
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 j

**Tableau 2-2:** Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE)

Température réelle de contact	Température du test
$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	5 °C
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20 °C
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40 °C
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70 °C
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100 °C
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	121 °C
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	130 °C
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	150 °C
$T > 150^{\circ}\text{C}$	175 °C

Les conditions les plus couramment utilisées sont celles d'un emballage utilisé à température ambiante pendant plusieurs jours, semaines ou mois. Par exemple, pour du soda conservé à l'ambiante, la migration est évaluée à 40°C sur une durée de 10 jours dans l'acide acétique [33].

## 2.7 Réglementation Algérienne

La réglementation algérienne en matière d'emballages alimentaire n'est pas très riche. Le principal décret est le Décret exécutif n° 16-299 du 23 Safar 1438 correspondant au 23 novembre 2016 fixant les conditions et les modalités d'utilisation des objets et des matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires, ainsi que les produits de nettoyage de ces matériaux. Les principaux articles sont les suivants [35] :

Article 5 : Dans les conditions normales d'utilisation ou dans des conditions raisonnablement prévisibles, les objets et matériaux mis sur le marché doivent être sûrs et présenter la sécurité qui en est légitimement attendue et ne pas porter atteinte à la santé, à la sécurité et aux intérêts du consommateur.

Article 7 : Les objets et matériaux doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques afin que, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible :

- De présenter un danger ou un risque pour la santé du consommateur ;
- D'entraîner une modification inacceptable de leur composition ;
- D'entraîner une altération de leurs caractéristiques organoleptiques.

Article 12 : Les fabricants et les importateurs des objets et matériaux sont tenus de fournir un certificat de conformité délivré par un organisme accrédité, attestant leur conformité aux exigences prévues par le présent décret.

Article 13 : Ne peuvent être mis sur le marché que les objets et matériaux visés à l'article 4 (ci-dessus), comportant sur leur étiquetage, leurs factures de vente ainsi que sur leurs documents d'accompagnement, la mention "pour contact alimentaire".

**Chapitre 3 :**  
**Généralité sur les plasmas**



### 3.1 Définition

Après les états les plus familiers : solide, liquide et gaz, le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière. C'est un gaz ionisé contenant des molécules/atomes, des particules libres chargées et des électrons, mais l'ensemble est électriquement neutre. Le terme plasma a été introduit pour la première fois par Irving Langmuir (1928) car le composant, le gaz ionisé fortement en interaction lui rappelait le plasma sanguin [36, 37].

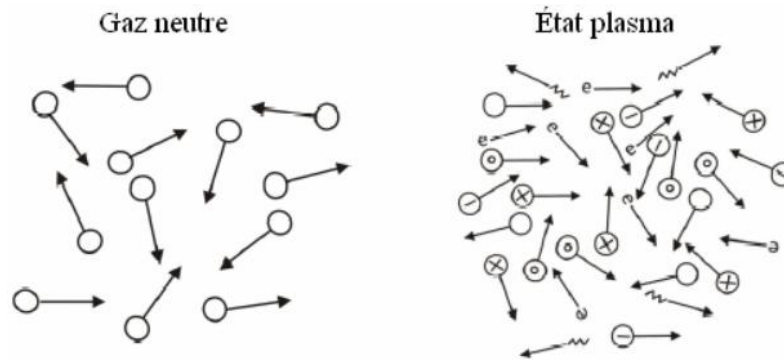


Fig. 3-1: Différence entre un gaz neutre et un plasma [38]

Le plasma occupe la majorité de l'univers (99%) : la couronne solaire, le vent solaire, et l'ionosphère terrestre sont tous des plasmas. Le phénomène plasmatique naturel le plus connu dans le monde est l'éclair. Il peut également être produit dans le laboratoire par excitation du milieu gazeux en appliquant une énergie (thermique, électrique...) [36, 37].

De par leur mobilité élevée vis-à-vis des ions et des espèces neutres, les électrons sont les vecteurs de l'énergie et emmagasinent l'énergie cinétique lorsqu'ils sont soumis à un champ électromagnétique. Ils subissent alors des collisions avec les molécules du gaz et sont à l'origine de phénomènes de dissociation, d'ionisation ou d'excitation [39].

Aujourd'hui, les applications du plasma sont largement répandues : fabrication de revêtements protecteurs, traitement médical et traitement des surfaces des polymères et des métaux [36].

### 3.2 Classification des plasmas

En général, trois caractéristiques sont considérées pour différencier les plasmas [39] :

- **La densité de ses espèces** : C'est le nombre de particules (ions, électrons, molécules) par unité de volume, exprimé en  $\text{cm}^{-3}$ .
- **Le degré d'ionisation** :  $\alpha$  est exprimé par le rapport entre la densité des espèces chargées sur la somme des espèces neutres et chargées. Dans le cas des plasmas froids,  $\alpha$  est très faible. Cependant, il est très proche de 1 pour des plasmas chauds (fortement ionisés).
- **La température électronique  $T_e$**  : C'est l'énergie cinétique des électrons exprimée en eV (électronvolt).

Ainsi, les plasmas peuvent être classés comme suit : [39- 41]

### 3.2.1 Les plasmas chauds

Ils sont fortement ionisés ( $\alpha$  est très proche de 1), leur densité électronique est très élevée ce qui favorise les collisions entre les différentes espèces et induit à une augmentation de la température ( $\gg 10^6$  K). Dans ce cas, le milieu est en équilibre thermodynamique (ETD), c'est-à-dire la température des espèces lourdes (ions et neutres) est très proche de celle des électrons.

### 3.2.2 Les plasmas thermiques

Ils sont faiblement ionisés, mais leur densité électronique est élevée, ce qui augmente le nombre de collisions entre les particules et par conséquent provoque une élévation de la température des particules lourdes qui est à son tour proche à celle des électrons (10 000K). Dans ce cas, les différentes espèces sont en ETD. Les principaux domaines d'application sont la soudure, le découpage des métaux, etc.

### 3.2.3 Les plasmas froids

Ces plasmas sont faiblement ionisés, hors équilibre thermodynamique, les collisions entre les électrons et les autres particules sont trop rare pour permettre un équilibre thermique. Dans ce cas, la température des particules lourdes (300 à 1000K) est très inférieure à celle des électrons ( $10^4$  à  $10^5$  K). On les retrouve essentiellement pour le traitement de surface des matériaux thermosensibles (emballage alimentaire) ou pour la stérilisation dans le milieu médical.

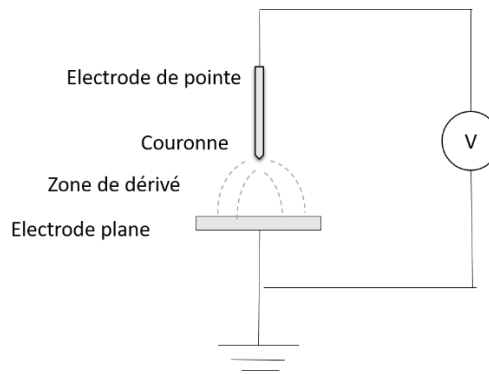
Selon leur pression, on distingue :

#### 3.2.3.1 Plasma à haute pression (pression atmosphérique)

L'application de ces plasmas ne nécessite pas l'utilisation de pompes à vide ce qui a permis leur développement dans l'industrie. Cependant, la tension de claquage ( $V_b$ ), c'est à dire la tension minimale pour allumer le plasma, est très élevée. En général, on utilise des décharges couronnes ou des décharges à barrières diélectriques :

- **Décharges couronnes :**

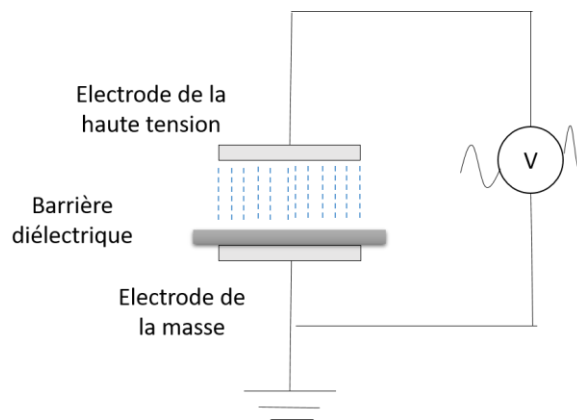
Deux électrodes sont utilisées : une électrode active (pointe ou un fil de petit diamètre) à laquelle la tension est appliquée, et une électrode passive reliée à la terre. On obtient alors une décharge couronne entre les deux électrodes (Fig. 3-2) [40].



**Fig. 3-2:** Configuration d'une décharge couronne type pointe-plan

- **Décharge à barrière diélectrique DBD :**

On utilise deux électrodes séparées entre elles par un diélectrique et un gaz plasmagène. Le diélectrique permet d'éviter le passage au régime d'arc, et accumule les décharges issues du plasma, ce qui entraîne dans le cas d'utilisation d'un courant continu une chute de potentiel, conduisant ainsi à l'extinction de la décharge. C'est la raison pour laquelle on utilise des tensions alternatives [40].



**Fig. 3-3:** Configuration d'une décharge à DBD

### 3.2.3.2 Plasmas à basse pression

La production du plasma à basse pression est réalisée dans une enceinte confinée placée sous un vide assuré par un groupe de pompage, le gaz introduit au sein du réacteur est soumis à une décharge électrique due au passage du courant dans le gaz. À basse pression, la densité du gaz est plus faible, par conséquent le libre parcours moyen sera plus grand. Cela permet aux espèces chargées d'avoir suffisamment de temps pour être accéléré par le champ électrique entre les collisions, ce qui facilite le transfert d'une plus grande énergie inélastique (ionisation) lors de la collision et donc pas d'échauffement des particules lourdes.

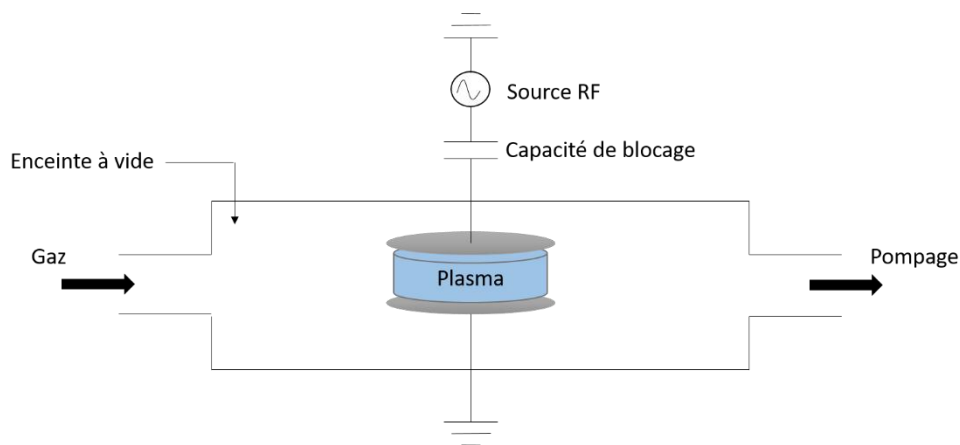
- **Les décharges à courant électrique continu :**

Un courant continu passe à travers le gaz créant ainsi un champ électrostatique. La cathode utilisée doit être conductrice pour éviter la chute de potentiel due au bombardement des ions positifs [41].

- **Les décharges à courant radiofréquences (RF) :**

Ce type de plasma est employé dans les micro et nanotechnologies. La fréquence d'excitation utilisée est typiquement 13.56MHz et ses harmoniques comprises entre 1 et 200 MHz. On distingue deux types de réacteurs :

- **Réacteur à couplage capacitif (CCP) :** Il se compose de deux électrodes planes et parallèles séparées d'une distance de quelques centimètres : la première électrode est alimentée par une tension radiofréquence et la seconde est reliée à la masse, une capacité de blocage sépare l'alimentation RF de l'électrode. Ces deux électrodes sont placées à l'intérieur d'une enceinte sous vide, dans laquelle est introduit un gaz (ou un mélange gazeux), il peut s'agir de gaz inertes comme l'argon ou bien de gaz réactifs tel que l'air.



**Fig. 3-4:** Schéma d'un réacteur à couplage capacitif

On distingue deux cas du couplage capacitif : le couplage capacitif à électrode internes dont les électrodes sont mises en contact direct avec le plasma, et le couplage capacitif à électrodes externes dont les électrodes sont séparées du plasma par un diélectrique [41, 42].

- **Réacteur à couplage inductif (ICP) :** On applique des champs électromagnétiques et non plus électrostatiques en changeant la structure d'excitation. Généralement, trois types sont souvent utilisés : ICP à bobine hélicoïdale interne, à bobine plane, ICP à bobine hélicoïdale externe, ce dernier cas est le plus classique, il se compose d'un tube isolant généralement en verre entouré par un fil métallique. L'énergie fournie aux électrodes provient d'une part du champ magnétique créé par le courant alternatif de la bobine, et d'autre part par le champ électrique dû à la différence de potentiel appliquée entre les spires de la bobine [41,42].

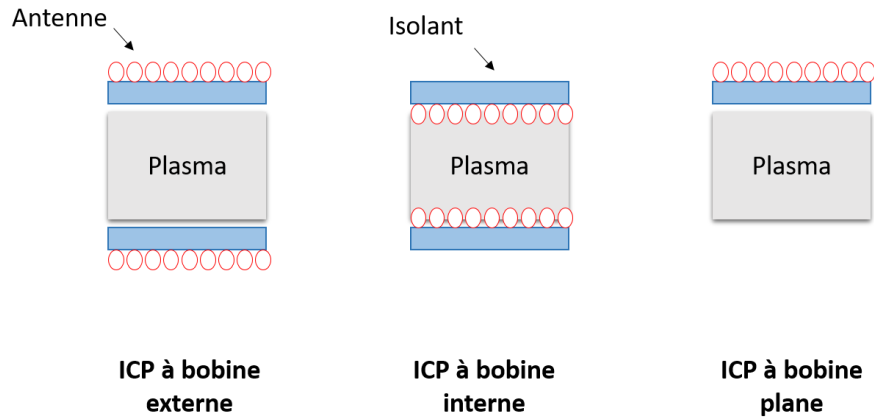


Fig. 3-5: Configuration des différents types du couplage inductif

### 3.3 Applications industrielles des plasmas froids

#### 3.3.1 La gravure

Au cours du processus, les ions sont accélérés vers le substrat par le champ électrique appliqué. Puisque l'énergie n'est pas très élevée, les ions ne peuvent pas pénétrer très profondément dans le substrat et une grande partie de leur énergie est transférée aux atomes de surface via des collisions élastiques et inélastiques avec le matériau. Certains atomes de surface vont acquérir assez d'énergie et s'échapper du substrat. Avec un temps d'exposition suffisant, la couche superficielle du matériau et toute contamination éventuelle seront éliminées. Le plus souvent, il vient en complément d'un traitement plus grossier, chimique ou mécanique [43].

Des gaz inertes tels que le néon et l'argon sont utilisés pour la gravure des surfaces des matériaux. L'argon est de loin le gaz inerte le plus couramment utilisé en raison de son coût relativement bas et de son rendement élevé [43].

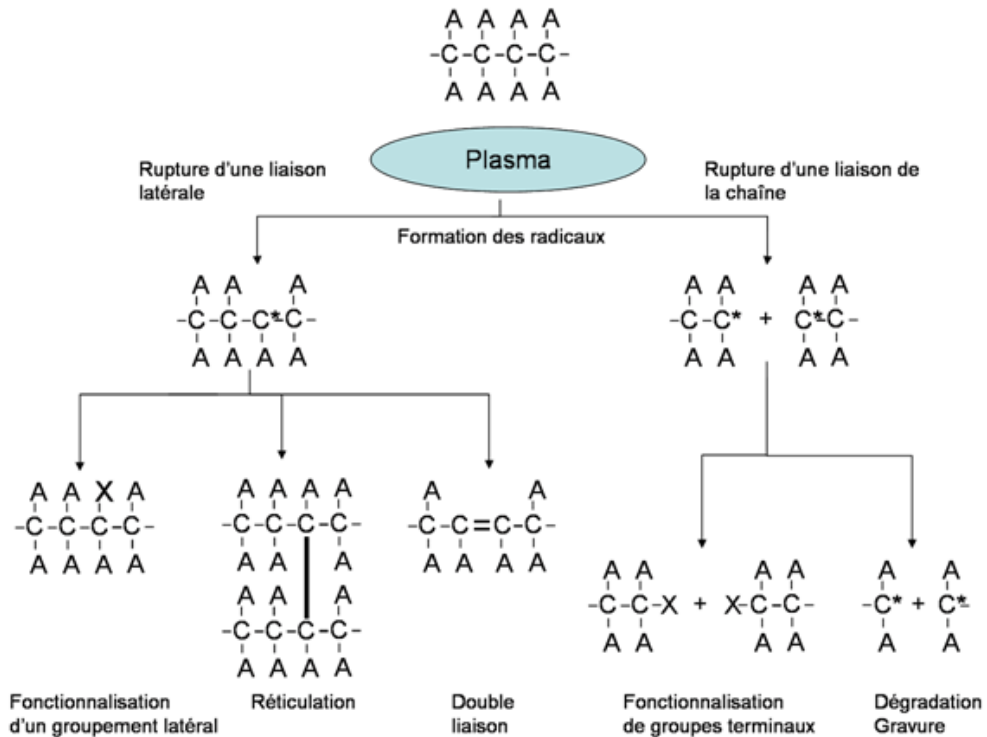
#### 3.3.2 Le dépôt

Le dépôt de couches minces de matériaux ayant des propriétés différentes de celles du matériau d'origine s'est avéré être une approche efficace pour apporter de nouvelles propriétés de surface aux matériaux (résistance à la corrosion, la résistance à l'usure) sans pour autant modifier leurs propriétés en vrac [43].

#### 3.3.3 Le traitement de surface de polymères par plasmas

Le bombardement de la surface des polymères par les espèces énergétiques créées au sein du plasma conduit à la rupture des liaisons covalentes (coupure des chaînes macromoléculaires) et à la formation de radicaux libres. Ces derniers réagissent avec les espèces actives du plasma d'où la formation de nouveaux groupements chimiques fonctionnels. L'ensemble des modifications de la surface d'un polymère exposé à ce type de plasma sont représentées par quatre effets majeurs qui se produisent simultanément, mais l'un

peut être favorisé par rapport aux autres en fonction du polymère, du gaz plasmagène, de la conception du réacteur et des paramètres de fonctionnement [44,45].



**Fig. 3-6:** Schéma résumant les différentes modifications suite aux réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère (A : représente les groupements latéraux du polymère initial, X : représente les nouvelles fonctions chimiques)[45]

### 3.3.3.1 Nettoyage

Toute substance se trouvant à la surface du polymère sera éliminée par des réactions chimiques pour former des produits volatils [43]. L'avantage de ce processus est qu'il nous permet de nettoyer la surface sans laisser d'impuretés comme c'est le cas lors de l'utilisation des solvants organiques. En effet, il est difficile et coûteux d'obtenir des solvants ou de l'eau, en quantités industrielles, avec moins de 10 ppm de produits non volatiles, ce qui fait que la surface restera toujours contaminée après le nettoyage par le liquide [44].

### 3.3.3.2 Décapage ou ablation légère

Elle est importante pour le nettoyage des surfaces très contaminées, il s'agit d'une érosion progressive du matériau qui s'effectue couche à couche. Elle permet d'enlever les couches de faible cohésion formées lors de la fabrication du matériau. Le décapage de couches superficielles de la surface par ce type de plasma peut également être utilisé pour des procédés de stérilisation [23, 44,45].

### 3.3.3.3 Réticulation ou embranchement

CASING (Crosslinking via Activated Species of Inert Gases) a été l'un des premiers effets du traitement par plasma sur les surfaces de polymères. L'efficacité de la réticulation apparaît au niveau de la surface des polymères exposés à des plasmas de gaz nobles

(exemple : l'argon), en créant des radicaux libres mais n'apportent pas de nouvelles fonctionnalités chimiques à partir de la phase gazeuse [44, 45].

Le bombardement ionique ou les photons ultraviolets sous vide (VUV) peuvent rompre les liaisons C-C ou C-H, et les radicaux libres résultants de ces réactions peuvent seulement réagir avec d'autres radicaux créés en surface ou autres chaînes de polymères, ils ont tendance à être très stables. Si la chaîne de polymère est flexible ou si le radical peut migrer le long de celle-ci, cela peut donner lieu à une recombinaison, une insaturation, une ramification ou une réticulation [44, 45].

