

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS CONTENANT/CONTENU DANS LE CAS DES Poches A SERUM GLUCOSE

DJEBBARI Khaled

Sous la direction de Mme. N. BELHANECHÉ Enseignante à l'école nationale polytechnique

Présenté et soutenu publiquement le (23/06/2018)

Composition du Jury :

Président : Mr A. CHERGUI

Pr, ENP

Promoteurs : Mme N. BELHANACHE

Pr, ENP

Mlle D. IKERMOUD

Doctorante, ENP

Examineur : Mr H. BALOUL

MAA, UMBB

ENP 2018

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INTERACTIONS CONTENANT/CONTENU DANS LE CAS DES POUCHES A SERUM GLUCOSE

DJEBBARI Khaled

Sous la direction de Mme. N. BELHANECHÉ Enseignante à l'école nationale polytechnique

Présenté et soutenu publiquement le (23/06/2018)

Composition du Jury :

Président : Mr A. CHERGUI

Pr, ENP

Promoteurs : Mme N. BELHANACHE

Pr, ENP

Mlle D. IKERMOUD

Doctorante, ENP

Examineur : Mr H. BALOUL

MAA, UMBB

ENP 2018

ملخص:

الهدف من هذا البحث هو دراسة التفاعلات محتوي-حاوي للحاويات البلاستيكية المستعملة في حفظ المصل السكري.

دراسة النزوح النوعي لمكونات هذه الحاويات, تم بعد أن وضعت في الظروف الطبيعية المعمول بها من درجة الحرارة و مدة الحفظ, أخذت عينة في الشهر الرابع و حللت باستعمال تقنيات منها : التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء , التحليل الطيفي الذري و التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية-المرئية.

الدراسة الأولية أمكنت التعرف على أن "البولي كلوريد الفينيل" هي اللدينة المستعملة في صنع هذه الحاويات.

النتائج المحصل عليها من خلال التحليل الطيفي الذري أثبتت أن هنالك أربع معادن ثقيلة و هي : النحاس, الرصاص, المغنيزيوم و الزنك, كما أن هنالك نزوح نوعي لهذه المعادن.

النتائج المحصل عليها من خلال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية أمكنت اضهار بعض الكروموفورات الداخلة في صيغة اللدينة.

الكلمات المفتاحية : أكياس المصل - البولي كلوريد الفينيل - المعادن ثقيلة – الهجرة - التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء - التحليل الطيفي الذري - التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية-المرئية

ABSTRACT :

The aim of this work is to study the interactions between plastic packaging which is used to store, physiological serum.

To study any possible migration of additives, the tests were carried out in real conditions of storage by respecting the temperatures and the time of conservation. A sample was taken off at the end of the fourth month of conservation and analyzed by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS) and Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis).

The preliminary study by using FTIR permitted to identify the serum bags polymer which is the polyvinyl chloride (PVC).

The results showed the migration of the serum bags additives in the serum. This migration depends on temperature and time of contact.

The UV-Vis results have showed some chromophores that compound the formula of these bags.

Key words: serum bag, migration, PVC, FTIR, AAS, UV-Vis.

RESUME :

Cette étude a porté sur les interactions contenant-contenu dans le cas des poches en plastique utilisées pour conserver le sérum glucosé.

Afin d'étudier une éventuelle migration d'additifs, des essais ont été effectués dans les conditions réelles de stockage, en respectant les températures et les durées de conservation.

Un échantillon de poche ainsi conditionnée a été prélevé au bout du quatrième mois de conservation et analysé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible).

Une étude préliminaire par la spectroscopie IRTF a permis d'identifier le polychlorure de vinyle (PVC) comme étant le polymère constitutif de ces poches à sérum glucosé.

Les résultats ont mis en évidence la migration des additifs présents dans la poche. Cette migration dépend de la température et de la durée de contact.

Les résultats de UV-visible ont montré certains chromophores rentrant dans la formule de ces poches.

Mots clés : poche à sérum glucosé, migration, PVC, IRTF, SAA, UV.