Les réticulations en surface sont souvent utilisées pour améliorer les performances des polymères. En effet, ces phénomènes pouvant augmenter la force de liaison de la surface, en formant une couche très cohésive sur le polymère. Dans le passé, il était supposé qu'il était nécessaire d'utiliser des gaz inertes pour obtenir la réticulation en surface du polymère. Or, des résultats dans la littérature démontrent cet effet pour d'autres gaz réactifs comme l'oxygène [44, 45].

### 3.3.3.4 Modification chimique

L'effet le plus souvent cité d'un traitement plasma sur un polymère est la modification de la composition chimique de la surface par l'introduction de nouvelles fonctionnalités chimiques venant de l'atmosphère gazeuse du plasma qui sont capables d'interagir avec des adhésifs ou d'autres matériaux déposés sur le polymère. Généralement, les plasmas réactifs d'oxygène ou contenant des espèces azotées ( $N_2$ ,  $N_2-H_2$ ,  $NH_3$ ) sont employés pour greffer des fonctions polaires qui permettent d'améliorer de façon impressionnante l'adhésion, la mouillabilité et la biocompatibilité [44,45].

### 3.3.4 Avantages et inconvénients du traitement de surface par plasma

Le traitement de surfaces par plasma a de nombreux avantages [39] :

- Permet de modifier la surface du polymère sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau ;
- Peut être utilisé pour une large gamme de polymères et d'applications en raison d'un grand nombre de paramètres variables (natures du gaz, pression, durée du traitement...)
- Le procédé peut être automatisé avec la possibilité de l'intégrer dans un cycle de production ;
- La possibilité de traiter des zones difficilement accessibles manuellement ;
- Aucun produit chimique utilisé, donc pas de rejets de COV ;
- Pas de génération de poussière ou de gaz toxiques ;
- Permet le traitement de matériaux thermosensibles.

Cependant, le traitement de surface par plasma présente quelques inconvénients [39] :

- Cout d'investissement élevé (Chambre à vide, pompes...)
- Technicité plus importante que pour des traitements chimiques ;
- Le traitement n'est pas durable, les nouvelles liaisons et groupements chimiques formés se dégradent dans le temps.

**Chapitre 4 :**  
**Techniques d'analyses**



## 4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

### 4.1.1 Principe

Un faisceau d'électrons (produit par un canon à électrons) est projeté et se déplace sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde et l'échantillon génère des électrons appelés « secondaires » (Ceux-ci sont dotés d'une énergie basse). Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu (A chaque point, l'intensité est convertie en un signal électrique). Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [50].

### 4.1.2 Appareillage

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants [51] :

- **Une colonne électronique** : comprenant un canon à électron, plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseurs), un certain nombre de bobines électrique du faisceau. Cette colonne est maintenue sous vide.
- **Une chambre « objet »** : où est introduit l'échantillon.
- **Un ensemble de détecteurs** : 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 PC, l'image étant numérique.

## 4.2 Spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS)

### 4.2.1 Principe

La spectroscopie de plasma induit par laser connue sous l'acronyme anglais LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est basée sur l'analyse par spectroscopie d'émission optique d'un plasma formé par laser. En effet, un laser est focalisé sur la surface de l'échantillon, l'impact va créer une ablation légère de la surface. Cela va conduire à la fusion, la vaporisation et l'ionisation de la matière. Il se forme ainsi un plasma lumineux formé d'électrons, d'atomes et de molécules. Ce rayonnement va être collecté par une fibre optique qui le conduit vers la fente d'entrée d'un spectromètre qui va donner un spectre renfermant toutes les raies des différents constituants du plasma (Fig. 4-1) [49].

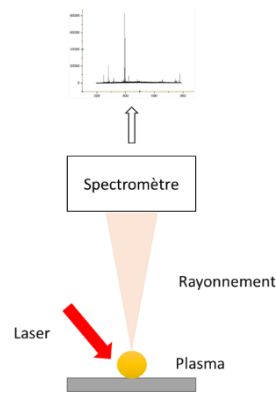


Fig. 4-1: Schéma explicatif du principe de la LIBS

### 4.2.2 Appareillage

La spectroscopie LIBS se caractérise par sa simplicité de mise en œuvre. En effet, un système LIBS basique ne requiert que quelques éléments pour fonctionner : un Laser pulsé, une lentille de focalisation, un système de collecte de signal, un spectromètre et un ordinateur [49].

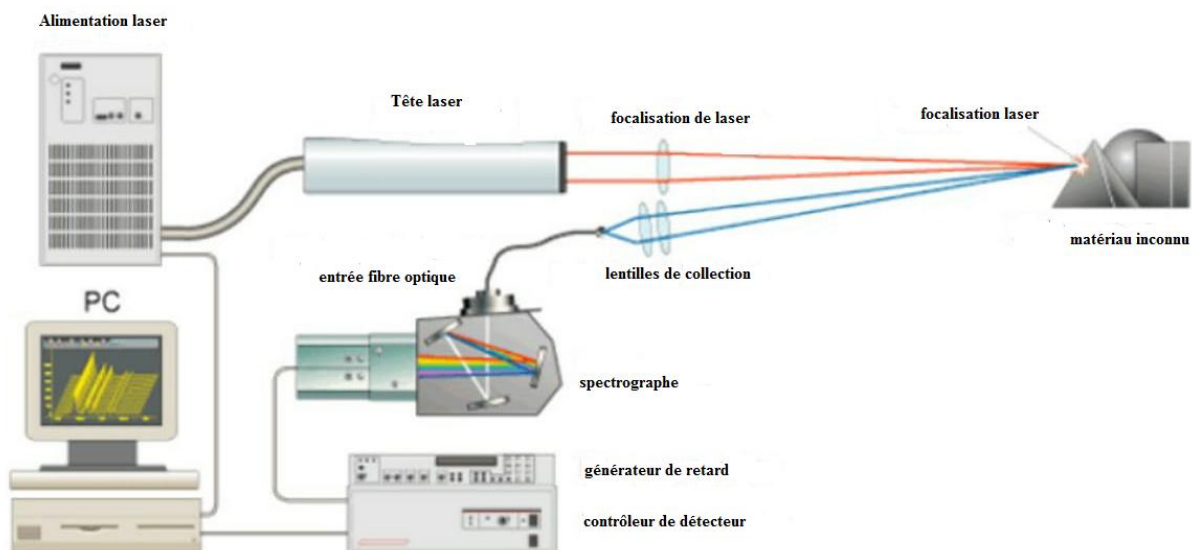


Fig. 4-2: Schéma standard de la LIBS [49]

- **Le laser :**

Le laser utilisé doit atteindre une fluence suffisante sur la cible pour provoquer l'ablation de la matière. Les lasers pulsés permettent d'atteindre des puissances convenables pour cette application. Le type de sources le plus commun est le laser à solide Nd : YAG. La longueur d'onde de travail est alors de 1064 nm (longueur d'onde fondamentale) et il est possible d'utiliser également ses harmoniques 532, 355 et 266 nm [49].

- **La focalisation :**

La focalisation du faisceau sur la cible peut se faire de plusieurs façons selon l'application. Le système de focalisation le plus simple est bien sûr l'utilisation d'une simple lentille plan convexe ou biconvexe dont la focale peut être de quelques dizaines de millimètres à quelques mètres [49].

Une association de plusieurs lentilles (type télescope) peut également être utilisée de façon à ajuster la position du point focal sur la surface de la cible. Ce système est en général utilisé pour les systèmes LIBS à quelques mètres de distance. D'autres possibilités consistent à focaliser le faisceau grâce à un miroir sphérique concave ou parabolique, ou encore grâce à un objectif de microscope à ouverture numérique élevée [49].

- **Collecte et analyse du signal :**

Le système le plus simple et largement utilisé est la fibre optique. L'entrée de fibre est généralement placée à quelques millimètres du plasma pour être sûr d'intégrer la totalité du plasma dans la direction de la collecte et de ne pas endommager la fibre. La sortie de fibre est connectée au spectromètre [49].

Une fois la lumière du plasma collectée, elle doit passer par un système de détection adapté pour être analysée. Ce système comporte deux parties : un spectromètre, et un détecteur [49].

### **4.3 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)**

#### **4.3.1 Principe**

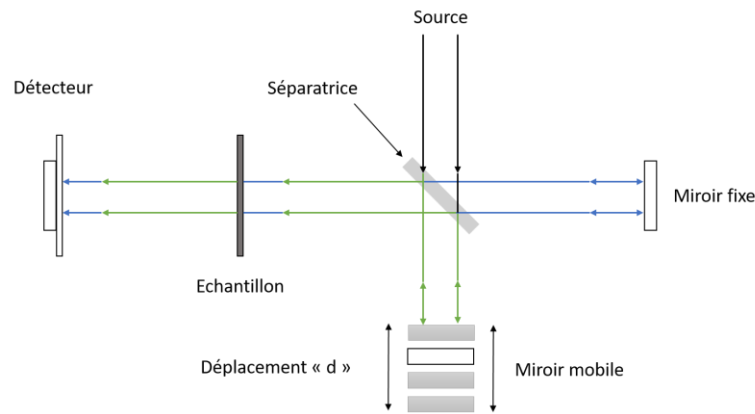
On sait que les atomes situés aux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre, et que s'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence [48].

Si on irradie une telle liaison non symétrique par une source lumineuse monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, il va y avoir une résonance ; l'amplitude de la vibration s'accroît et de l'énergie est absorbée. Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur un spectre IR [48].

En spectroscopie infrarouge, les longueurs d'onde utilisées en analyse sont celles qui vont de 2,5  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$ . Cela correspond à une gamme de nombre d'onde généralement utilisée est 4000  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$  [48].

#### **4.3.2 Appareillage**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. La figure 4.2 présente le schéma d'un tel dispositif. Il est composé de deux miroirs, l'un fixe, l'autre mobile, et d'une lame semi-réfléchissante appelée « séparatrice » [48].



**Fig. 4-3:** Schéma de l'interféromètre de Michelson

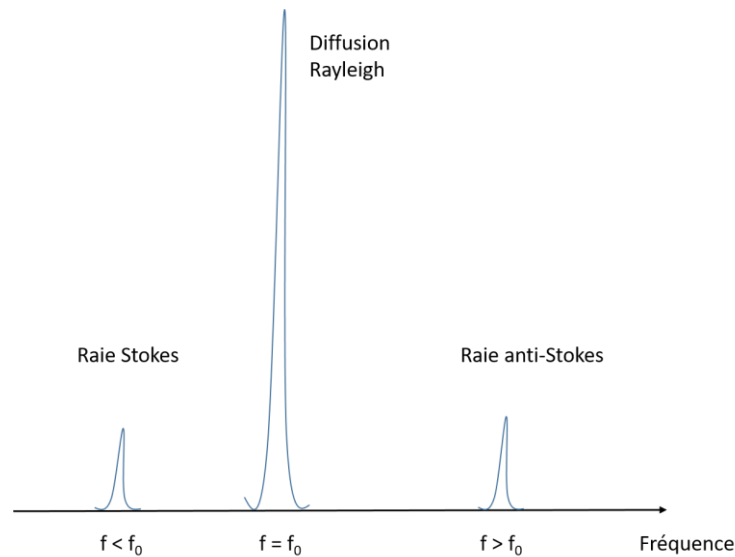
La source émet un rayonnement en direction de la lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux parties d'intensité égale : une première vers un miroir fixe, et la seconde vers un miroir mobile pouvant se déplacer d'une distance « d ». Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent : ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de « d », le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de  $2d$ , et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal résultant est donc fonction du déplacement « d » et prend le nom d'interférogramme. Par transformée de Fourier, nous obtenons un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre d'onde. L'échantillon est placé entre l'interféromètre et le détecteur. Ainsi, l'information sur l'absorption des nombres d'onde par le matériau est contenue dans le signal [48].

## 4.4 Spectroscopie Raman

### 4.4.1 Principe

Quand on irradie un échantillon composé de molécules toutes identiques avec une source intense et monochromatique de fréquence  $f_0$  (laser) dont les photons ont une énergie différente de celle qui correspond à une transition électronique ou vibrationnelle de ces molécules, il ne se produit aucune interaction particulière (l'échantillon est transparent) sauf pour une très faible proportion d'entre elles (environ un milliardième). Celles-ci interagissent en effet avec les photons au cours de deux types de collisions [46] :

- Les collisions élastiques sans échange d'énergie. Elles se produisent par une simple diffusion du rayonnement incident, sans changement de fréquence, dans une direction quelconque. Ce rayonnement constitue la raie de diffusion Rayleigh, intense dont la longueur d'onde est la même que celle de la source excitatrice ( $f=f_0$ ).
- Les collisions inélastiques pour lesquelles il y a échange d'énergie entre les photons et les molécules. Dans ce cas, les molécules passent dans un état d'énergie virtuel, transitoire avant d'émettre à leur tour de nouveaux photons qui constituent la diffusion Raman (faible) formée des raies Stokes ( $f < f_0$ ) et anti-Stokes ( $f > f_0$ ) qui encadrent la raie de diffusion Rayleigh (figure 4-4).



**Fig. 4-4:** position de la diffusion Raman par rapport à la diffusion Rayleigh

Par convention, le spectre Raman d'un analyte reproduit seulement les raies Stokes [46].

#### 4.4.2 Appareillage

Dans un spectroscope Raman, les radiations de la source laser sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser pour provoquer son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée dans une fibre optique jusqu'au séparateur. Ce dernier est couplé à un détecteur qui fournit des données sur l'échantillon puis les envoie à un ordinateur pour les traiter [47].

La source de lumière et le détecteur constituent les éléments les plus importants dans un spectromètre Raman [47] :

- **Source de lumière :** Dans la spectroscopie Raman, on irradie l'échantillon par une source laser très intense dont la longueur d'onde d'excitation peut être choisie dans un domaine assez large. On distingue les lasers continus et les lasers pulsés ou modulés. Dans le cas des lasers pulsés, au lieu de mesurer directement les fréquences Raman, on mesure les modulations du signal UV. Celles-ci permettant de supprimer du bruit et de calculer les fréquences Raman par transformée de Fourier. En revanche, les sources continues ne permettent pas de voir l'évolution au cours du temps.
- **Détecteur :** À la sortie du monochromateur, qui est un dispositif permettant d'obtenir un faisceau monochromatique, il peut y avoir plusieurs méthodes pour recueillir le signal. On peut choisir une détection électronique dont l'absorption d'un quantum d'énergie permet de produire une quantité d'énergie électrique qui donne tout de suite des informations quantifiées. Il existe deux manières de détecter cette énergie : par effet photoélectrique externe ou par effet photoélectrique interne.

# **Partie 2**

**Chapitre 5 :**  
**Méthodologie expérimentale**

## 5.1 Introduction

Ce travail est réalisé au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA). Il s'agit d'un traitement surfacique par plasma d'argon des pastilles de PVC synthétisées dans le cadre d'un projet de fin d'étude par BOUDIAF [23] au niveau de la société CABEL. Le traitement a été réalisé dans un réacteur hybride. Le but du traitement est de minimiser le phénomène de migrations des additifs vers l'aliment (huile d'olive). Les échantillons traités ont subi une série d'analyses (LIBS, IRTF, RAMAN, MEB) effectuées au niveau de plusieurs organismes.

## 5.2 Elaboration des plaques de PVC

### 5.2.1 Produits utilisés

#### 5.2.1.1 La résine de PVC

La résine SE-1200 est produite par la société SHINTECH en Arabie Saoudite, polymérisée en suspension, de haut poids moléculaire avec une très bonne absorption de plastifiants et une rapide gélification. Le tableau 5-1 représente la fiche technique du fournisseur concernant les caractéristiques de la résine brute [23] :

**Tableau 5-1:** Caractéristiques de la résine de PVC brute utilisée

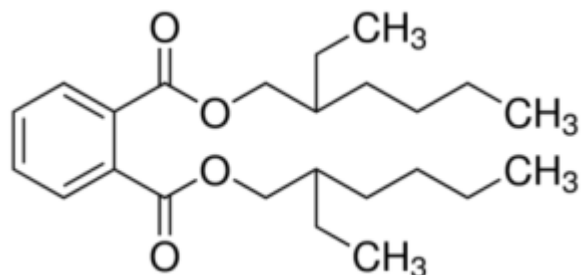
Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Poudre blanche
Valeur de K-wert	DIN 53 726	/	70,2– 72
Densité	ASTM D 1895	/	0,481- 0,551
Viscosité	ASTM D 1243	/	0,99-1,03
Teneur en matières volatiles	SHINTECH Method QAWT1006	250g PVC/L of water	Max : 20
Taille des particules	ASTM D 1921	/	Max : 8,8

#### 5.2.1.2 Les additifs

- **Le plastifiant :**

Le DBP (DibutylePhtalate), membre de la famille des phtalates, est une substance synthétique, largement utilisée par l'industrie comme plastifiant. Il est constitué d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates générant une structure de type diester comme le montre la figure 5-1[17,53].





**Fig. 5-1:** Structure chimique du DBP

- **Complexe Ca/Zn :** Sert à stabiliser le polymère vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (rayonnement ultraviolet) [23]. Généralement, c'est un complexe à base de stéarates de Ca et de Zn.
- **Huile de Soja époxydée :** Elle contient 23% de l'acide oléique ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) et 51% d'acide linoléique ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) [21]. C'est à la fois un bon plastifiant et un bon stabilisant thermique des résines du PVC [10].
- **Acide stéarique :** c'est un lubrifiant qui permet d'éviter l'adhérence de la matière plastique aux machines de mise en œuvre [23].

### 5.2.2 Mise en œuvre

La mise en œuvre du PVC a été faite au niveau du laboratoire de chimie de la société CABEL. La résine et les additifs sont bien mélangés dans un récipient [23].

**Tableau 5-2:** les teneurs des composants exprimées en grammes par 100 mg de PVC en résine [23]

Composants	Unité (g)
PVC	400
Complexe Ca/Zn	12
Huile de soja époxydée	40
DBP	20
Acide stéarique	4

- **Malaxage et chauffage :**

On introduit le mélange précédent dans un laminoir à deux cylindres rotatifs de la marque LESCUYER avec une vitesse de 25 tr/min pendant 5 min où la température est maintenue à 140°C, pour obtenir à la fin une pâte connue sous le nom de « Compound » [23].

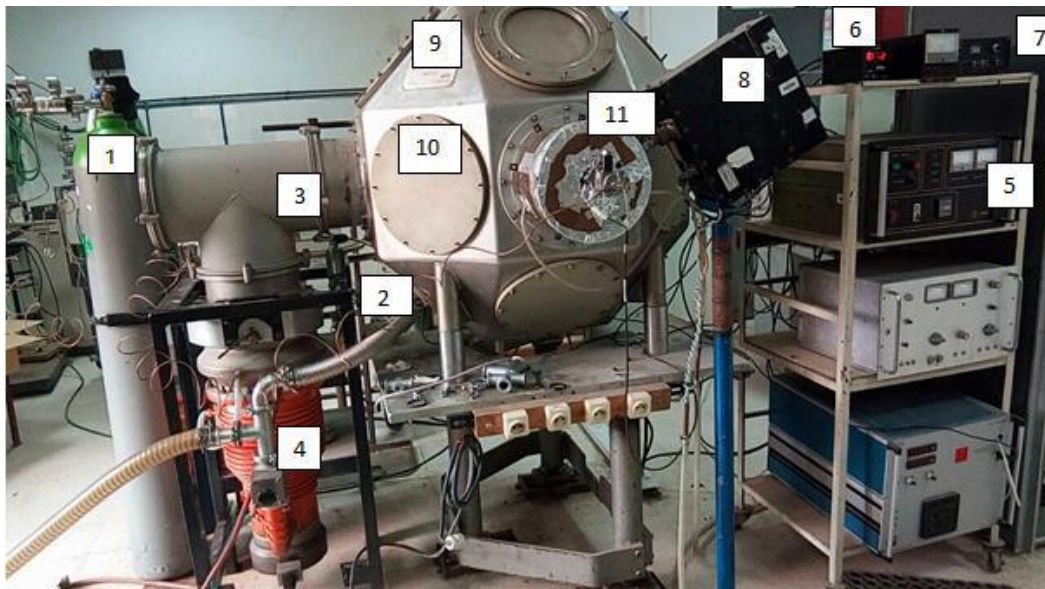
- **Plastification :**

Le compound obtenu par le laminoir est introduit dans les plateaux de la presse de marque FONTJNE à une température de 170°C, sous une force de pression de 300 KN et pendant un temps de séjour de 5 min. Des plaques de PVC de 200g en masse, 20cm de longueur, 20cm de largeur et de 1,5mm d'épaisseur sont obtenues [23].