Dédicaces

*Je dédie ce travail avec ma grande gratitude et ma
profonde affection :*

*A la mémoire de ma grand-mère
A mes parents Hayet et Mohamed*

A ma sœur Liliane et ses enfants

A ma sœur Amel et ses enfants

A mon frère jumeau Walid

A mon ami intime Nassim

A mes frères

A toute ma famille

A mes amis (es)

A tous ceux qui me sont chers et ont toujours cru en moi.

KHALID

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de L'environnement du département de Génie de l'Environnement de L'Ecole Nationale Polytechnique.

*J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à **Mme N. BELHANECHÉ**, Professeur à l'enp et à **Melle D. IKERMOUD**, Doctorante à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), pour leurs aides et leurs précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire et l'intérêt qu'elles ont toujours témoigné à l'égard de mon travail.*

*Je remercie monsieur **A. CHERGUI**, Professeur à l'Ecole nationale Polytechnique pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Je remercie monsieur **H. BALOUL**, MAA à Université de Boumerdès, d'avoir accepté d'être membre de jury.*

*Je remercie monsieur **H. BENAÏSSA**, responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) au laboratoire de chimie de la police scientifique, ainsi que pour l'aide qu'il m'a fourni pour la réalisation de l'analyse par spectroscopie IRTF.*

TABLE DE MATIERES

Résumés	
Dédicaces	
Remerciements	
Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	

INTRODUCTION GENERALE.....13

CHAPITRE I : LES MATIERES PLASTIQUES ET L'EMBALLAGE

1.1 Introduction	17
1.2 Historique	17
1.3 Processus de fabrication et synthèse des matières plastiques.....	17
1.4 Les familles des matières plastiques.....	18
1.4.1 Les thermoplastiques :	19
1.4.2 Les thermodurcissables :	19
1.4.3 Les élastomères :	19
1.5 Economie.....	19
1.5.1 Production :	19
1.5.2 Applications :	20
1.5.3 Consommation :	20
1.6 Caractéristiques des matière plastiques	21
1.6.1 Avantages des matières plastiques :	21
1.6.2 Inconvénients des matières plastiques :	21
1.7 Les emballages	22
1.7.1 Définition des emballages :	22
1.7.2 Type d'emballages :	22
1.7.3 Rôle de l'emballage :	22
1.8 L'emballage et l'environnement.....	22
1.9 Futur des emballages	23

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LE POLYCHLOURE DE VINYLE ET LE SERUM GLUCOSE

2.1 Introduction	25
2.2 Historique	25
2.3 Présentation	25
2.4 Production du PVC.....	26

TABLE DE MATIERES

2.4.1	Processus de fabrications :	26
2.4.2	Synthèse du monomère :	26
2.5	Polymérisation.....	26
2.5.1	Principe :	27
2.5.2	Polymérisation en suspension :	27
2.5.3	Polymérisation en masse :	27
2.5.4	Polymérisation en émulsion :	28
2.6	Les additifs de transformation.....	28
2.6.1	Stabilisants thermiques et anti-oxydants :	28
2.6.2	Plastifiants :	29
2.6.3	Charges :	29
2.6.4	Les Lubrifiants :	30
2.6.5	Les Pigments et colorants :	30
2.7	Propriétés du polychlorure de vinyle.....	31
2.7.1	Propriétés physico-chimiques :	31
2.7.2	Propriétés thermiques :	31
2.8	Applications et utilisation du PVC.....	31
2.9	Dégradation du PVC	32
2.10	Impact du PVC sur la santé t l'environnement.....	33
2.11	Le sérum glucosé.....	33
2.11.1	Types de sérums glucosés :	34

CHAPITRE 3 : LES INTERACTIONS CONTENU /CONTENANT

3.1	Introduction.....	36
3.2	Les types d'interaction contenu/contenant	37
3.2.1	La Sorption :	37
3.2.2	La perméabilité :	38
3.2.3	La Migration :	38
3.2.3.1	Types de migration :	39
3.3	Fondement de la migration polymère -produit.....	39
3.3.1	Diffusion du migrant à travers le polymère :	40
3.3.2	Solvatation à l'interface polymère-produit :	40
3.3.3	La dispersion dans le contenu :	40
3.4	Les facteurs influant sur la migration.....	40
3.4.1	Facteurs du migrant :	41
3.4.2	Facteurs du polymère :	41
3.4.3	Facteurs externes :	41

TABLE DE MATIERES

3.5 Les migrants potentiels.....	42
3.6 Définition des limites de migration.....	42
3.6.1 Limite de migration globale (L.M.G) :.....	42
3.6.2 Limite de migration spécifique (L.M.S) :.....	43
3.6.3 Concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM) :.....	43
3.6.4 Concentration maximale par unité d'emballage (QMA) :.....	43
3.7 Lois régissant le phénomène de migration	43
3.8 Principe de migration et d'inertie dans le couple contenu / contenant.....	44
3.9 Surveillance et contrôle	44

CHAPITRE 4 : LES METHODES D'ANALYSES

4.1 Introduction	47
4.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	47
4.2.1 Historique :	47
4.2.2 Principe de fonctionnement d'un appareil IRTF :.....	48
4.2.3 Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge :	48
4.3 La spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	49
4.3.1 Principe de fonctionnement de la SAA :	49
4.3.2 Éléments constituant le spectromètre d'absorption atomique :.....	50
4.4 La spectroscopie ultraviolet-visible	51
4.3.1 Principe :.....	52
4.3.2 Éléments constituant le spectrophotomètre UV-visible :	52

CHAPITRE 5 : MODE OPERATOIRE ET PRODUITS UTILISES

5.1 Description des flacons	56
5.2 Essais de migration	56
5.3 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	56
5.3.1 Matériel utilisé :	56
5.3.2 Mode opératoire :	57
5.4 La spectrométrie d'absorption atomique	57
5.4.1 Matériel et réactifs utilisés :.....	57
5.4.2 Mode opératoire :	58
5.4.3 Expression des résultats :.....	58
5.5 La spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible	58
5.5.1 Matériel utilisé :	58

TABLE DE MATIERES

5.5.2 Mode opératoire :	59
-------------------------------	----

CHAPITRE 6 : RESULTATS ET INTERPRETQION

6.1 Introduction	61
6.2 Application de l'IRTF à l'étude de la migration spécifique	61
6.2.1 Introduction :	61
6.2.2 Identification du polymère et des additifs utilisés :	61
6.2.3 Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le sérum glucosé à 10 % :	63
6.2.4 Conclusion :	65
6.3 Application de la SAA à l'étude de la migration spécifique	65
6.3.1 Introduction :	65
6.3.2 Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le sérum glucosé à 10 % :	65
6.3.3 CONCLUSION :	67
6.4 Application de l'UV à l'étude de la migration spécifique	67
6.4.1 Introduction :	67
6.4.2 Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le sérum glucosé à 10 % :	67
6.4.3 Conclusion :	70

CONCLUSION GENERALE	72
----------------------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75
--	----

ANNEXES	84
----------------------	----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Résume les principaux solutés cristalloïdes.

Tableau 3.1 : Catégories des migrants potentiels emballages-contenu classifiées selon leur poids moléculaire [107].

Tableau 5.1 : Type de solutions stocks et la gamme de concentrations préparée.

Tableau 6.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [139].

Tableau 6.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques des bandes dues aux additifs [140].

Tableau 6.3 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres de la poche témoin et celle ayant été au contact du sérum glucosé.

Tableau 6.4 : Teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnant le sérum glucosé en fonction du temps de contact.

Tableau 6.5 : Valeurs d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres du PVC, de la poche témoin et celle ayant été au contact du sérum glucosé.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma de synthèse de monomère.

Figure 1.2 : Procédé de génération des plastiques avec des exemples [18].

Figure 1.3 : Schéma des trois grandes catégories de plastique [19].