### 5.3 Description du dispositif expérimental

Le réacteur plasma est composé des éléments suivants (Fig. 5-2) :

- Une chambre étanche : elle représente l'élément central du réacteur plasma, c'est une enceinte sphérique de diamètre de 93m en acier inoxydable, sert à isoler l'environnement expérimental de l'atmosphère, et contrôler la pression et la mixture de gaz au sein de la chambre [41].
- Une unité de pompage : sert à produire le vide au sein de la chambre (vider le réacteur de toutes molécules susceptibles d'altérer la qualité du traitement de surface en question) avec un vide résiduel de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr, moyennent un groupe de pompage (pompe primaire et pompe secondaire) [41].
- Des Jauges de pression : permettent la lecture de la pression au sein de la chambre [41].
- Un injecteur de gaz : se fait par un débitmètre massique relié à la bouteille de gaz par un capillaire en cuivre, sert à injecter un débit et une mixture de gaz à l'intérieur de la chambre [41].
- 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 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 [23].



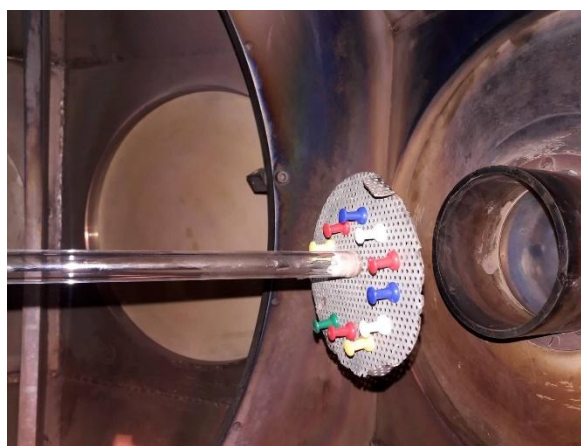
**Fig. 5-2:** Dispositif expérimental

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

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

L'introduction du gaz argon pur à 99,9999 % se fait à travers un capillaire en cuivre. Un débit mètre (MKS type 247 D) contrôle la quantité du gaz injectée [23].

Un support en verre d'une longueur de 1,50 m et d'un diamètre de 13 mm auquel est attaché un grillage circulaire sert de porte-échantillon (Fig. 5-3) [23].



**Fig. 5-3:** Porte échantillon

## 5.4 Mode opératoire

### 5.4.1 Traitement par plasma d'argon

Le traitement par plasma dépend de 4 paramètres : la distance entre la source et l'échantillon, la durée du traitement, la puissance et la pression. Notre étude consiste à faire varier la puissance, la pression et le temps, en gardant la distance fixée à 0 cm.

Les conditions du travail sont regroupées dans le tableau 5-3 :

**Tableau 5-3:** Conditions de travail

	d(cm)	t(min)	PA(W)	PT(mbar)
CN1	0	2	30	$1,2 \times 10^{-1}$
CN2	0	2	30	$1,4 \times 10^{-1}$
CN3	0	2	30	$1,6 \times 10^{-1}$
CN4	0	2	50	$1,2 \times 10^{-1}$
CN5	0	2	50	$1,4 \times 10^{-1}$
CN6	0	2	50	$1,6 \times 10^{-1}$
CN7	0	3	30	$1,6 \times 10^{-1}$
CN8	0	1	30	$1,6 \times 10^{-1}$
CN9	Sans traitement			

d : distance entre la source émettrice et l'échantillon.

t : temps d'exposition.

PA : puissance appliquée.

PT : pression de travail.

- On découpe le PVC en petits morceaux d'environ 7mm×7mm, les 90 morceaux obtenus sont arrangés en 9 séries, chacune contenant 10 échantillons.
- Chaque échantillon est pesé avant le traitement par une balance analytique.
- On fixe les échantillons d'une série sur le porte-échantillon et on le met à l'intérieur du réacteur plasma.
- On allume la pompe primaire et on laisse le temps au vide de s'établir (l'opération dure environ 1h30).
- On lance le traitement par l'injection du gaz d'argon jusqu'à atteindre la pression souhaitée.
- On allume le générateur RF et on fixe la puissance à la valeur requise.
- Une fois le temps de traitement terminé, on éteint le générateur et on casse le vide.
- On retourne les échantillons de l'autre face et on refait le traitement.
- Après traitement, on refait la pesée des échantillons.

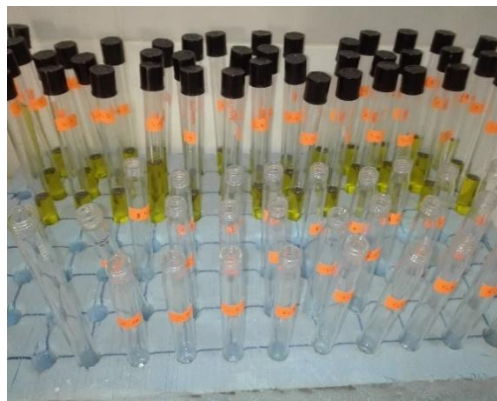
#### 5.4.2 Essai de migration

Dans le but de vérifier l'efficacité du traitement par plasma d'argon et de déterminer les conditions optimales, on a procédé à des essais de migrations dans l'huile d'olive à 40°C pendant 10 jours sous agitation continue :

- On place les échantillons de chaque série sur une tige en acier inoxydable. Afin d'éviter que les échantillons entrent en contact, on utilise des séparateurs en verre.
- On met les tiges dans des fioles contenant 100 ml d'huile d'olive en s'assurant que tous les échantillons sont complètement immergés.
- On met les fioles dans un bain marie à une température de 40°C et sous une agitation continue par le biais d'un agitateur magnétique (Fig.5.4).
- Chaque jour, à la même heure, on prélève de chaque fiole 10 ml d'huile d'olive et un échantillon.
- L'huile d'olive est conservée dans des tubes (Fig.5.5).
- Les échantillons prélevés sont séchés puis pesés par la même balance analytique utilisée auparavant.



**Fig. 5-4:** Photo du dispositif de migration



**Fig. 5-5:** Photo des échantillons d'huile prélevés

L'huile d'olive utilisée est produite par huilerie de LARABAA, elle n'a pas été en contact avec un polymère.

## 5.5 Méthodes d'analyse

### 5.5.1 Variation de masse

Une première approche pour étudier les échanges de matière entre le PVC et l'huile d'olive consiste à calculer les taux de variation de masse :

$$\text{taux de variation de masse (\%)} = \frac{m_f - m_0}{m_0}$$

$m_f$  : masse de l'échantillon après traitement en (mg).

$m_0$  : masse de l'échantillon après migration en (mg).

On sait que les échanges de matière entre le PVC et l'huile d'olive ont lieu dans les deux sens simultanément. Par conséquent, un taux de variation de masse négatif signifie que la migration l'a emporté et un taux de migration positif signifie que c'est la sorption qui l'a emporté.

### 5.5.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette analyse nécessite une étape de métallisation de la surface de la pastille du PVC afin de la rendre conductrice.

On place l'échantillon dans le porte échantillon et on projette un faisceau d'électron sur sa surface, les électrons secondaires générés vont être accélérés vers le détecteur qui convertit le signal en une image à très haute résolution de la surface. L'appareil utilisé est de marque **JEOL JSM6360 LV**.

### 5.5.3 Analyse par spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS)

Un laser est focalisé sur la surface de l'échantillon, le rayonnement formé va être collecté et envoyé vers un spectromètre qui referme toutes les raies des différents constituants du plasma sous forme d'un spectre. Les caractéristiques des spectres sont analysées par le logiciel Sophi. Le spectromètre utilisé est de marque **Echelle UV-VIS-NIR Aryelle 200 LTB**.

### 5.5.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

Cette analyse a été effectuée par le biais d'un spectromètre de marque **IRTracer-100** mode **ATR** avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et un nombre de balayages de 20, selon le mode opératoire suivant :

- Un nettoyage du matériel utilisé à l'aide de l'éthanol.
- On lance le background afin de vérifier le fonctionnement de l'équipement et d'éliminer les spectres de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dus à l'exposition du matériel à l'air.
- Les caractéristiques des spectres IR obtenus sont analysées par le logiciel **LabSolution**.

### 5.5.5 Analyse par spectroscopie Raman

Cette analyse été effectuée au niveau du CDTA à l'aide d'un spectroscope Raman de marque **HORIBA-LABRAM HR Evolution**. L'excitation des pastilles de PVC est réalisée par la source laser (radiation monochromatique visible de longueur d'onde de 633 nm et d'une énergie de 17 mW). La lumière est recueillie par un capteur couplé à un détecteur qui va fournir des données caractéristiques sur les échantillons de PVC.

Le dispositif expérimental est doté d'un système informatique de pilotage. Les caractéristiques des spectres Raman obtenus (fréquence, intensité, position des pics, largeur à mi-hauteur ...) sont analysées par le logiciel **LabSpec** de Horiba.

**Chapitre 6 :**  
**Résultats et discussion**

## 6.1 Introduction

Plusieurs phénomènes d'interaction peuvent avoir lieu entre un aliment et son emballage. Notre étude consiste à étudier l'efficacité du traitement de surface du PVC par plasma d'argon sous différentes conditions, dans le but de minimiser les échanges PVC/huile d'olive. Le suivi des phénomènes de transfert de matière a été réalisé par le biais de différentes méthodes d'analyse :

- Taux de variation de masse.
- Microscopie à balayage électronique (MEB).
- Spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS).
- Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).
- Spectroscopie Raman.

Cette étude fait suite au travail réalisé par BOUDIAF [23] qui a été fait l'année passée. Donc on s'est basé sur ses recommandations pour le choix des paramètres du traitement.

## 6.2 Etude du taux de variation de masse

L'étude du taux de variation de masse nous permet d'avoir un aperçu global sur les phénomènes d'interaction PVC/huile d'olive. C'est une étude qualitative qui sert à prouver l'existence des échanges de matière entre les deux milieux.

Le taux de variation de masse représente la différence de masse des pastilles de PVC avant et après immersion dans l'huile. Une perte de masse signifie que c'est le phénomène de migration qui domine, c'est-à-dire qu'une quantité importante des additifs a migré vers l'aliment. Cependant, un gain de masse indique que le PVC a absorbé l'huile d'olive, c'est le phénomène de la sorption.

Dans notre cas, les taux de variation de masse sont tous négatifs, donc c'est le phénomène de migration qui l'a emporté par rapport à la sorption. Les résultats sont présentés sous leurs formes absolues pour faciliter la manipulation et l'interprétation.

Afin d'étudier l'influence de chaque condition opératoire (puissance, pression, durée de traitement) sur le taux de variation de masse, on fixe tous les autres paramètres et on fait varier celui qu'on veut étudier.

### 6.2.1 Influence de la puissance sur le taux de variation de masse

Dans le but de compléter le travail qui a été fait par BOUDIAF [23] l'année passée, on a choisi de fixer la durée de traitement à 2 min et la pression à  $1,6 \times 10^{-1}$  mbar, et d'étudier l'influence des puissances inférieures à 50 W, à savoir 30 et 50 W (tableau 6-1).

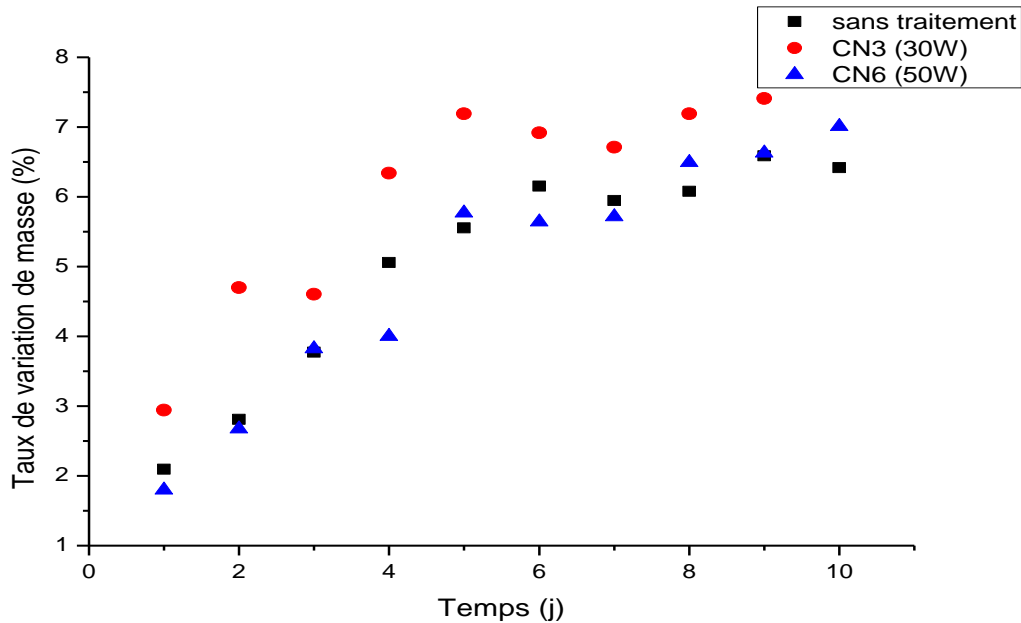
**Tableau 6-1:** Conditions de traitement par plasma appliquées aux échantillons pour deux puissances différentes

conditions	temps (min)	Pression (mbar)	Puissance (W)
CN3	2	$1,6 \times 10^{-1}$	30
CN6			50



A partir de la figure 6-1, on remarque que le taux de variation de masse augmente avec le temps, et qu'il y a une certaine stabilité à partir du 5<sup>ème</sup> jour.

Il est à noter également que le taux de variation de masse est plus faible pour une puissance de 50 W. En comparant ces résultats avec ceux de BOUDIAF [23], nous avons constaté qu'ils sont compatibles, et qu'un traitement de 50 W permettant d'obtenir les variations de masse les plus faibles.



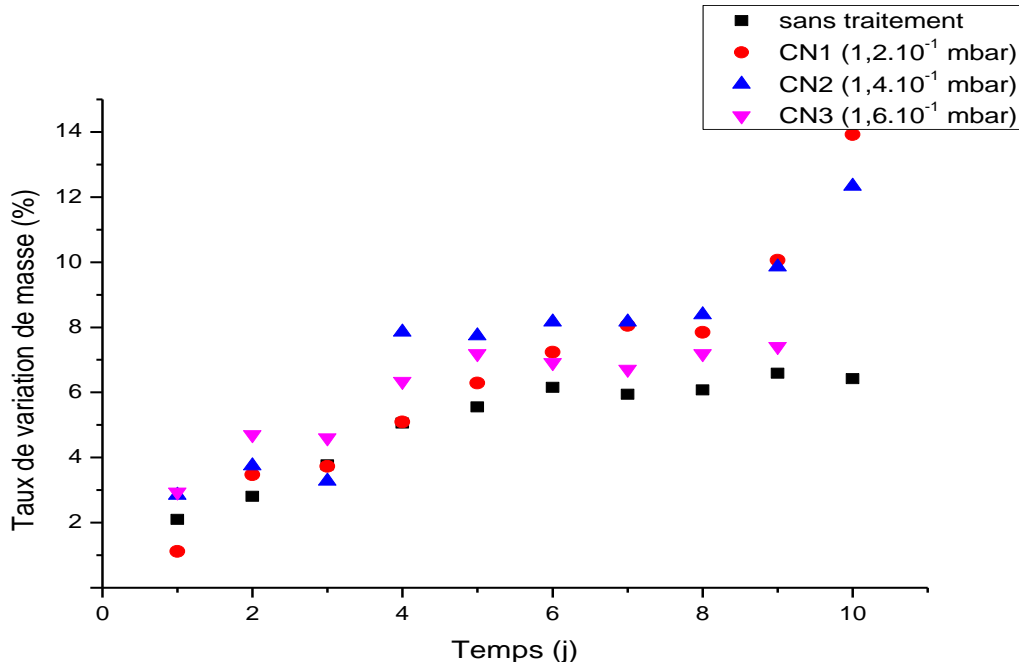
**Fig. 6-1:** Taux de variation de masse des pastilles de PVC traitées sous les CN 3 et CN 6 immergées dans l'huile d'olive pendant 10 jours

### 6.2.2 Influence de la pression sur le taux de variation de masse

Afin d'étudier l'influence de la pression sur le taux de variation de masse, on a fait un balayage de la pression de  $1,2 \times 10^{-1}$  à  $1,6 \times 10^{-1}$  mbar avec un pas de 0,2. Les conditions de traitement appliquées sont regroupées dans le tableau 6-2.

**Tableau 6-2:** Conditions de traitement par plasma appliquées aux échantillons pour trois pressions différentes

Conditions	Temps (min)	Puissance (W)	Pression (mbar)
CN1	2	30	$1,2 \times 10^{-1}$
CN2			$1,4 \times 10^{-1}$
CN3			$1,6 \times 10^{-1}$



**Fig. 6-2:** Taux de variation de masse des pastilles de PVC traitées sous les CN 1, CN 2 et CN 3 immergées dans l'huile d'olive pendant 10 jours

La figure 6-2 montre l'influence de la pression sur le taux de variation de masse. Nous avons remarqué de la figure que le taux de variation de masse augmente rapidement durant les premiers jours de contact. A partir du 5<sup>ème</sup> jour nous observons une stabilité de ce paramètre jusqu'au dixième jour.

Nous constatons également de la figure 6-2 que le taux de variation de masse le plus faible a été observé à la pression  $1,6 \times 10^{-1}$  mbar.

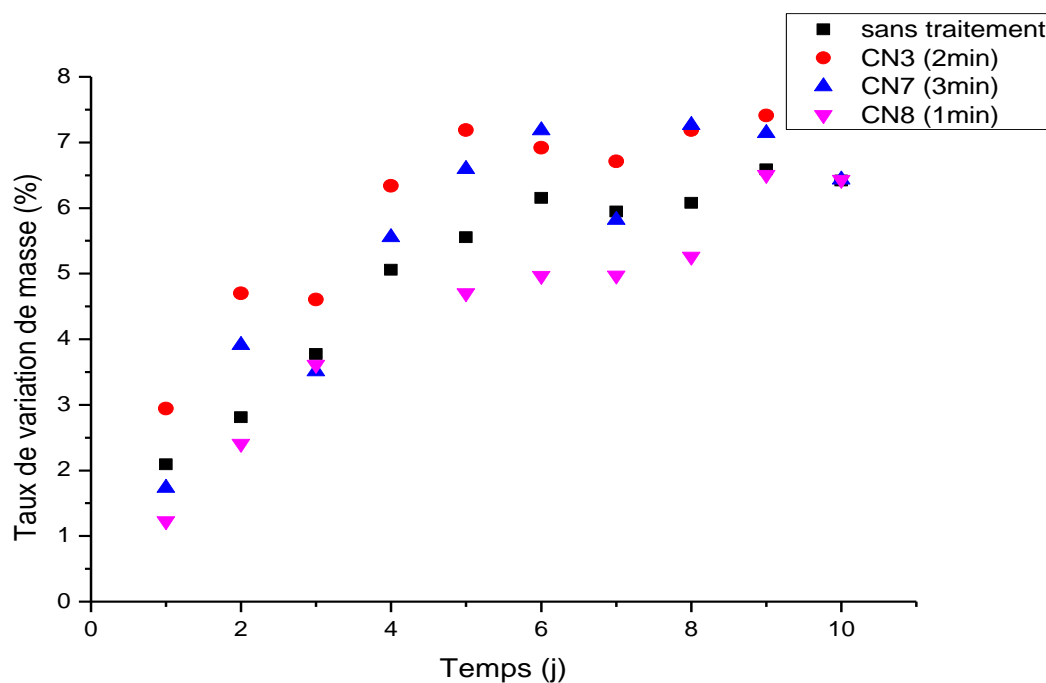
### 6.2.3 Influence de la durée de traitement sur le taux de variation de masse

Nous avons suivi l'effet de la durée de traitement dans les conditions suivantes :

- Puissance : 30W.
- Pression :  $1,6 \times 10^{-1}$  mbar.
- 1 ; 2 et 3 min.

**Tableau 6-3:** Conditions de traitement à considérer pour l'étude de l'influence de la durée de traitement

Conditions	Puissance (W)	Pression (mbar)	Temps (min)
CN3	30	$1,6 \times 10^{-1}$	2
CN7			3
CN8			1



**Fig. 6-3:** Taux de variation de masse des pastilles de PVC traitées sous les CN 3, CN 7 et CN 8 immergées dans l'huile d'olive pendant 10 jours

La figure 6-3 représente les taux de variation de masse des séries 8, 3 et 7 soumises à un traitement de 2, 3 et 1 min respectivement.

Nous avons remarqué de la figure 6-3 que la variation de masse des pastilles en PVC a une allure croissante jusqu'au 5<sup>ème</sup> jour. Au-delà de ce jour la variation de masse se stabilise. Aussi, nous avons constaté que la valeur minimale de ce paramètre est à une durée de traitement de 1 min.

Globalement, cette étude a montré l'existence des échanges de matière entre le PVC et le milieu simulateur. Nous avons constaté que la migration est plus importante car le taux de variation de masse est négatif. La diminution du taux de variation de masse est remarquable au cours des premiers jours de contact avec l'huile d'olive. Elle se stabilise à partir du sixième jour.

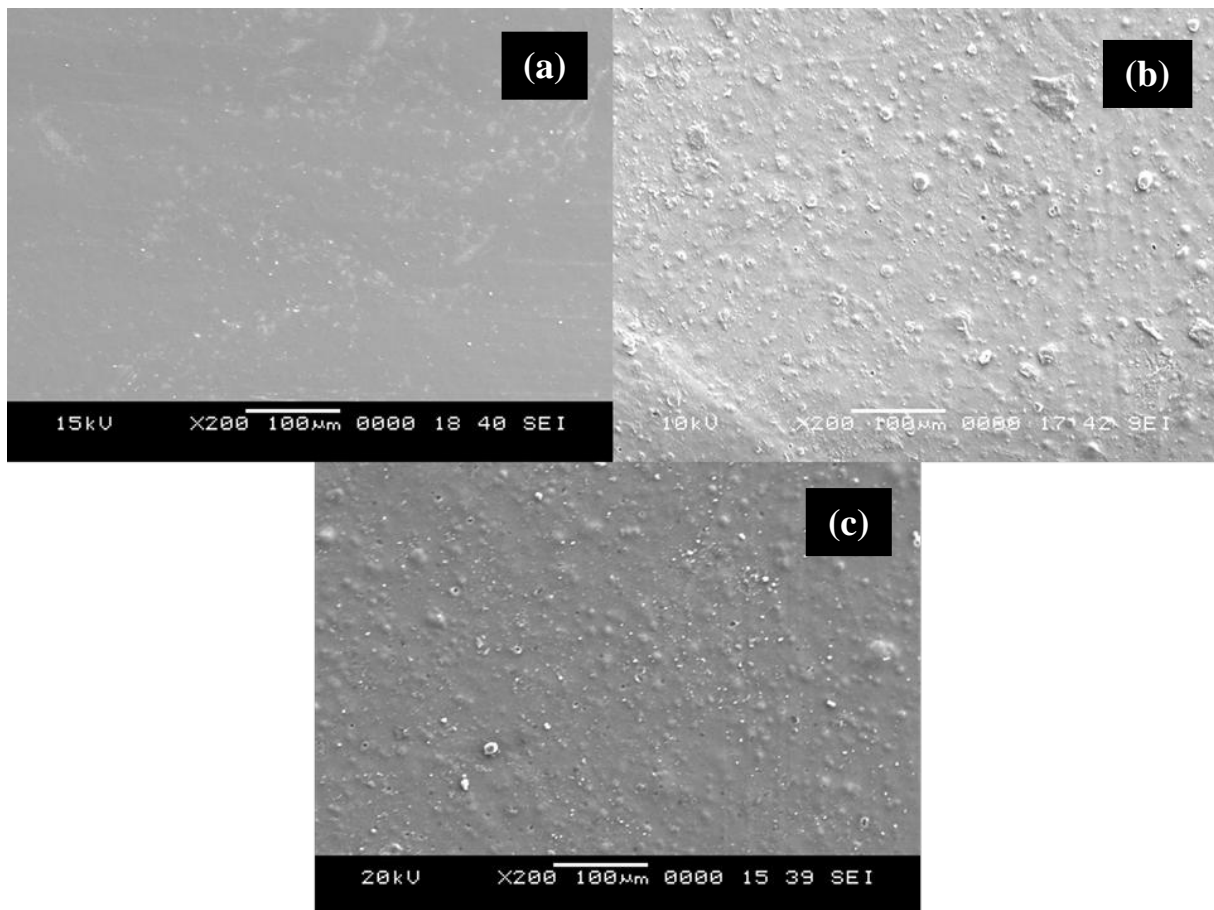
### 6.3 Etude par microscopie électronique à balayage

Les figures 6-4 à 6-7 représentent les images obtenues par le MEB des surfaces des pastilles en PVC traitées et non traitées après immersion dans l'huile d'olive, ainsi que les images de l'échantillon témoin (sans traitement et sans immersion dans le milieu simulateur) avec un grossissement de 200.

A partir de l'image (a) obtenue par le MEB de l'échantillon témoin. Nous avons remarqué que la surface de l'échantillon est lisse et présente quelques trous noirs dus à l'élaboration du PVC.

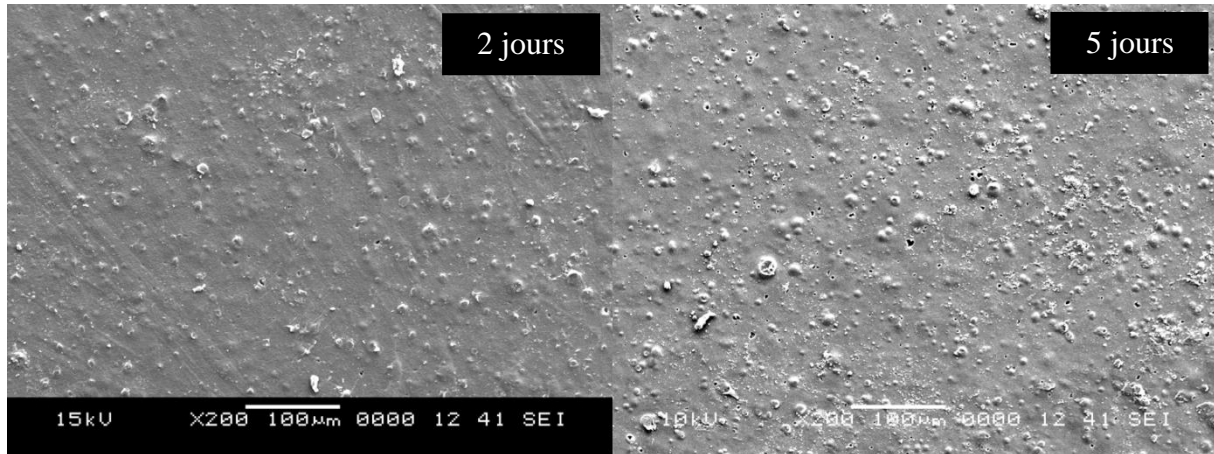
Nous avons remarqué de l'image (b) de la figure 6-4 que le contact des pastilles en PVC avec l'huile d'olive a provoqué la détérioration de la surface. Les gonflements apparaissant sur la surface indiquent que le phénomène de migration a eu lieu.

La surface était moins rugueuse dans le cas de l'échantillon traité sous la CN1 (image c) donc, le traitement par plasma d'argon était efficace. En effet, lorsque les ions et les photons UV issus du plasma d'argon atteignent la surface du polymère, ils peuvent rompre des liaisons C-C ou C-H. Et les radicaux libres résultants de ces réactions peuvent seulement réagir avec d'autres radicaux créés en surface. Il se forme alors un réseau tridimensionnel qui va agir comme barrière contre la migration des additifs du PVC [54].



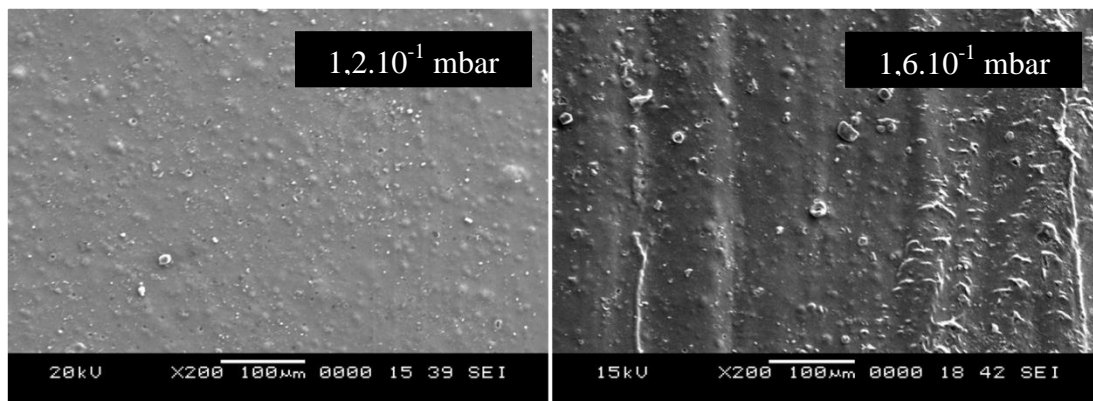
**Fig. 6-4:** Morphologie de surface de : (a) échantillon témoin ; (b) échantillon non traité après contact avec l'huile d'olive pendant 10 jrs et (c) échantillon traité sous la CN1 après contact avec l'huile d'olive pendant 10 jours

La figure 6-5 permet de mettre au point l'effet du temps de contact des pastilles en PVC avec le milieu simulateur. Le contact avec l'huile d'olive a influencé négativement sur la surface. Nous avons remarqué que plus la durée de l'immersion augmente la surface devient plus rugueuse. Ce résultat apparait logique vu que le contact entre le PVC et le milieu simulateur provoque des interactions entre eux.



**Fig. 6-5:** Morphologie de surface des pastilles de PVC traitées sous la CN4 et immergées dans l'huile d'olive pendant 2 et 5 jours

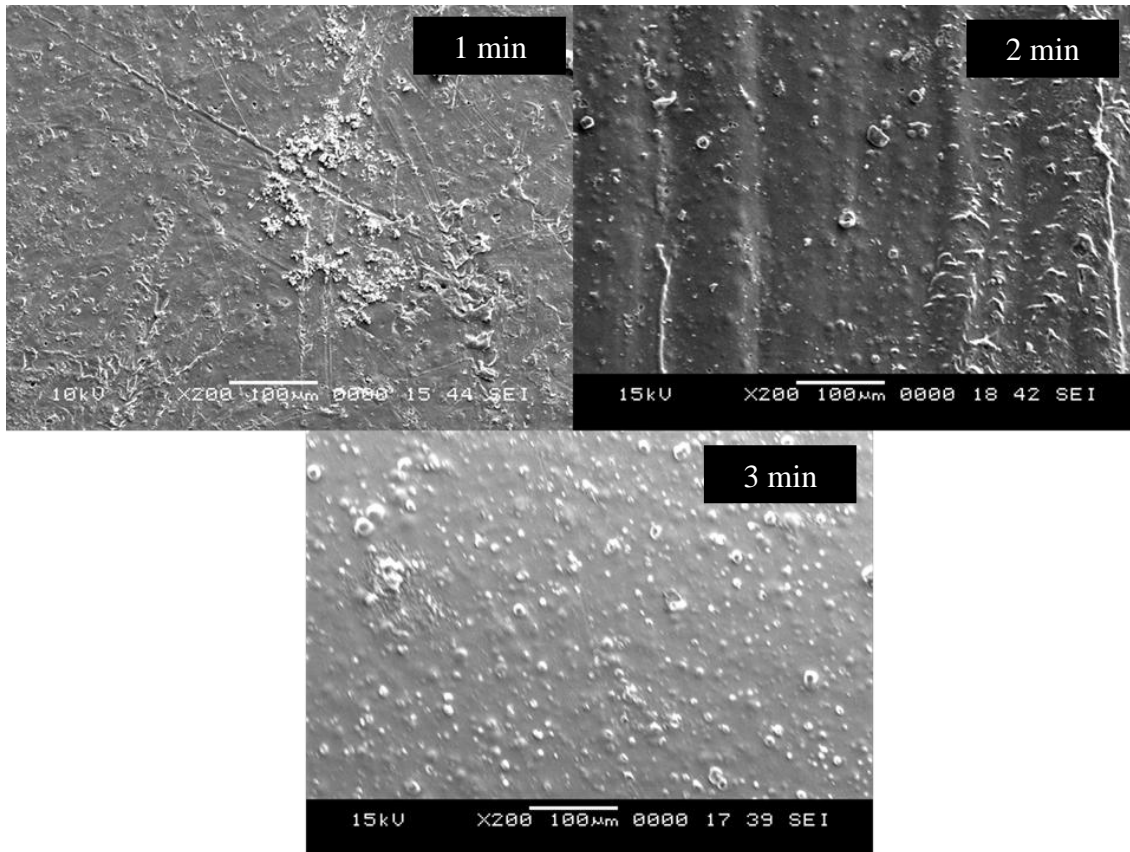
La figure 6-6 montre la morphologie en surface des échantillons traités sous deux pressions différentes ( $1,2 \cdot 10^{-1}$  et  $1,6 \cdot 10^{-1}$  mbar). Nous avons constaté que la surface est plus rugueuse et plus détériorée dans le cas de la pression la plus élevée. Cette déformation est expliquée par l'augmentation de bombardement de l'échantillon par les espèces créées dans le plasma. Cela induit une augmentation de la température en surface de PVC.



**Fig. 6-6:** Morphologie de surface des pastilles de PVC traitées à différentes pressions dans les CN1 et CN3 après immersion dans l'huile d'olive

La figure 6-7 montre la morphologie des surfaces traitées pour différents temps de traitement par plasma (1,2 et 3 min). Nous avons constaté que la surface des pastilles traitée pendant 1 min est plus lisse et présente moins de gonflement par rapport aux surfaces des pastilles traitées pendant 2 et 3 min. Donc, le traitement à 1 min a été plus efficace.

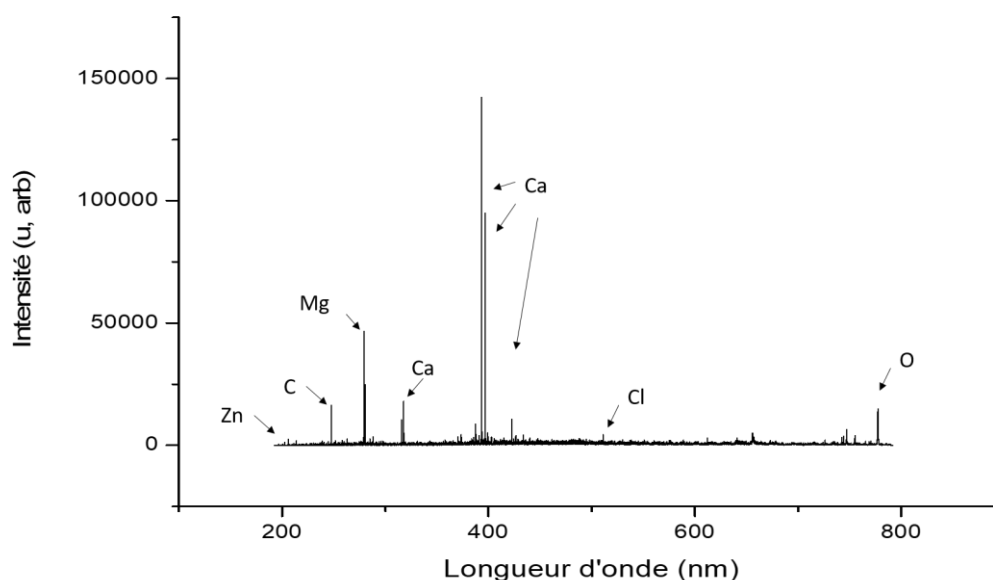
En effet, les irradiations UV sont connues pour induire une réticulation en surface. Celles-ci peuvent faire diminuer la migration des plastifiants de 50% [15]. Cependant, cette réticulation est accompagnée d'un effet de dégradation. Cette dégradation prédomine lorsque on dépasse le seuil de la dose d'irradiation (durée d'exposition aux radiations longue).



**Fig. 6-7:** Morphologie de surface des pastilles de PVC traitées pendant différents temps dans les CN8, CN3 et CN7

#### 6.4 Etude par spectroscopie d'émission atomique de plasma induit par laser

La LIBS est une technique d'analyse spectrale qui permet d'identifier et de quantifier les éléments présents sur la surface d'un matériau moyennant une légère ablation de la surface par un laser. La figure 6-8 représente un spectre d'un échantillon de PVC traité selon la CN3.



**Fig. 6-8:** Spectre LIBS d'un échantillon traité sous la CN3 et non immergé dans l'huile d'olive

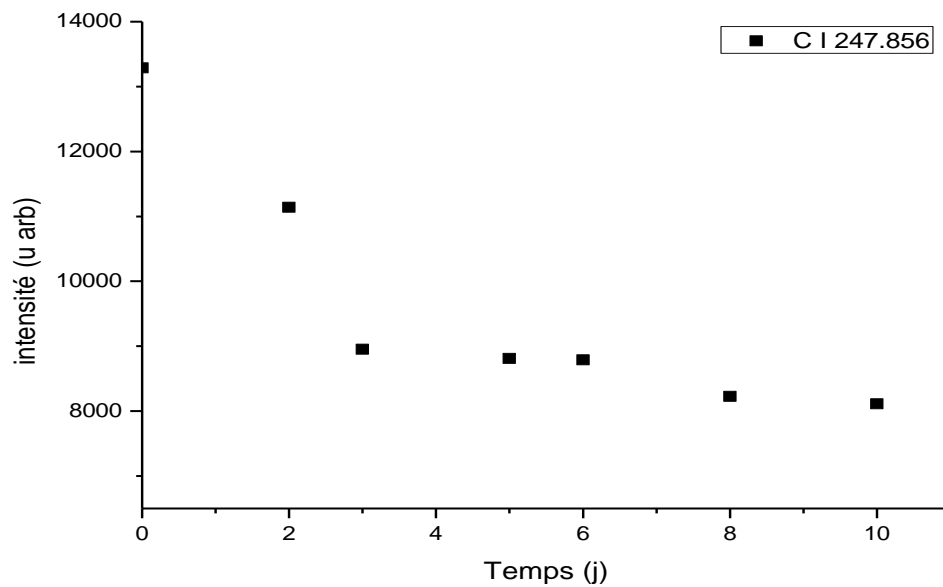
Chaque raie est caractéristique d'un élément chimique et son intensité est proportionnelle à sa teneur. L'identification des raies a été faite par la base de données NIST, et le choix a été fait en se basant sur l'intensité la plus élevée, la probabilité d'occurrence ( $>10^7$ ) et l'énergie d'ionisation.

Pour notre étude, on a choisi les raies suivantes :

- C I : 247,856nm.
- Ca I : 612,222nm.
- Zn II : 206,200nm.
- Cl II : 539,212nm.

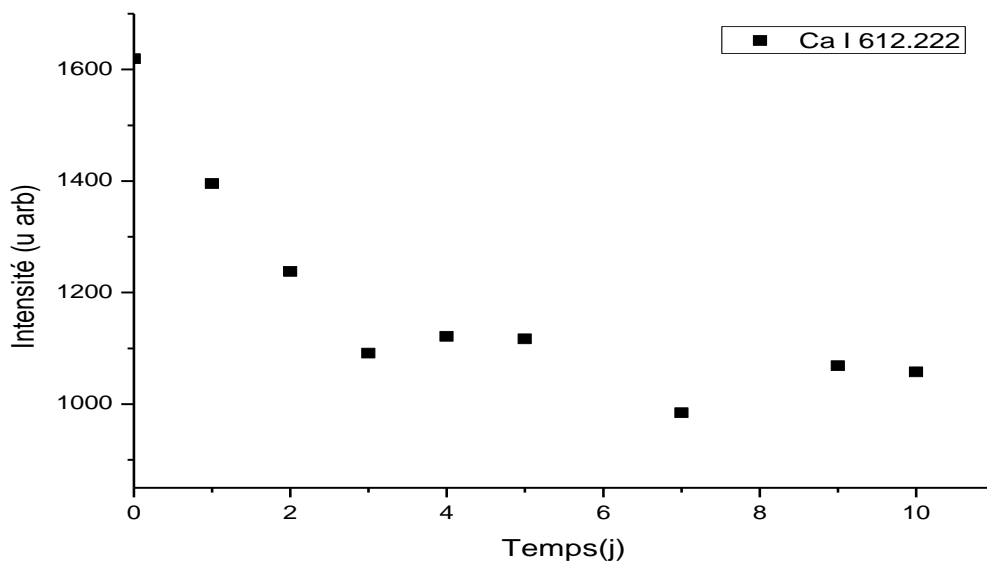
Le Ca et Zn sont liés à la présence du stabilisant thermique (complexe Ca/Zn). Le C est présent aussi bien dans le PVC que dans les additifs utilisés (complexe Ca/Zn, huile de soja époxydée, plastifiant DBP et acide stéarique) tandis que le Cl est présent seulement dans le PVC et le monomère résiduel.