Figure 1.4 : Évolution de la production des plastiques entre 1950 et 2012 [28].

Figure 1.5 : Demande européenne de plastiques par secteur en 2012 [28].

Figure 2.1 : Schéma du processus de production du PVC [45].

Figure 2.2 : Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM).

Figure 3.1 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et l'environnement extérieur [87].

Figure 3.2 : Schéma des différentes interactions de sorption possibles entre l'emballage et son contenu [89].

Figure 3.3 : Schéma des différentes possibilités de migration [89].

Figure 3.4 : Les facteurs influant sur la migration [102].

Figure 4.1 : Diagramme d'un spectromètre modèle faisceau à transformée de Fourier [121].

Figure 4.2 : Interféromètre de MICHELSON [124].

Figure 4.3 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique [130].

Figure 4.4 Schéma de principe d'un four graphite [133].

Figure 4.5 : Schéma spectrophotomètre UV-visible [138].

Figure 5.1 : Poches à sérum glucosé.

Figure 6.1 : Identification du polymère et des additifs utilisés.

Figure 6.2 : Spectres infrarouges du témoin et de la poche à sérum glucosé au 4^{ème} mois de contact.

Figure 6.3 : Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact du sérum salé en fonction du temps.

Figure 6.4 : Histogramme représentant la variation de la teneur résiduelle de Cu, de Mn, de Zn et de Pb dans les poches conditionnant du sérum salé en fonction du temps de contact.

Figure 6.5 : Spectres UV du PVC, du témoin et de la poche à sérum glucosé au 4^{ème} mois de contact.

Figure 6.6 : Variation des valeurs d'absorbance des bandes caractéristiques issues des spectres de PVC et des poches ayant été au contact du sérum glucosé à 10% en fonction du temps.

Figure 6.7 : Structure de BIS(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE (DEHP) [145].

LISTE DES ABREVIATIONS

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène.

CVM : Chlorure de vinyle monomère.

D : Coefficient de diffusion.

DAT : Doubles Accès Trocardable.

DEHP : Bis (2-éthylhexyl) phtalate.

DJT : Dose Journalière Tolérable.

DHC : Déshydrochloruration.

DINP : Di(isononyl) phtalate.

DLC : Date Limite de Consommation.

EDL : Electrodeless Discharge Lamp.

ENP : Ecole nationale polytechnique.

HCl : Acide chlorhydrique.

IR : Lumière infrarouge.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

LMG : Limite de migration globale.

LMS : Limite de migration spécifique.

NaCl : Chlorure de sodium.

PE : Polyéthylène.

PET : Polyéthylène téréphtalate.

PS : Polystyrène.

PP : Polypropylène.

PVC : Poly chlorure de vinyle.

QM : Concentration maximale dans le matériau d'emballage.

QMA : Concentration maximale par unité d'emballage.

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique.

THF : Tétrahydrofuranne.

CV : Chlorure de vinyle.

UV : Ultraviolet- visible.

INTRODUCTION



GENERALE

Depuis l'apparition du plastique à la fin du XIX^{ème} siècle, il n'a pas cessé d'évoluer. En effet, c'est devenu un acteur quotidien de notre vie, puisqu'on le retrouve dans la plupart de nos objets de tous les jours et dans tous les secteurs d'activité de notre société et de l'industrie. D'ailleurs cette utilisation n'est pas anodine, c'est d'abord un matériau peu cher, de plus, il permet d'améliorer le confort, la fiabilité et la sécurité [1]. Néanmoins le secteur de l'emballage reste le plus dominant avec plus de 35 % du marché mondial, vu leur coût peu élevé, leur légèreté et le fait qu'ils soient résistants au choc et faciles à mettre en œuvre et donc plus maniable [2]. La multiplicité des emballages en plastique leur permet d'être présents dans tous les secteurs de l'industrie : de l'agro-alimentaire, avec deux tiers du marché : 65% devant les produits d'entretien, l'hygiène-santé-beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ 13% et 12% [3].