Les résultats des figures 6-9 à 6-12 correspondent aux échantillons traités sous la CN3 au bout de 10 jours d'immersion dans l'huile d'olive. Le zéro correspond à un échantillon de référence (traité mais pas immergé dans l'huile).



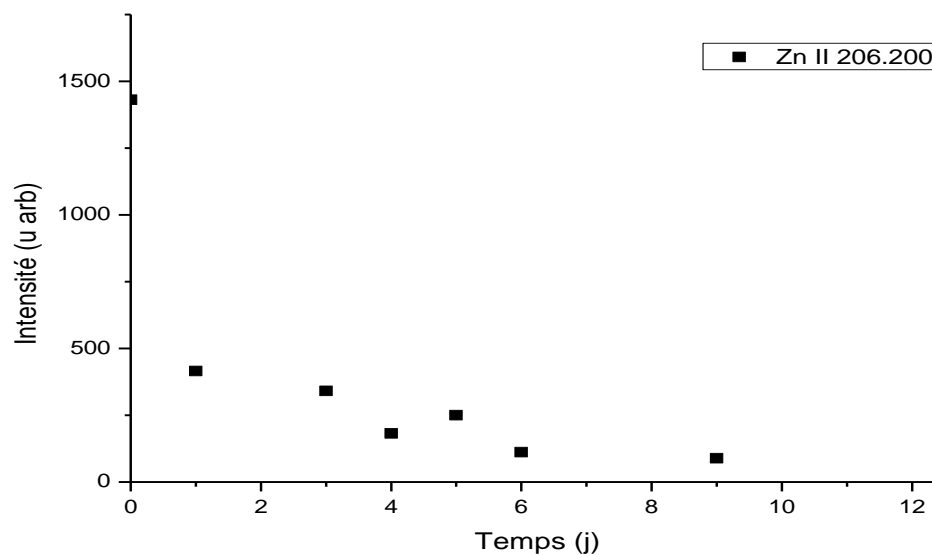
**Fig. 6-9:** Evolution de l'élément carbone à la surface du PVC traité sous la CN3 en fonction du temps d'immersion dans l'huile d'olive

Nous avons suivi la variation du carbone à la surface du PVC en fonction du temps d'immersion dans l'huile d'olive (Fig. 6-9). Il s'agit dans ce cas du carbone constituant les additifs, le monomère et l'huile d'olive, car celui constituant la matrice polymérique est figé et sa quantité reste constante. La teneur en carbone diminue en fonction du temps puis elle se stabilise à partir du 5<sup>ème</sup> jour ce qui signifie que celui-ci a migré du PVC vers l'huile d'olive.



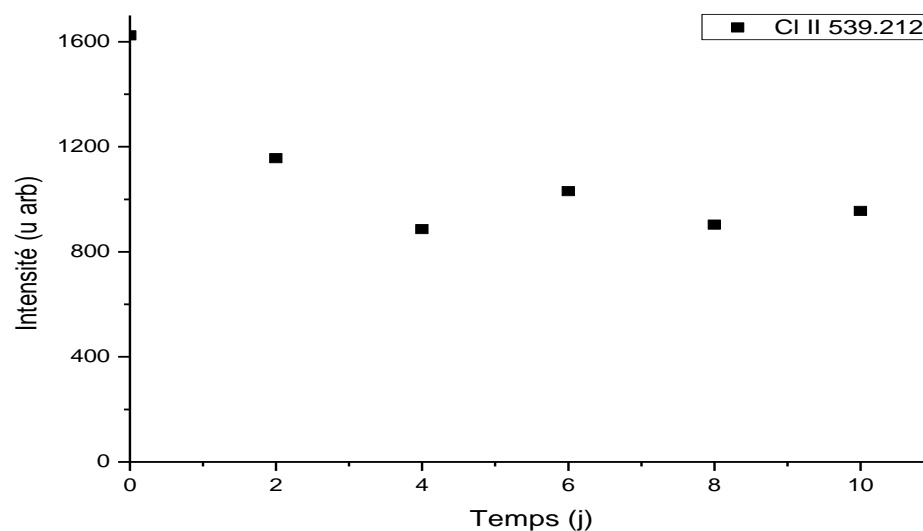
**Fig. 6-10:** Evolution de l'élément calcium à la surface du PVC traité sous la CN3 en fonction du temps d'immersion dans l'huile d'olive





**Fig. 6-11:** Evolution de l'élément zinc à la surface du PVC en fonction du temps d'immersion dans l'huile d'olive

L'évolution au cours du temps des intensités du calcium et du zinc présents en tant que stabilisants dans le PVC est illustrée dans les figures 6-10 et 6-11. Nous avons constaté une diminution rapide de l'intensité dans le premier jour de contact. A partir du deuxième jour, la diminution devient plus lente jusqu'au 4<sup>ème</sup> jour. Au-delà de ce jour une stabilité a été remarqué jusqu'au dernier jour de contact (9<sup>ème</sup> jour). Ce comportement est expliqué par la diffusion du complexe Ca/Zn vers l'huile d'olive pendant les 4 premiers jours jusqu'à l'obtention de l'équilibre.



**Fig. 6-12:** Evolution de l'élément chlore à la surface du PVC traité sous la CN3 en fonction du temps d'immersion dans l'huile d'olive

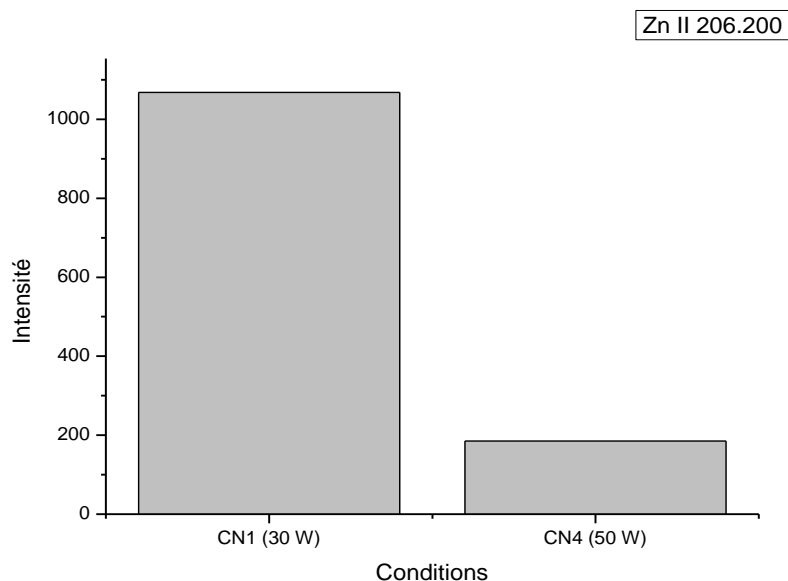
Le chlore présent dans les pastilles de PVC provient de deux source : de la matrice polymérique et du monomère résiduel. Ce dernier est mobile et peut migrer vers l'huile d'olive. Le suivi de son évolution sur la surface en fonction du temps de contact est présenté dans la figure 6-12.

Nous avons remarqué qu'il a un comportement similaire à celui du Ca, du Zn et du C. Cependant, sa quantité migrée est faible par rapport aux autres élément. Cela est dû à sa présence initialement à l'état de traces.

A partir de l'étude du taux de variation de masse nous avons conclu que la migration globale se stabilise au 5<sup>ème</sup> jour. Ce résultat est compatible avec l'analyse par LIBS dans le cas du carbone. Cependant, la migration du Complexe Ca/Zn et du monomère est plus rapide et s'arrête au 4<sup>ème</sup> jour. C'est le résultat de leurs faibles masses molaires qui leur confèrent une grande mobilité.

D'après les figures précédentes (6-9 à 6-12), nous avons remarqué que la migration atteint son maximum vers le 5<sup>ème</sup> jour. Donc on a fait l'analyse par LIBS des échantillons de chaque série ayant été mise en contact avec huile d'olive pendant 6 jours dans le but de déterminer les meilleures conditions de traitement. Pour cela, nous avons suivi l'évolution du zinc car il n'est présent que dans le complexe Ca/Zn et ne se trouve pas dans l'huile d'olive. C'est l'élément traceur de notre étude.

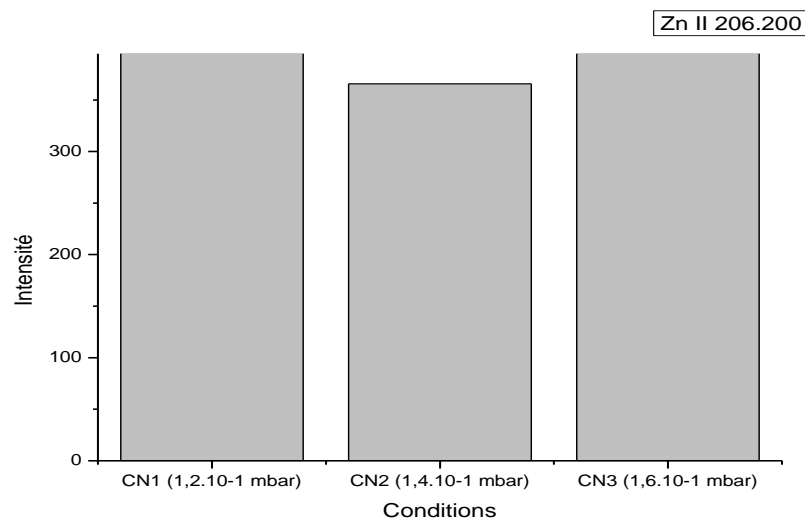
Les histogrammes des figures (6-13 à 6-15) illustrent l'étude des paramètres (puissance, pression et temps de traitement) pour l'élément Zn. La migration faible de cet élément est représentée par l'histogramme le plus intense ce qui correspond à un traitement efficace et vice versa.



**Fig. 6-13:** Teneur en zinc des pastilles de PVC traitées sous différentes puissance (CN1 et CN4)

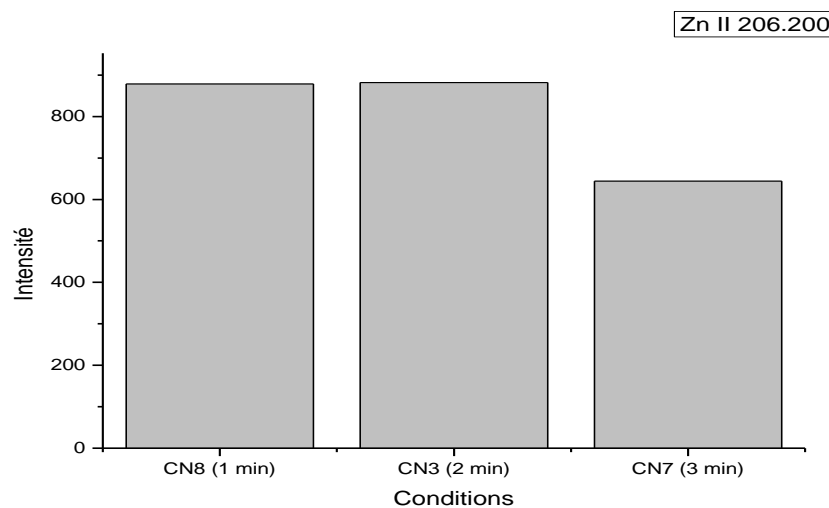
La figure 6-13 montre la différence entre un traitement effectué sous la CN1 (30 W) et un traitement sous la CN4 (50 W), l'écart entre les deux histogrammes confirme l'efficacité d'un traitement effectué à 30 W.

En effet, l'augmentation de la puissance augmente la densité des espèces excitée dans le plasma [41]. Par conséquent, le bombardement de la surface du PVC par ces espèces augmente. De ce fait, une augmentation excessive de ce paramètre opératoire pourrait mener à la détérioration du matériau.



**Fig. 6-14:** Teneur en zinc des pastilles de PVC traitées sous différentes pression (CN4, CN5 et CN6)

Les résultats de l'étude de l'effet de la pression sur la migration de zinc sont présentés dans la figure 6-14. En comparant entre les conditions CN4, CN5 et CN6, on conclut que la migration du Zn n'a pas été affecter par la variation de pression.



**Fig. 6-15:** Teneur en zinc des pastilles de PVC traitées pendant différents temps (CN8, CN3, CN7)

La figure 6-15 montre l'effet du temps de traitement sur la variation de la quantité de zinc à la surface du PVC. Nous avons comparé entre les conditions CN8, CN3 et CN7. L'histogramme correspondant à la CN7 est le moins intense. Donc, la migration dans ce cas est plus importante. Ce qui confirme le résultat obtenu par l'analyse de la morphologie de surface par le MEB.

### 6.5 Etude par spectroscopie IRTF

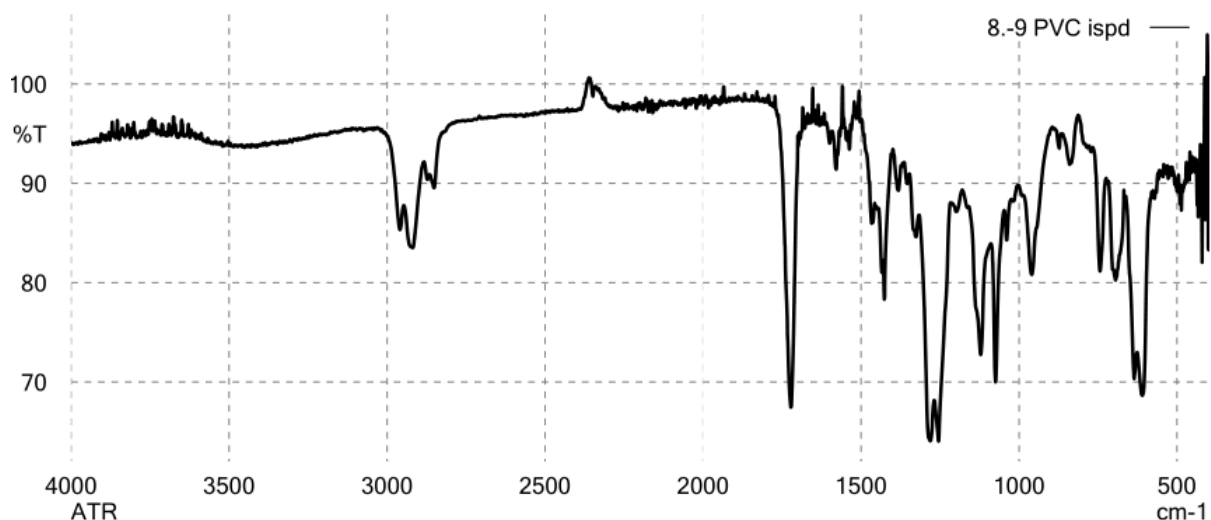
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon dans l'infrarouge.

L'identification des groupements fonctionnels a été réalisée par une base de données fournie par le laboratoire du département SIE (Sécurité, Hygiène et Environnement) de l'IAP (Institut Algérien du Pétrole). Il est à signaler que la bande caractéristique de la fonction  $\text{COO}^-$  n'existait pas dans la base de données, donc on l'a recherchée dans la littérature [55].

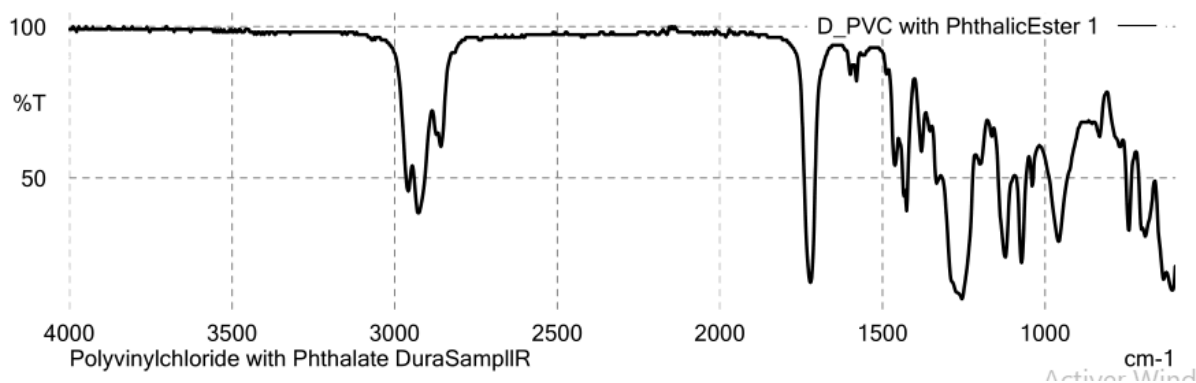
Les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels constituant le milieu simulateur ainsi que les additifs ajoutés à la résine de PVC sont regroupées dans le tableau 6-4 :

**Tableau 6-4:** Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels importants du PVC

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupement fonctionnel	Elément
1700-1760	COOH	Huile d'olive, huile de soja, acide stéarique, acide oléique, acide linoléique
1740	C=O	DBP, huile d'olive, huile de soja, acide stéarique, acide oléique, acide linoléique, complexe Ca/Zn
1600	COO-	Complexe Ca/Zn
1000-1260	C-O	DBP, huile d'olive et huile de soja, complexe Ca/Zn
1426-1432	CH <sub>2</sub>	PVC, huile d'olive, huile de soja, acide stéarique, acide oléique, acide linoléique, DBP



**Fig. 6-16:** Spectre infrarouge d'un échantillon de PVC traité sous la CN8 et ayant été en contact avec huile d'olive pendant 9 jours



**Figure 6-17:** Spectre infrarouge du PVC avec Phtalates

La figure 6.16 montre le spectre IRTF d'un échantillon de PVC traité sous la CN8 et ayant été en contact avec huile d'olive pendant 9 jour. Tandis que la figure 6-17 montre le spectre IRTF du PVC avec phtalates, fourni par le logiciel LabSolution.

La comparaison entre ces spectres a permis de confirmer la présence des phtalates dans notre échantillon grâce à la bande située à  $1740\text{ cm}^{-1}$  qui est très intense.

Nous avons fait une étude semi quantitative en calculant les rapports d'absorbance des groupements C=O, C-O, COO<sup>-</sup> et COOH. Nous avons pris la bande du groupement CH<sub>2</sub> située à  $1426\text{ cm}^{-1}$  comme référence car elle est caractéristique du PVC. Le rapport d'absorbance est donné par :

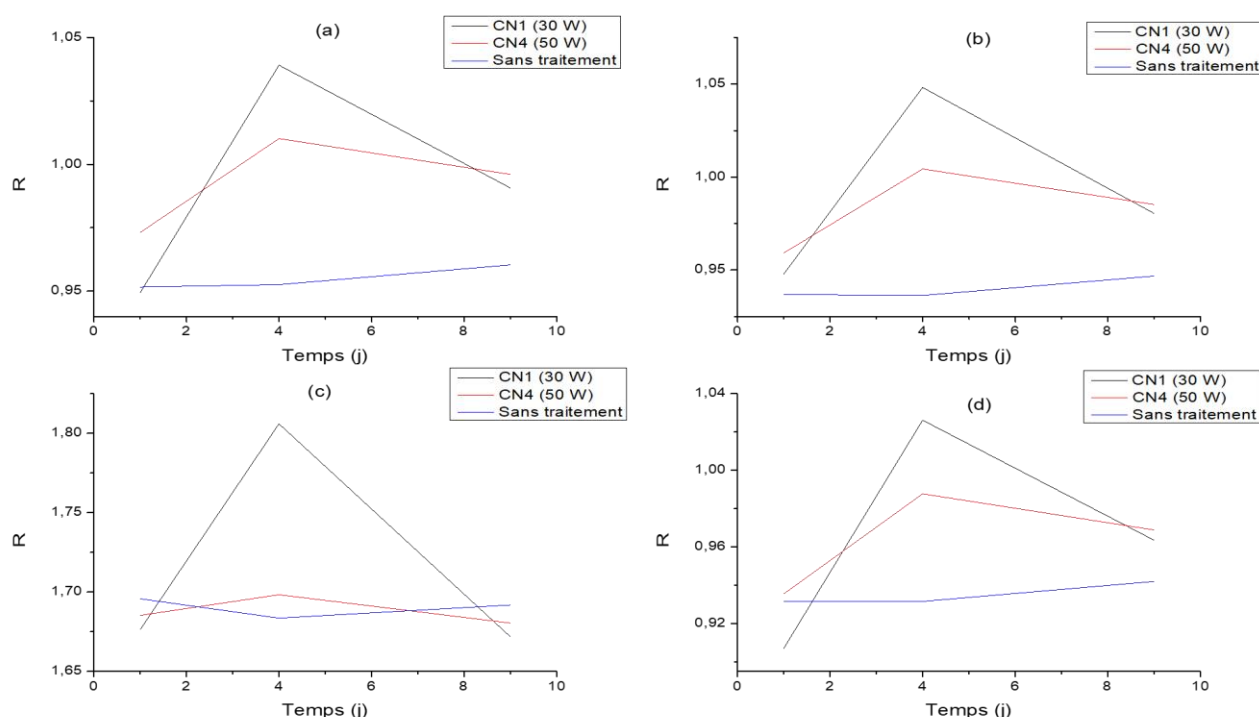
$$R = \frac{A}{A_r}$$

A : absorbance du groupement fonctionnel.

A<sub>r</sub> : absorbance du groupement CH<sub>2</sub>.

### 6.5.1 Influences de la puissance sur les rapports d'absorbance

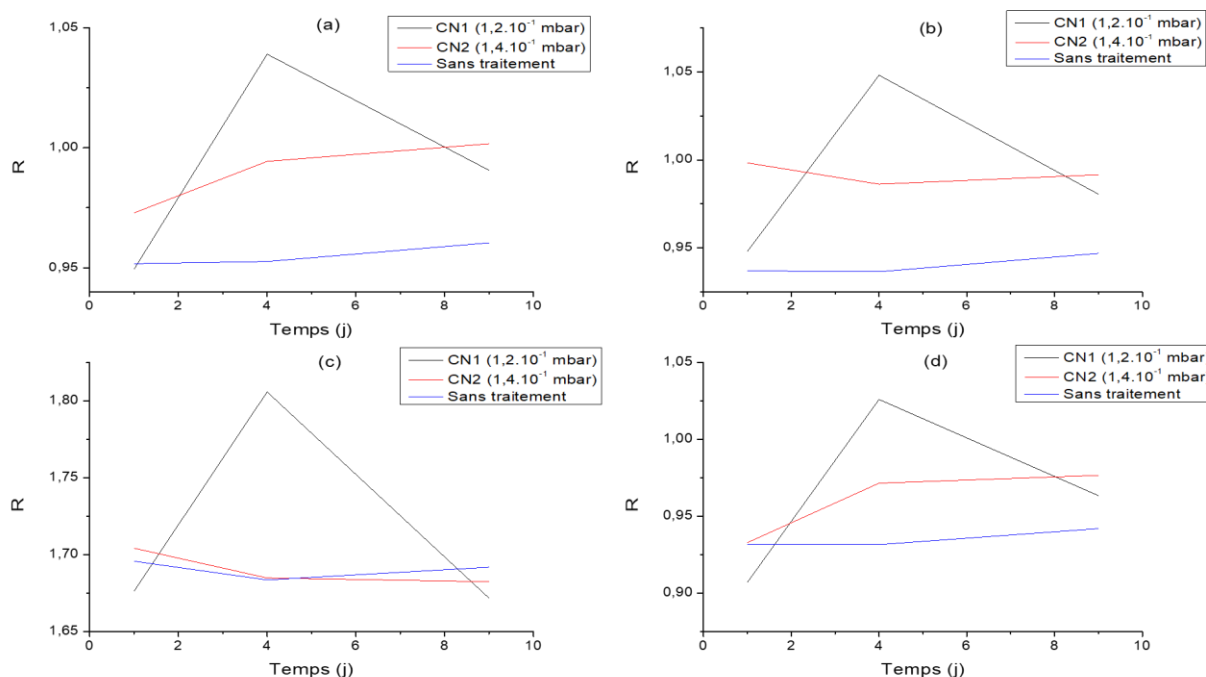
L'effet de la puissance sur les rapports d'absorbance est illustré par la figure 6-18. Nous avons observé dans les figures (a, b et d) une augmentation des rapports d'absorbance du premier au 4<sup>ème</sup> jour. Cette augmentation est due essentiellement au phénomène de sorption. A partir du 4<sup>ème</sup> jour, une migration des additifs apparait à travers la diminution des rapports d'absorbance. La migration est plus faible dans le cas d'une puissance de 30 W.



**Fig. 6-18:** Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive pour les groupements : (a) C=O ; (b) C-O ; (c) COO- et (d) COOH

### 6.5.2 Influence de la pression sur les rapports d'absorbances

La figure 6-19 (a, b, c, et d) montre l'effet de la pression sur les rapports d'absorbance. Nous avons remarqué que les rapports d'absorbance des pastilles traitées à une pression de  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mbar sont supérieurs à ceux des pastilles traitées à  $1,4 \cdot 10^{-1}$  mbar. Donc, le traitement effectué à une pression de  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mbar est meilleur. Tandis que le traitement effectué à  $1,4 \cdot 10^{-1}$  mbar a induit une augmentation du nombre des collisions entre les espèces ainsi qu'une augmentation de la température. Ce qui a provoqué une dégradation de la surface du polymère.



**Fig. 6-19:** Variation du rapport d’absorbance en fonction du temps de contact avec l’huile d’olive pour les groupements : (a) C=O ; (b) C-O ; (c) COO- et (d) COOH

Nous avons constaté à partir des figures 6-18 et 6-19, que les rapports d’absorbances pour les pastilles traitées sont les plus élevés. De ce fait la migration est plus importante dans les échantillons qui n’ont pas subi un traitement. Par conséquent, les pastilles de PVC traités ont montré une bonne résistance à la migration. Ceci est expliqué par la formation d’une couche de réticulation au cours du traitement. Cette réticulation agit comme une barrière empêchant la migration des additifs.

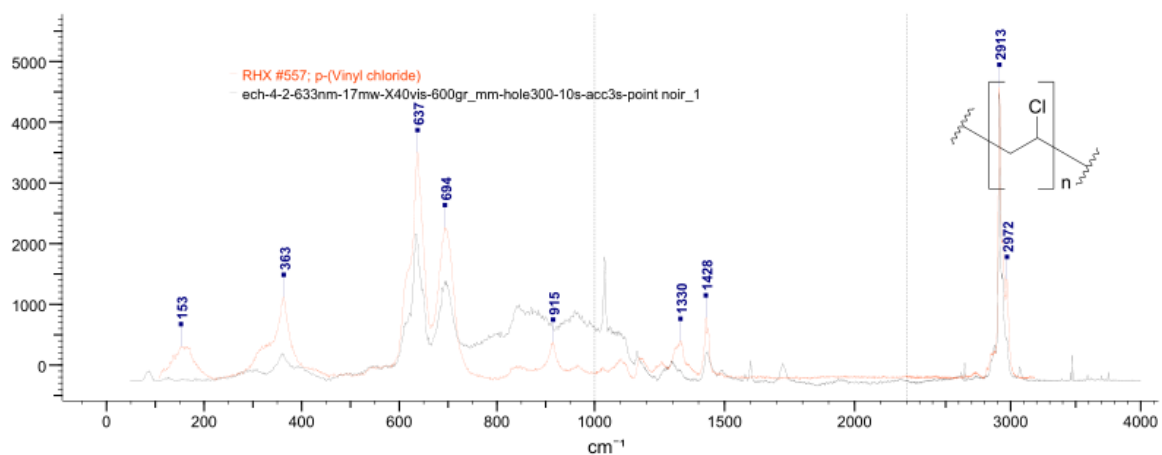
## 6.6 Etude par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non-destructive. Elle permet l’identification et la quantification des éléments présents dans un échantillon par l’étude du spectre de la lumière diffusée par ce dernier. En général, les bandes fortes du spectre IR d’un composé correspondent aux bandes faibles du Raman et inversement. Raison pour laquelle elles sont souvent utilisées simultanément.

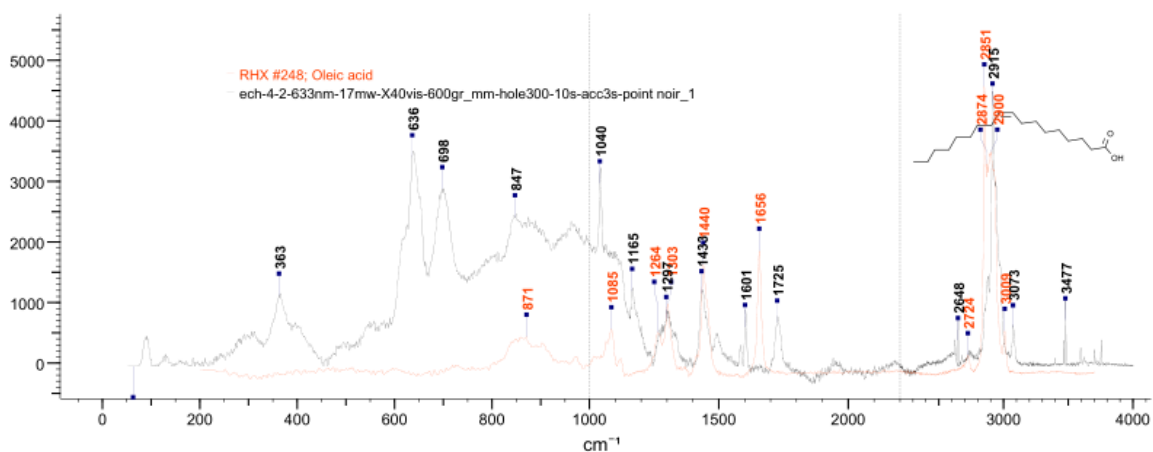
En spectroscopie IR, la molécule doit subir un changement de moment dipolaire pendant la vibration (une molécule non symétrique) pour qu’elle soit détectée. Tandis que la spectroscopie Raman repose sur la détection des changements de polarisabilité (le nuage d’électrons doit subir un changement de position) des molécules pendant la vibration.

### 6.6.1 Etude qualitative

L'identification des pics du spectre Raman a été réalisée par la base de données RHX. Tout d'abord, on a comparé nos spectres avec les spectres de références et on a pu déterminer la présence de trois composants : le PVC (Fig. 6-20), l'acide oléique (Fig. 6-21) et l'huile d'olive (Fig. 6-22).

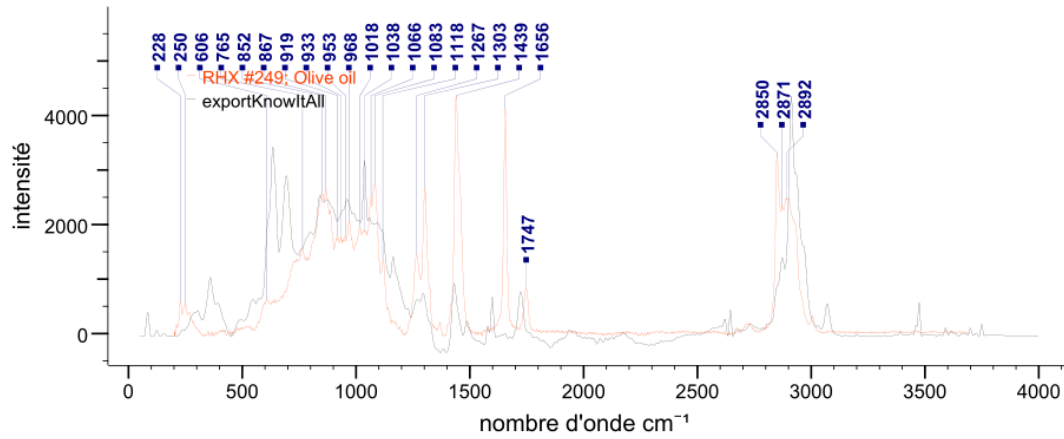


**Fig. 6-20:** Spectre de PVC et d'un échantillon traité sous la CN4 et immergé dans l'huile pendant 2 jours



**Fig. 6-21:** Spectre de l'acide oléique et d'un échantillon traité sous la CN4 et immergé dans l'huile pendant 2 jours





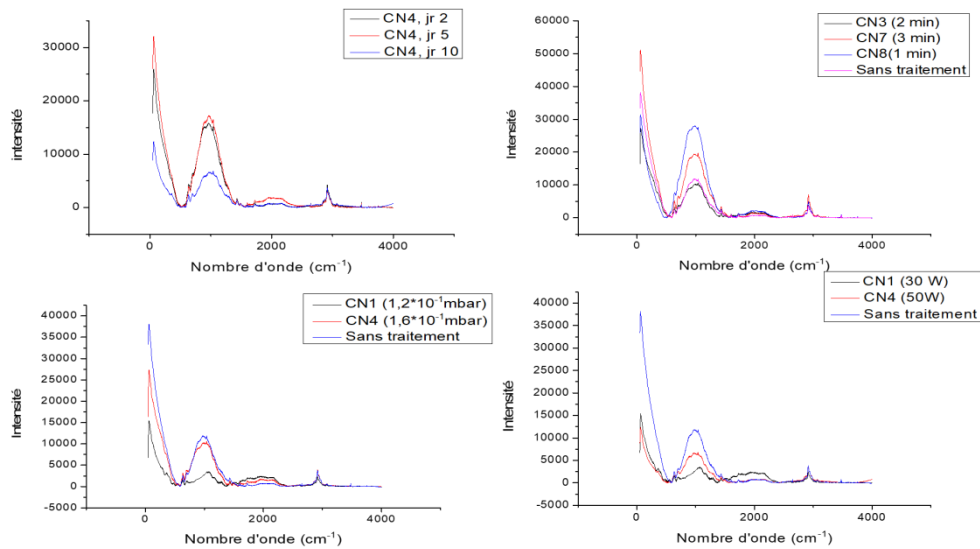
**Fig. 6-22:** Spectre Raman de l'huile d'olive et d'un échantillon traité sous la CN4 et immergé dans l'huile pendant 2 jours

Le spectre Raman de l'huile d'olive et d'un échantillon traité sous la CN4 ayant été immergé dans l'huile d'olive est représenté sur la figure 6-22. Nous avons observé de cette dernière une grande similarité entre les deux spectres. En effet, certains pics apparaissent sur les mêmes positions. De cela nous avons conclu que la sorption est à l'origine de la présence de l'huile d'olive dans les pastilles de PVC.

En utilisant la base de données RHX, on a pu également déterminer la présence de certains groupements fonctionnels des additifs du PVC (Annexe 14).

### 6.6.2 Etude semi-quantitative

La figure 6-23 montre les spectres Raman de plusieurs pastilles de PVC traitées sous différentes conditions.



**Fig. 6-23:** Spectres des pastilles de PVC traitées sous différentes conditions

Pour faire une étude semi-quantitative, il faut choisir un pic de référence qui sera présent dans tous les spectres. Ensuite on calcule les rapports des surfaces des pics dont on souhaite suivre l'évolution par rapport aux surfaces des pics de références :

$$R = \frac{S}{S_{réf}}$$

S : surface sous le pic caractéristique de l'élément dont souhaite suivre l'évolution.

S<sub>réf</sub> : surface sous le pic de référence.

On prendra la bande à environ 700 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la liaison C-Cl comme référence car elle est propre au PVC et n'est présente dans aucun des additifs.

Le tableau 6-5 regroupe les fonctions suivies pour l'étude de l'influence des différentes conditions de traitement sur les échanges de matière entre les pastilles de PVC et le milieu simulateur :

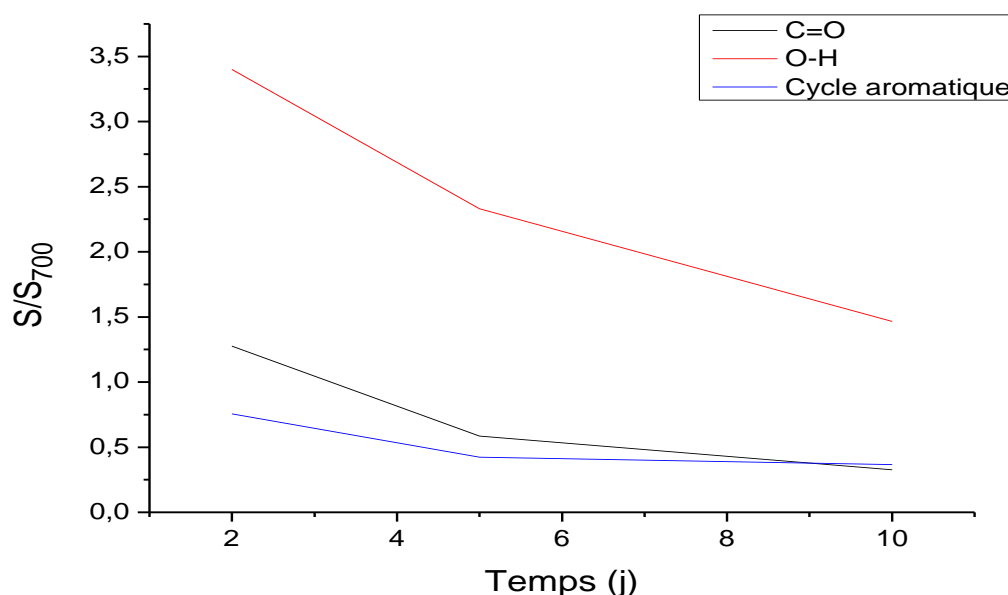
**Tableau 6-5:** Groupements fonctionnels suivis pour l'étude semi-quantitative

Groupement caractéristique	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Élément
C-Cl	700	PVC
C=O	1727	DBP, acide stéarique, complexe Ca/Zn, huile de soja et huile d'olive
O-H	2916	Acide stéarique, huile de soja et huile d'olive
Cycle aromatique	1435	DBP

### 6.6.2.1 Influence de la durée d'immersion dans l'huile d'olive sur les rapports de surface

La figure 6-24 représente le suivi des bandes caractéristiques des liaisons C=O, O-H et du cycle aromatique dans les pastilles de PVC par rapport au temps. Nous avons remarqué que tous les rapports de surface diminuent avec le temps, ce qui signifie qu'une migration des additifs du PVC au milieu simulateur a eu lieu.

Nous avons remarqué également que la cinétique de diminution est plus élevée pendant les premiers jours, et qu'elle commence à se stabiliser à partir du 5<sup>ème</sup> jour. Ce comportement est similaire à celui observé par les techniques précédentes. En effet, le transfert de matière ayant lieu est le résultat de la présence d'un gradient de concentration des constituants du système. Donc, lorsque la concentration des additifs dans les deux milieux atteint l'équilibre, les échanges de matière entre l'huile d'olive et le PVC deviendront minimaux [27].



**Fig. 6-24:** Evolution des bandes des liaisons C=O, O-H et du cycle aromatique en fonction du temps d'immersion dans l'huile d'olive

### 6.6.2.2 Influence des paramètres opératoires (puissance, pression et durée de traitement)

L'analyse par spectroscopie Raman a complété les résultats obtenus par les techniques d'analyse précédentes.

Les figures (6-25 à 6-28) montrent l'influence des conditions de traitement sur les rapports de surface des groupements O-H, cycle aromatique et C=O. Le rapport de surface le plus élevé correspond à une migration minimale et vice versa.