Dans le secteur de la santé, le conditionnement des produits médicaux prend une part majeure vu les propriétés qu'ils présentent et les avantages qu'ils offrent, à titre d'exemple la diminution du poids qui permet de faciliter leur transport, une bonne résistance au choc, une grande possibilité de déformation et de couleur qui fait d'eux la matière de choix dans ce secteur. Leur rôle le plus important, est de protéger le produit pharmaceutique en question en formant une barrière de protection contre l'environnement extérieur.

Cependant, si l'emballage évite les pollutions et les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés, il faut également que le matériau utilisé soit inerte, afin de maintenir la qualité du produit emballé en termes de sécurité comme de qualités sensorielles [4]. Or, il est bien établi que les additifs et les adjuvants contenus dans l'emballage plastique sont toujours susceptibles de migrer vers les produits « médicaux » emballés. En plus de la migration, d'autres phénomènes d'interaction peuvent se produire et peuvent tantôt altérer les propriétés organoleptiques des produits « pharmaceutiques », tantôt influencer sur l'inertie de l'emballage. Ainsi, le risque de contamination est omniprésent, en particulier lorsque nous consommons des produits dont on ne connaît ni la provenance, ni les conditions d'entreposage depuis leur fabrication [5].

Parmi les polymères utilisés dans les emballages plastiques, figure le poly chlorure de vinyle (PVC), d'origine minérale Il est préparé à partir de deux matières premières : 57 % de sel de mer et 43% de pétrole [6]. Le PVC est aujourd'hui le troisième polymère utilisé de par le monde après le polyéthylène et le polypropylène [7].

Suivant les additifs et les traitements qu'on lui applique, le PVC peut être rigide ou souple, opaque ou transparent, mat ou irisé, anti-dérapant ou lisse. Sa palette de couleurs et de reliefs est infinie. Résistant à l'eau, au feu et aux UV, il ne casse pas, il est d'un entretien facile et il a une grande longévité. Il épouse notre vie quotidienne : il est utilisé pour 55% dans le bâtiment– 18 % pour les fenêtres, revêtements de sols, canalisations, revêtements muraux, plafonds tendus, membranes d'étanchéité synthétiques et 15% dans l'emballage [8].

Une des utilisations médicales la plus ancienne du PVC plastifié est la poche à sérum glucosé. Le PVC reste le matériau de choix pour le stockage du sérum glucosé. Toutefois, il faut noter que l'inconvénient majeur qu'on reproche au PVC, c'est sa dégénérescence sous l'action de certaines conditions physico-chimiques (température, pH, temps de contact, etc.) [9], et la migration de ses adjuvants à savoir les plastifiants tels que phtalates (classés à risque carcinogène, mutagène ou toxique pour la reproduction [10]), les lubrifiants, les stabilisants... vers le sérum contenu dans ces poches pouvant provoquer ainsi des maladies et des soucis de santé chez les patients, surtout lorsque le niveau d'exposition est élevé à savoir les situations médicales dites à risque telles que la nutrition artificielle, les circulations extracorporelles, la transfusion, la perfusion de médicaments lipophiles [11].

L'objectif de ce travail consiste à déterminer les différents constituants présents dans la formulation des poches à sérum et à mettre en évidence les interactions susceptibles d'avoir lieu entre elles et le sérum glucosé qu'elles contiennent.

Pour ce faire, la poche de sérum isotonique injectable a été maintenue dans les conditions réelles de stockage pendant 4 mois, sachant que la durée maximale de conservation du sérum glucosé est de 18 mois, ensuite pour identifier et mettre en évidence une éventuelle migration des différents additifs présents dans ces poches, des analyses ont été effectuées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par spectrométrie d'absorption atomique (SAA), ainsi que par spectrométrie d'absorption ultraviolet (UV).

Le présent travail est constitué de six chapitres :

Les quatre premiers chapitres comportent des rappels bibliographiques sur les emballages en plastique, le PVC, l'interaction contenant/contenu et les méthodes d'analyse, le cinquième chapitre traite la méthodologie expérimentale et le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Une conclusion est enfin donnée.