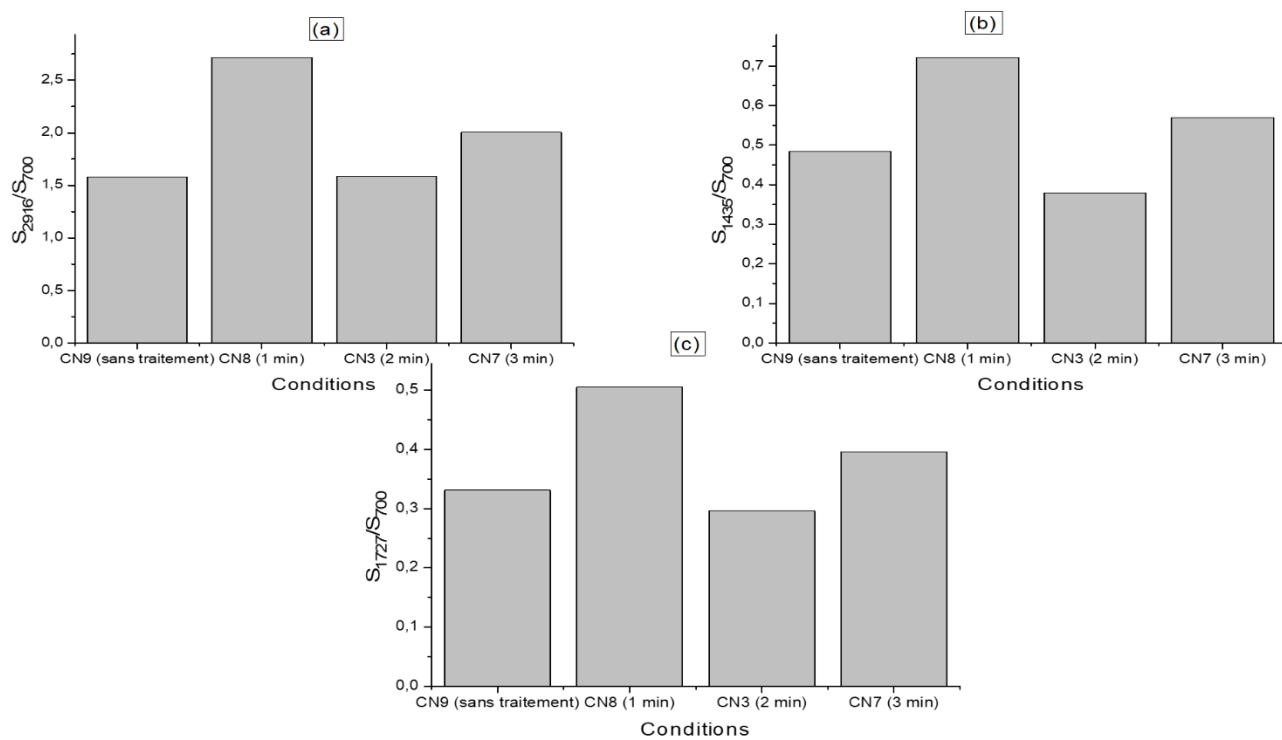
La figure 6-25 représente les rapports de surface des groupements O-H, cycle aromatique et C=O en fonction du temps de traitement. Pour les trois groupements, l'histogramme le plus intense est obtenu dans le cas d'un traitement de 1 min. De ce fait, la migration des additifs portant ces groupements est minimale.

Le suivi des rapports des surfaces en fonction de la pression est illustré par la figure 6-26. Nous remarquons que l'histogramme correspondant à un traitement sous une pression de  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mbar est le plus intense pour les trois groupements suivis. Donc, le traitement effectué à cette pression est meilleur.

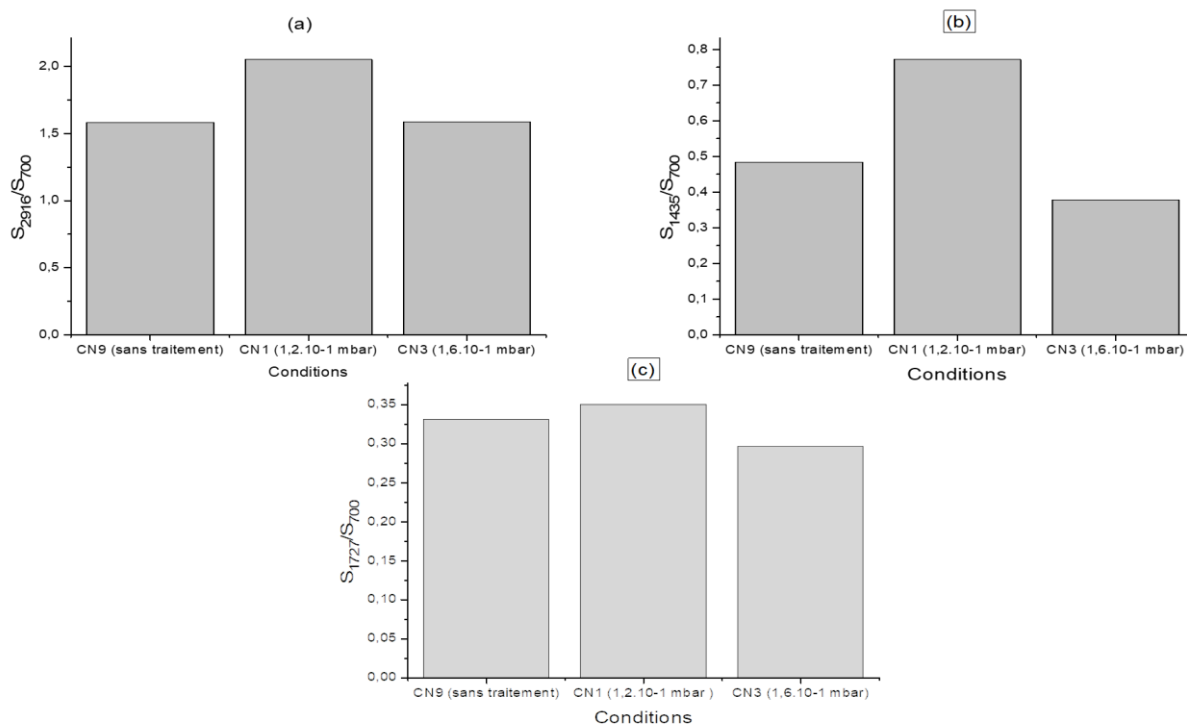
Enfin, la figure 6-27 montre l'effet de la puissance sur les rapports de surfaces des groupement C=O, cycle aromatique et O-H. Nous avons observé que le rapport est plus élevé dans le cas de la puissance la plus faible, à savoir 30 W.

Globalement, les résultats obtenus par la spectroscopie Raman sont complémentaires à ce qui a été déjà conclu par les techniques d'analyses utilisés précédemment. Cette technique

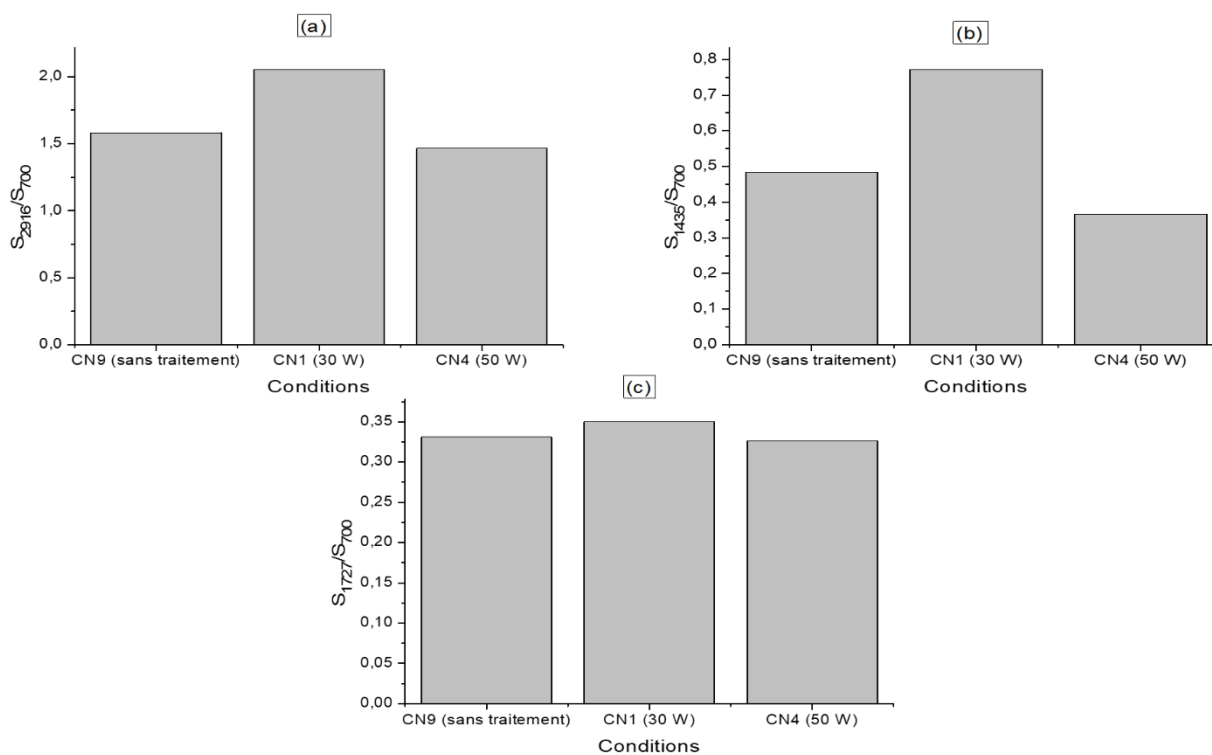
a confirmé l'efficacité du traitement par plasma d'argon. Elle nous a permis également de déterminer les conditions optimales pour un traitement meilleur.



**Fig. 6-25:** Rapports des surfaces pour différents temps de traitement des groupements : (a) O-H ; (b) Cycle aromatique et (c) C=O



**Fig. 6-26:** Rapports des surfaces pour différentes pressions des groupements : (a) O-H ; (b) Cycle aromatique et (c) C=O



**Fig. 6-27 :** Rapports des surfaces pour différentes puissances des groupements : (a) O-H ; (b) Cycle aromatique et (c) C=O

### Conclusion générale

Le présent travail tend à développer une approche visant à réduire les interactions contenu-contenant, en traitant la surface des polymères exposés à une source plasma froid avec de l'argon comme gaz vecteur.

Les réticulations en surface sont souvent utilisées pour améliorer les performances des polymères. En effet, ces phénomènes peuvent augmenter la force de liaison de la surface, en formant une couche très cohésive sur le polymère.

L'efficacité du traitement de surface par plasma dépend de quatre paramètres : la puissance, la pression, le temps d'exposition et la distance entre la source plasma et le polymère.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- L'étude de la variation de masse a permis de mettre en évidence les phénomènes de transfert de matière entre les pastilles de PVC et le milieu simulateur.
- L'analyse morphologique par le MEB a permis de prouver l'existence de la migration entre les pastilles de PVC et les milieux simulateurs à travers l'observation de la rugosité des surfaces des échantillons.
- La technique LIBS a confirmé les résultats obtenus par l'étude de la variation de masse et el MEB.
- Les spectroscopies IRTF et RAMAN sont deux techniques complémentaires qui ont permis de suivre les groupements caractéristiques grâce à une estimation semi quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances et de surfaces en fonction du temps de contact.
- Les conditions de traitement de surface du PVC par plasma d'argon qui ont permis de diminuer les interactions PVC/huile d'olive sont : 1 min pour la durée de traitement,  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mbar pour la pression et 30 W pour la puissance.
- Une augmentation excessive des paramètres opératoires pourrait mener à la détérioration du matériau par la température et les rayonnements UV émis par le plasma.

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

- Optimiser les conditions opératoires du traitement de surface par la méthode des plans d'expérience.
- Compléter l'optimisation du procédé en étudiant l'influence des puissances inférieures à 30 W et des pressions inférieurs à  $1,2 \cdot 10^{-1}$  mbar.
- Approfondir l'étude de la migration spécifique du DBP par CG/SM (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)
- Suivre la teneur en Zn dans les pastilles de PVC par la technique SAA ou ICP/MS (La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif).
- Caractériser l'huile d'olive par la techniques LIBS ou d'autres techniques.
- Faire une étude technico-économique du procédé à l'échelle industrielle.

## Références bibliographiques

- [1] F. BENMEZIANE. Emballage [en ligne]. [Consulté le 23 juin 2019]. Disponible sur : <[http://www.djamiatic.net/downloads/Cours\\_Emb\\_2.pdf](http://www.djamiatic.net/downloads/Cours_Emb_2.pdf)>.
- [2] Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur [en ligne]. [Consulté le 23 juin 2019]. Disponible sur : <<http://agrotheque.free.fr/emballage.pdf>>.
- [3] Conseil de la transformation agroalimentaire et des produit de consommation. Guide de l'emballage alimentaire [en ligne]. [Consulté le 08 mars 2019]. Disponible sur <[https://conseiltaq.com/wp-content/uploads/2017/05/Guide\\_emballage\\_F.pdf](https://conseiltaq.com/wp-content/uploads/2017/05/Guide_emballage_F.pdf)>.
- [4] L. PIERGIOVANNI, S. LIMBO. Food packaging materials. SpringerBreifs in molecular science. Palermo, Italie : Salvatore PARISI, 2016. 78p. ISBN 978-3-319-24730-4.
- [5] all4Pack Paris. Chiffres-clés, enjeux et tendance du marché de l'emballage dans le monde [en ligne]. [Consulté le 19 avril 2019]. Disponible sur <[https://www.all4pack.fr/Media/All-4-Pack\\_Medias/Fichiers/FicheMarche\\_Emballage\\_Monde](https://www.all4pack.fr/Media/All-4-Pack_Medias/Fichiers/FicheMarche_Emballage_Monde)>.
- [6] G. L. ROBERTSON. Introduction to food packagin, structure and related properties of plastic polymers. In : Food packaging, principles and practice. 2<sup>nd</sup> édition. New York : Tylor and Francis, 2006, p. 1-56. ISBN 13 :978-0-8493-3775-8.
- [7] V. A. VACLAVIK, E. W. CHRISTIAN. Essentials of food science, 4th edition. New York : D. R. HELDMAN, 2014. 499p. ISBN 978-1-4614-9137-8.
- [8] N. BENSLIMANE. Contribution à l'élaboration d'un plan de contrôle des emballages plastiques en contact avec les denrées alimentaires. 58p. Thèse de Master : science des aliments : Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd : 2014.
- [9] M. FONTANILLE, J. P. VAIRON. Polymérisation. In : Plastochimie et analyses physico-chimiques. Technique de l'ingénieur. Paris : 2012, AM3040, p77-92.
- [10] Institut national de recherche et de sécurité. Plastique, risque et analyse thermique : les additifs [en ligne]. [13 mai 2019]. Disponible sur : <[http://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES\\_DocCompagnon\\_11-1/3%20Additifs%20avril%202019.pdf](http://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_DocCompagnon_11-1/3%20Additifs%20avril%202019.pdf)>.
- [11] X. ZHANG, C. ZHANG, J. M. HANKETT, and Z. CHEN. Molecular Surface Structural Changes of Plasticized PVC Materials after Plasma Treatment. Langmuir. 2013. 11p.
- [12] The Wiley encyclopedia of packaging technology. 3<sup>ème</sup> édition. USA : K. L. Yam, 2009, 1366p. ISBN 978-0-470-08704-6.
- [13] J. P. TROTIGNON, J. VERDU, A. DPBRACZTNSKI, M. PIPERAUD. Matières plastiques : structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation. Nouv. Ed, Fernand Nathan. Paris : Afnor, 1996. - VII-232 p. ISBN: 978-2-09-176572-3.

- [14] J. F. AGASSANT, C. BINETRUY, P. KRAWCZAK, M. F. LACRAMPE. Plastiques et composites Ti100. Matières thermoplastiques : monographies. 2<sup>éd</sup> Techniques de l'ingénieur : 2012 , - VII - 448 p. ISBN : 978-2-85059-587-5.
- [15] M. O. BOUSSOUM. Etude de méthodes de traitements pour diminuer la migration à partir des emballages en PVC. 165p. Thèse de Doctorat : Génie de l'environnement : Ecole Nationale Polytechnique, Alger : 2012.
- [16] Y. R. HOCINE. Nouvelle approche pour diminuer la contamination à partir des emballages alimentaires en PVC. 125p. Mémoire du projet de fin d'études d'ingénieur : Génie de l'environnement : Alger, ENP : 2009.
- [17] Greenfacts. Phtalates [en ligne]. [Consulté le 19 mai 2019]. Disponible sur : <<https://www.greenfacts.org/fr/dbp-dibutyl-phthalate/dbp-dibutyl-phthalate-greenfacts.pdf>>.
- [18] Greenpeace. Le polychlorure de vinyle [en ligne]. [Consulté le 09 mai 2019]. Disponible sur <[https://www.greenpeace.ch/wp-content/uploads/2017/01/2008\\_Chimie\\_Fiche\\_PVC.pdf](https://www.greenpeace.ch/wp-content/uploads/2017/01/2008_Chimie_Fiche_PVC.pdf)>.
- [19] K. BENSEGHIER, O. KHAMED Oussama. Huiles Alimentaire de graines Pinus pinea : extraction et caractérisation physico-chimique. 127p. Mémoire de fin d'étude : Technologie Alimentaire : Université Kasdi Merbah, Ouargla : 2014.
- [20] S. ADDOU. Etude des paramètres physico-chimiques et organoleptiques de l'huile d'olives de la variété Siguoise dans la région de Tlemcen. 64p. Mémoire de Master : Agronomie : Université de Tlemcen : 2017.
- [21] K. BEDJAOUI, S. BENSALÉM. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive de deux variétés étrangères : Picholine marocaine et Maurino. 95p. Mémoire de fin d'étude : Contrôle de qualité et analyses : Université Abderrahmane MIRA de Béiaia : 2012.
- [22] S. SELKA, A. K. TCHOUAR. Contribution à l'étude physico-chimique et organoleptique de deux huiles d'olive d'extraction traditionnelle et industrielle de la wilaya de Tlemcen. 122p. Mémoire de Master : Agronomie : Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen : 2014.
- [23] A. BOUDIAF, Abderrahmane. Etude de l'effet du traitement par source plasma inductif sur les interactions contenu/contenant, cas des emballages destinés corps gras. 91p. Mémoire de fin d'étude : Génie de l'environnement : Ecole nationale polytechnique, Alger : 2018.
- [24] S. K. VIMALA BHARATHI, J. A. MOSES, C. ANANDHARAMAKRISHNAN. Interaction Phenomena Between Packaging and Product. In : Bio-based Materials for Food Packaging : Green and Sustainable Advanced Packaging Materials. Springer. Singapore : A. SHAKEEL, 2018, p 33-56. ISBN 978-981-13-1909-9.
- [25] O. ZAKI. Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène. 193p. Thèse de Doctorat : Génie des procédés : Université Paris-Est : 2008.



- [26] N. TAFOUGHALT. La détermination du taux de migration globale : cas d'emballages destinés au conditionnement d'huile produite par CEVITAL. 63p. Thèse de Master : Sciences Biologiques : Université Abderrahmane Mira de Bejaïa : 2017.
- [27] O, BENBELKACEM. Etudes des interactions tuyaux d'adduction à base de polychlorure de vinyle-eau potable. 113p. Mémoire de Magister : Génie de l'environnement : Ecole nationale polytechnique, Alger : 2005.
- [28] Institut Français pour la nutrition. Evaluation et gestion des risques : Exemple des matériaux d'emballage à contact alimentaire [en ligne]. [Consulté le 14 mai 2019]. Disponible sur : <<http://alimentation-sante.org/wp-content/uploads/2011/07/LS-IFN-145.pdf>>.
- [29] A. METHIA AKLI, M. A. REZZOUG. Etude de la diffusion de l'irganox 1076 recyclé à base de PEHD. 114p. Thèse de Master : Génie des procédés : UNIVERSITE Abderrahmane MIRA de Béjaïa : 2017.
- [30] D. ATEK-AZEMDROUB. Etude des interactions contenant-contenu dans le cas du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée. Nombre de volume et de pages. Thèse de Doctorat : Génie de l'environnement : Ecole Nationale Polytechnique, Alger : 2010.
- [31] A. MOULOUD, M. BOUZEMBOUA. Etude de la stabilité de matériaux d'emballage (polymère et métallique) en contact avec des simulants alimentaires. 116p. Mémoire de Master : Génie alimentaire : Université Abderrahmane Mira de Bejaïa : 2018.
- [32] X. ZHANG, C. ZHANG, J. M. HANKETT, Z. CHEN .Molecular Surface Structural Changes of Plasticized PVC Materials after Plasma Treatment. Langmuir [en ligne]. 2013, [consulté le 14 mai 2019]. 11p. Disponible sur ACS Publications.
- [33] P. Y. PENNARUN. Migration à partir de bouteilles en PET recyclé : Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles. 293p. Thèse de Doctorat : Chimie : Université de Reims Champagne-Ardenne : 2001.
- [34] F. DE CHAMPS. Application des plastiques : Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments. Techniques de l'ingénieur, 2004. p. 131-142.
- [35] Décret exécutif n° 16-299 du 23 novembre 2016 fixant les conditions et les modalités d'utilisation des objets et des matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires ainsi que les produits de nettoyage de ces matériaux.
- [36] A. FRIDMAN, Plasma Chemistry. New York : Cambridge University Press, 2008. 1022p. ISBN-13 978-0-521-84735-3.
- [37] K. GAZELI. Étude expérimentale de micro-plasmas froids à la pression atmosphérique générés par des hautes tensions de formes différentes. 290p. Thèse de Doctorat : Physique : Université de Patras, Grèce : 2015.
- [38] S. GHERRAS. Interaction Polymères-Plasma : fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique. 61p. Thèse de Master : Science de la matière : Université Aboubakr Belkaïd, Tlemcen : 2016.