SYNTHESE



BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

LES MATIERES PLASTIQUES
ET L'EMBALLAGE

1.1 Introduction

Les matières plastiques sont des matériaux organiques constitués de macromolécules (polymères) obtenues par polymérisation ou polycondensation de monomères. Elles sont produites par transformation de substances naturelles, ou par synthèse directe, à partir de substances extraites du pétrole, du gaz naturel, du charbon ou d'autres matières minérales [12]. Les matière plastique ont remplacé les autres matériaux à savoir, le métal, le carton, le bois, ect. Du fait de leurs propriétés qui les destinent { en effet, elles sont légères, hygiéniques, durables et faites sur mesure, ont une résistance aux chocs, aux variations de température, à l'humidité et aux détergents ...}. A noter que les exigences actuelles et les standards internationaux (aéronautique, espace) accélèrent le processus et l'intégration de la matière plastique [13].

1.2 Historique

Les matières plastiques sont nées pratiquement avec le XX^{ème} siècle, mais l'histoire remonte cependant à l'Égypte antique, car les égyptiens employaient des colles à base de gélatine, caséine et albumine [14]. Elle ne commence réellement qu'en 1838, lorsque Henri Regnault a synthétisé du PVC pour la première fois, mais cette découverte est restée sans suite. C'est en 1869 que les frères Hyatt ont mis au point le celluloïd qui est considéré comme la toute première matière plastique artificielle. Le PVC ou le chlorure de polyvinyle fut inventé en 1880. En 1889, le chimiste français Jean-Jacques Trillata obtenu de la galalithe en durcissant la caséine du lait. Cette matière, plus dure que la corne, sera ensuite utilisée pour fabriquer les boules de billard. En 1930, Wallace Carothers invente le polystyrène et le polyamide qui furent les premiers plastiques techniques à haute performance [15]. En l'an 2000, le polyéthylène et le polypropylène étaient les matières plastiques les plus produites. L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), plus résistant et plus brillant, remplace progressivement la mélamine et il est utilisé pour l'emballage, la fabrication d'équipements électroménagers ou d'accessoires de salle de bains. Le Kevlar, inventé dans les années 90, est un polyamide très résistant aux chocs et au feu. Il est utilisé pour la fabrication des gilets pare-balles et des vitres pare-balles, ainsi que des casques et des vestes des sapeurs-pompiers ou des gants de cuisine [12,15].

1.3 Processus de fabrication et synthèse des matières plastiques

Le terme « plastique » décrit une grande variété de composés organiques obtenus par synthèse chimique. La matière plastique est composée principalement de polymères et d'additifs [16], cette matière a la propriété de se mettre en forme facilement par moulage, extrusion, coulage après un chauffage modéré (100-300 °C). Le processus de fabrication de cette dernière passe en premier lieu par la production des monomères suivant ces procédés :

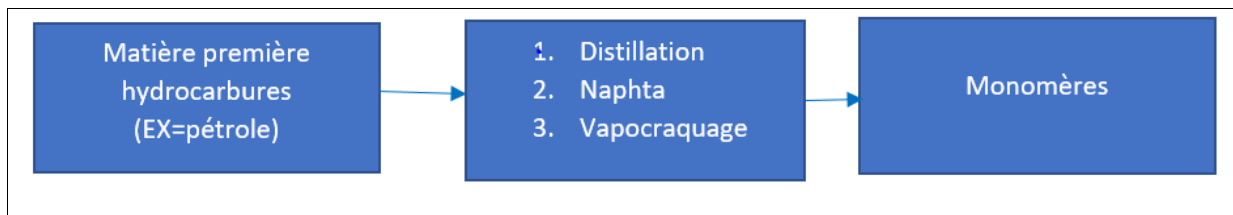


Figure 1.1 : Schéma de synthèse de monomère.