- [39] L. BRES. Interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces thermoplastiques industrielles : application à l'activation de surface. 194p. Thèse de doctorat : Ingénierie des plasmas : Université de Toulouse : 2017.
- [40] L. BENTERROUCHE. Investigation sur l'application des plasmas froids dans la stérilisation. 184p. Thèse de doctorat : Electronique : Université Frères Mentouri, Constantine : 2015.
- [41] M. M. ALIM. Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma hybride-application : traitement de surface par nitruration. 139p. Thèse de doctorat : Matériaux et composants : USTHB : 2017.
- [42] H. BAHOUH. Modèle fluide d'une décharge plasma radiofréquence. 177p. Thèse de doctorat : Electronique : Université de Constantine 1 : 2014.
- [43] P.K. CHU, J.Y. CHEN, L.P. WANG, N. HUANG. Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering* [en ligne]. 2002, vol 36, n° 5-6, [Consulté le 19 mai 2019]. p. 143-206. Disponible sur Elsevier.
- [44] E.M. LISTON, L. MARTINAU, M.R. WERTHEIMER. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology* [en ligne]. 1993, vol 7, n°10, [Consulté le 19 mai 2019]. p.1091-1127. Disponible sur ResearchGate.
- [45] S. GHERRAS. Interaction Polymères-Plasma : fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique. 61p. Mémoire de Master : Physique des gaz et des plasmas : Université Aboubakr Belkaïd, Tlemcen : 2016.
- [46] F. ROUESSAC, A. ROUESSAC. Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales : cours et exercices corrigés. 7<sup>ème</sup> édition. France :Dunod, 2009 . 511p. Sciences sup. ISBN : 978-2-10-051861-6.
- [47] S. DRISSI, I. ANAJAR. Spectroscopie Raman. 24p. Mémoire en Science de la Matière Physique : Faculté polydisciplinaire de Ouarzazate : 2017.
- [48] C. DAHER. Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. 224p. Thèse de Doctorat : Chimie physique et analytique : Université Pierre et Marie Curie : 2012.
- [49] N. BENSADIA, M. GHERZOULI. Etude spectroscopique d'émission d'un plasma d'alumine et d'aluminium créé par un laser sous ambiance atmosphérique. 65p. Mémoire de Master : Chimie : USTHB : 2018.
- [50] VIALLET. Microscopie électronique à balayage [en ligne]. [Consulté le 20 mai 2019]. Disponible sur : <[https://etud.insa-toulouse.fr/~bouvot/Cours/3IMACS/Ondes\\_nano/TP\\_meb/Bouvot\\_TP\\_MEB.pdf](https://etud.insa-toulouse.fr/~bouvot/Cours/3IMACS/Ondes_nano/TP_meb/Bouvot_TP_MEB.pdf)>.
- [51] Techniques d'analyse par imagerie. 2<sup>ème</sup> édition. G. BURGOT, F. PELLERIN, P. LE PARLOUR, G. DURAND. Techniques de l'ingénieur, 2012. - VII-218 p. ISBN : 978-2-85059-676-6.

[52] V. THIRION-MERLE. Spectrométrie de fluorescence X [en ligne]. [Consulté le 20 mai 2019]. Disponible sur : <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01393984/document>>.

[53] L. RIHANI. L'effet du Di-n-Butyl Phthalate (DBP) sur les paramètres hématologiques, biochimiques et les paramètres de la reproduction chez le lapin mâle *Oryctolagus Cuniculus*. 163p. Thèse de Doctorat : Biologie Animale Environnementale : Université Badji-Mokhtar, Annaba : 2014.

[54] S. TAJIMA, K. KOMVOPOULO. Effect of reactive species on surface crosslinking of plasma-treated polymers investigated by surface force microscopy. *Applied physics letters* [en ligne]. 2006, vol 89, n°124102, [Consulté le 28 juin 2019]. Disponible sur ResearchGate.

[55] Spectroscopie infrarouge [en ligne]. [23 juin 2019]. Disponible sur : <[http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/pdf\\_chimie/spectro\\_IR.pdf](http://www4.ac-nancy-metz.fr/physique/liens/Jumber/pdf_chimie/spectro_IR.pdf)>.

## Annexes

**Annexe 1 :** Masse des échantillons traités sous la CN1 (2 min, 30 W, 0.12 mbar) et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C, avec le taux de variation

L'échantillon	Masse avant	Masse après	Masse après	Taux de
Ec1	181	181	179	-1,11731844
Ec2	179	179	173	-3,46820809
Ec3	168	167	161	-3,72670807
Ec4	166	165	157	-5,0955414
Ec5	169	169	159	-6,28930818
Ec6	163	163	152	-7,23684211
Ec7	162	161	149	-8,05369128
Ec8	165	165	153	-7,84313725
Ec9	187	186	169	-10,0591716
Ec10	180	180	158	-13,9240506

**Annexe 2 :** Masse des échantillons traités sous la CN2 (2 min, 30 W, 0.14 mbar) et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C, avec le taux de variation

L'échantillon	Masse avant	Masse après	Masse après	Taux de
Ec1	181	181	176	-2,84090909
Ec2	167	166	160	-3,75
Ec3	190	189	183	-3,27868852
Ec4	152	151	140	-7,85714286
Ec5	168	167	155	-7,74193548
Ec6	160	159	147	-8,16326531
Ec7	160	159	147	-8,16326531
Ec8	182	181	167	-8,38323353
Ec9	157	156	142	-9,85915493
Ec10	174	173	154	-12,3376623

**Annexe 3 :** Masse des échantillons traités sous la CN3 (2 min, 30 W, 0.16mbar) et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C, avec le taux de variation

L'échantillon	Masse avant	Masse après	Masse après	Taux de
Ec1	176	175	170	-2,94117647
Ec2	157	156	149	-4,69798658
Ec3	160	159	152	-4,60526316
Ec4	152	151	142	-6,33802817
Ec5	165	164	153	-7,18954248
Ec6	171	170	159	-6,91823899
Ec7	160	159	149	-6,7114094
Ec8	165	164	153	-7,18954248
Ec9	175	174	162	-7,40740741
Ec10	170	169	166	-1,80722892

**Annexe 4 :** Masse des échantillons traités sous la CN4 (2 min, 50 W, 0.12mbar) et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C, avec le taux de variation

L'échantillon	Masse avant	Masse après	Masse après	Taux de
Ec1	153	151	148	-2,02702703
Ec2	170	168	162	-3,7037037
Ec3	169	167	161	-3,72670807
Ec4	152	150	141	-6,38297872
Ec5	197	195	148	-31,7567568
Ec6	150	148	139	-6,47482014
Ec7	151	149	140	-6,42857143
Ec8	167	165	154	-7,14285714
Ec9	184	182	168	-8,33333333
Ec10	188	187	172	-8,72093023

**Annexe 5 :** Masse des échantillons traités sous la CN5 (2 min, 50 W, 0.14mbar) et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C, avec le taux de variation

L'échantillon	Masse avant	Masse après	Masse après	Taux de
Ec1	147	146	143	-2,05479452
Ec2	168	168	162	-3,57142857
Ec3	178	178	171	-3,93258427
Ec4	151	158	143	-9,49367089
Ec5	172	171	162	-5,26315789
Ec6	179	178	167	-6,17977528
Ec7	161	161	152	-5,59006211
Ec8	177	176	166	-5,68181818
Ec9	196	195	182	-6,66666667
Ec10	163	163	151	-7,36196319

**Annexe 6 :** Masse des échantillons traités sous la CN6 (2 min, 50 W, 0.16mbar) et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C, avec le taux de variation

L'échantillon	Masse avant	Masse après	Masse après	Taux de
Ec1	169	167	164	-1,79640719
Ec2	189	187	182	-2,67379679
Ec3	158	157	151	-3,82165605
Ec4	177	175	168	-4
Ec5	157	156	147	-5,76923077
Ec6	196	195	184	-5,64102564
Ec7	176	175	165	-5,71428571
Ec8	155	154	144	-6,49350649
Ec9	168	166	155	-6,62650602
Ec10	158	157	146	-7,00636943

**Annexe 7 :** Masse des échantillons traités sous la CN7 (3 min, 30 W, 0.16mbar) et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C, avec le taux de variation

L'échantillon	Masse avant	Masse après	Masse après	Taux de
Ec1	173	173	170	-1,73410405
Ec2	179	179	172	-3,91061453
Ec3	172	171	165	-3,50877193
Ec4	180	180	170	-5,55555556
Ec5	183	182	170	-6,59340659
Ec6	181	181	168	-7,18232044
Ec7	189	189	178	-5,82010582
Ec8	179	179	166	-7,26256983
Ec9	169	168	156	-7,14285714
Ec10	171	171	160	-6,43274854

**Annexe 8:** Masse des échantillons traités sous la CN8 (1 min, 30 W, 0.16mbar) et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C

L'échantillon	Masse avant	Masse après	Masse après	Taux de
Ec1	165	163	161	-1,22699387
Ec2	168	166	162	-2,40963855
Ec3	168	166	160	-3,61445783
Ec4	185	183	178	-2,73224044
Ec5	172	170	162	-4,70588235
Ec6	164	161	153	-4,9689441
Ec7	183	181	172	-4,97237569
Ec8	173	171	162	-5,26315789
Ec9	171	169	158	-6,50887574
Ec10	173	171	160	-6,43274854

**Annexe 9 :** Masse des échantillons non traités et immergés dans l'huile d'olive, sous agitation à T=40°C, avec le taux de variation

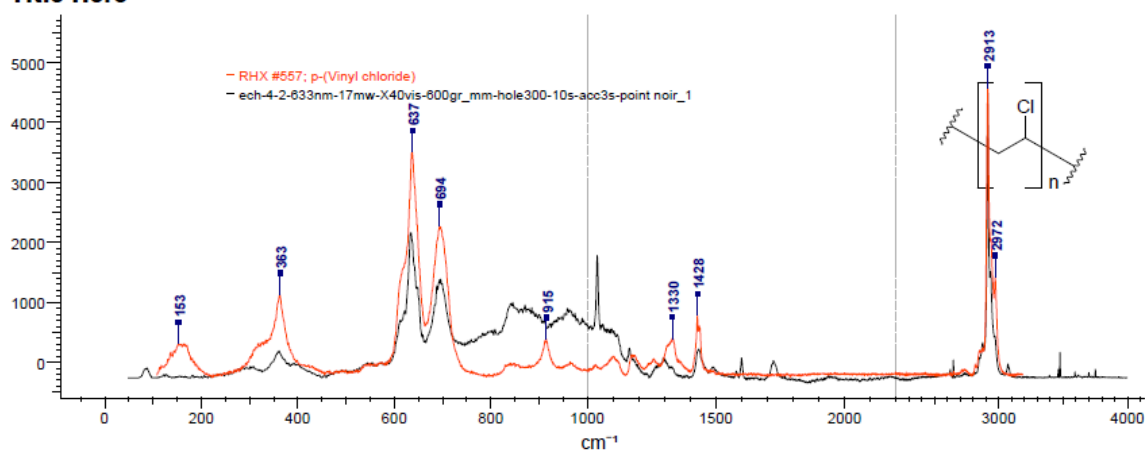
L'échantillon	Masse avant	Masse après	Taux de variation
Ec1	191	187	-2,09424084
Ec2	178	173	-2,80898876
Ec3	159	153	-3,77358491
Ec4	178	169	-5,05617978
Ec5	180	170	-6,15384615
Ec6	195	183	-6,15384615
Ec7	185	174	-5,94594595
Ec8	181	170	-6,07734807
Ec9	167	156	-6,58682635
Ec10	187	175	-6,4171123

**Annexe 10 :** Rapport d'absorbances des spectres infrarouge des groupements C=O, C-O, COO<sup>-</sup>, COOH

	C=O	C-O	COO <sup>-</sup>	COOH
CN1 1j	0,94780346	0,94933612	1,67619361	0,90698183
CN1 4j	1,04813595	1,03904716	1,8060308	1,02615694
CN1 9j	0,98039648	0,99063864	1,67171644	0,96345011
CN2 1j	0,99826308	0,97284126	1,70421038	0,93286247
CN2 4j	0,98616557	0,9943616	1,68490242	0,97156768
CN2 9j	0,99151241	1,00172212	1,68245954	0,97668667
CN4 1j	0,95919175	0,9730848	1,68523948	0,93547169
CN4 4j	1,00431122	1,01014591	1,69837623	0,98772562
CN4 9j	0,98519896	0,99599533	1,68041732	0,96882006
CN8 1j	0,97737733	1,00158514	1,74613578	0,99795122
CN8 4j	0,98097285	0,97832023	1,7077489	0,95255537
CN8 9j	0,96970853	0,97424185	1,692191	0,96573077
CN9 1j	0,9669335	0,95047836	1,69388119	0,93092946
CN9 4j	0,94263496	0,95576874	1,69258773	0,93703224
CN9 9j	0,94989047	0,96080725	1,68992124	0,94413778
St 1j	0,93686021	0,95169174	1,695783	0,9315761
St 4J	0,93636901	0,95260895	1,68356183	0,93157443
St 9j	0,9468409	0,96037583	1,69184435	0,94199503

**Annexe 11 :** Identification du spectre infrarouge du PVC

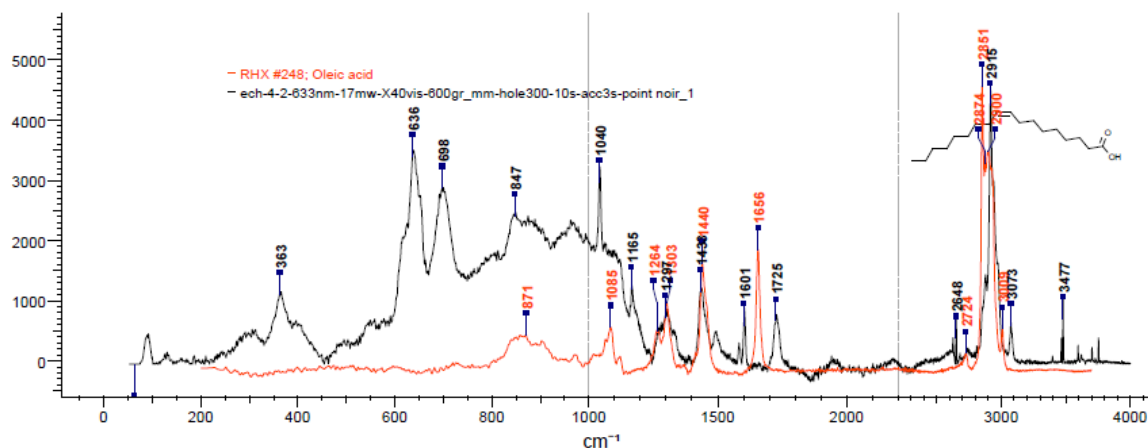
Title Here



Nom	Valeur
Nom	p-(Vinyl chloride)
CAS Registry Number	9002-86-2
Classification	polymer
Comments	Polyvinyl
Formula	C2H3Cl
Instrument Name	HORIBA LabRAM
Raman Laser Power	632.8
Source of Sample	Jobin Yvon
Source of Spectrum	HORIBA Scientific
Substance Type	p-(vinyl)

HQI	Etiquette	rectid	DB	ID	Nom	Spectre	Formula
55.59			RHX	557	p-(Vinyl chloride)		C2 H3 Cl

## Annexe12 : Identification du spectre infrarouge de l'acide oléique

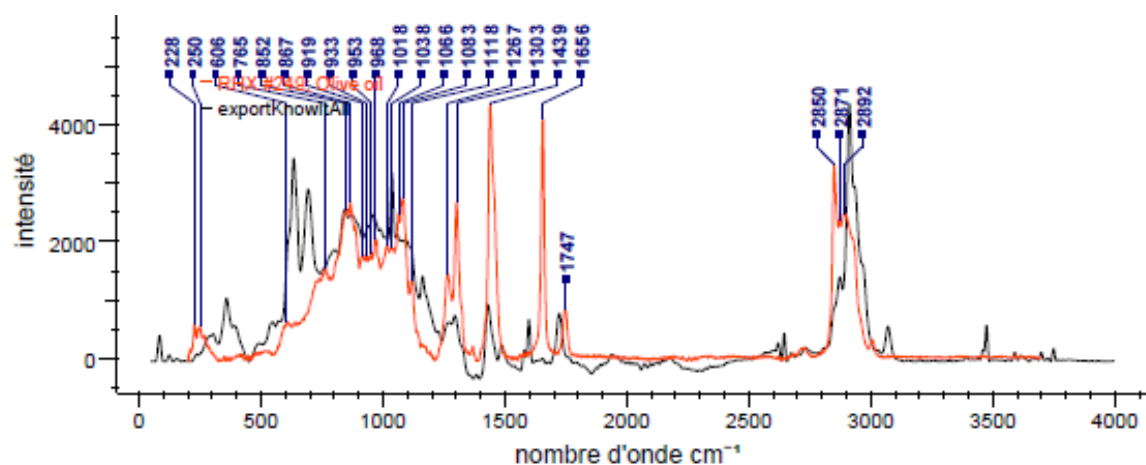


Nom	Valeur
Nom	Oleic acid
CAS Registry Number	112-80-1
Classification	organic
Comments	cis-9-octadecenoic acid
Formula	C18H34O2
Instrument Name	HORIBA
Mol.Weight	282.467 g/mol
Raman Laser Power	632.8
Source of Sample	Jobin Yvon
Source of Spectrum	HORIBA Scientific
Substance Type	acid
Synonyms	Octadec-9-enoic acid; Elainic acid

HQI	Etiquette	rectid	DB	ID	Nom	Spectre	Formula
30.28			RHX	248	Oleic acid		C18 H34 O2



### Annexe 13 : Identification du spectre de l'huile d'olive



Corrections manuelles : Ligne de base, Bruit  
 Ranges: Entier  
 Algorithme de recherche : Corrélation  
 Chemin de requête : S.O.

Nom	Valeur
HQI résultant	71.22
Abréviation de base de données	RHX
Titre de la base de données	Raman - Forensic - HORIBA
ID d'enregistrement	249
Nom	Olive oil
CAS Registry Number	8001-25-0
Classification	light oil
Comments	potent antioxidant properties
Instrument Name	HORIBA
Raman Laser Power	632.8
Source of Sample	Jobin Yvon
Source of Spectrum	HORIBA Scientific
Substance Type	organic

Database/Hit List Structure

**Annexe 14 : Groupements fonctionnels identifiés par la base de données RHX**

Elément	Liaisons	Position du pic	Mode de vibration
Cycle aromatique	C-H	3000-3100	Etirement
	Cycle	1585-1620	Etirement-flexion
		1565-1590	
		1479-1510	
	Cycle	1430-1465	Etirement
	C-H	1240-1290	Flexion C-H dans le plan
		1150-1170	
1110-1150			
1085-1105			
1065-1085			
ph-CO-O-R	C=O	1715-1735	Etirement
	C-O-C	1250-1310	Etirement antisymétrique
	C-O-C	1080-1150	Etirement symétrique
C-C-COOH	O-H	2500-3300	Etirement
	C=O	1660-1740	Etirement antisymétrique
	C=O	1625-1687	Etirement symétrique
C-Cl		550-830	Etirement

**Annexe 15 : Rapport de surface des spectres RAMAN des groupements C=O, O-H, cycle aromatique**

	C=O	O-H	Cycle aromatique
CN4 2j	1,275961538	3,4	0,756538462
CN4 5j	0,5855	2,331666667	0,423333333
CN4 10j	0,326443769	1,464539007	0,366109422
CN1 10j	0,349885989	2,052191538	0,77185204
CN3 10j	0,296198099	1,587793897	0,37853927
CN8 10j	0,504852321	2,719409283	0,722222222
St 10j	0,330964467	1,582064298	0,484207558
CN7 10j	0,396062098	2,005301022	0,570238546