Ensuite, selon la classe de matière plastique que l'on veut obtenir, les monomères vont subir des réactions typiques appelées polymérisation en ajoutant d'autres réactifs et des catalyseurs [17], cette réaction peut être une polyaddition (continue ou par étapes) et/ou une polymérisation par condensation (polycondensation) (Figure 2) [18].

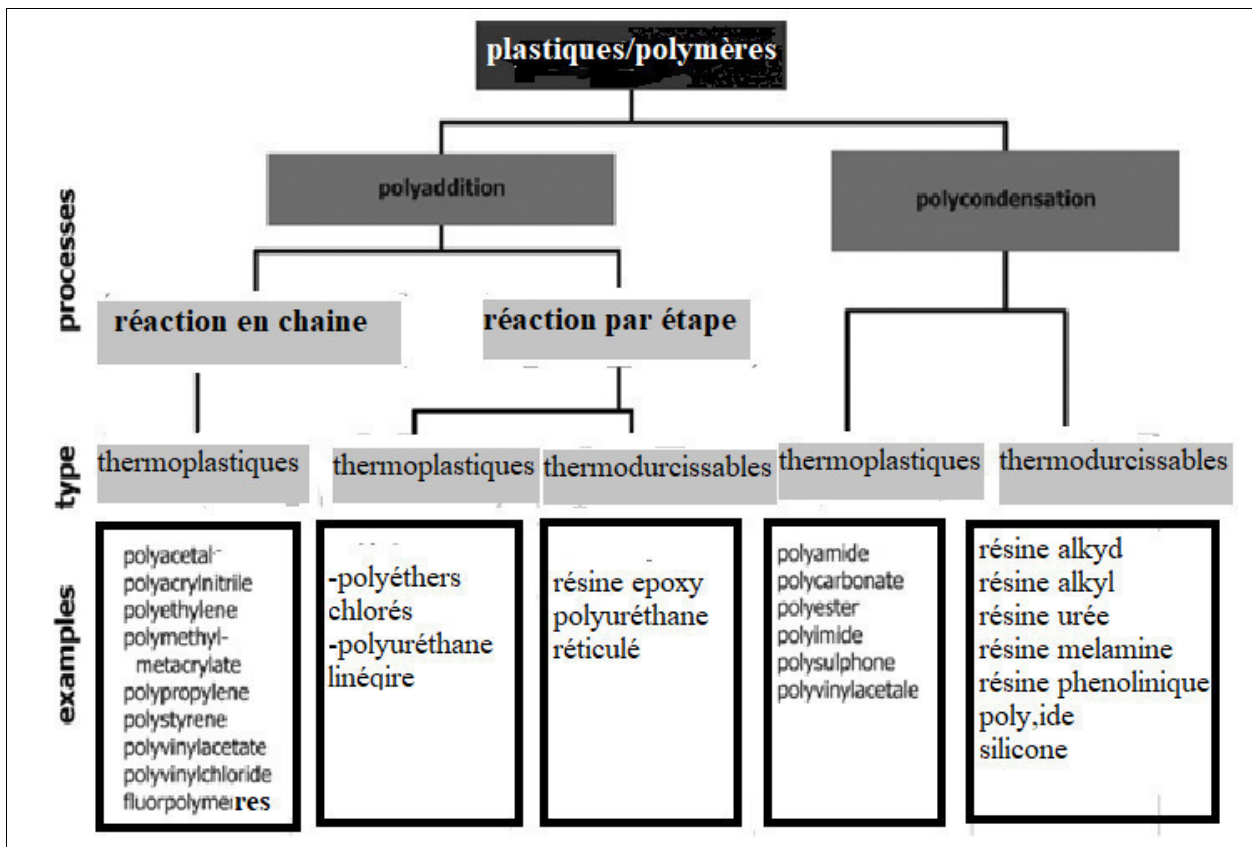


Figure 1.2 : Procédé de génération des plastiques avec des exemples [18].

1.4 Les familles des matières plastiques

Il existe un grand nombre de plastiques utilisés à l'échelle industrielle avec beaucoup de propriétés différentes. Ils sont classés en trois grandes catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

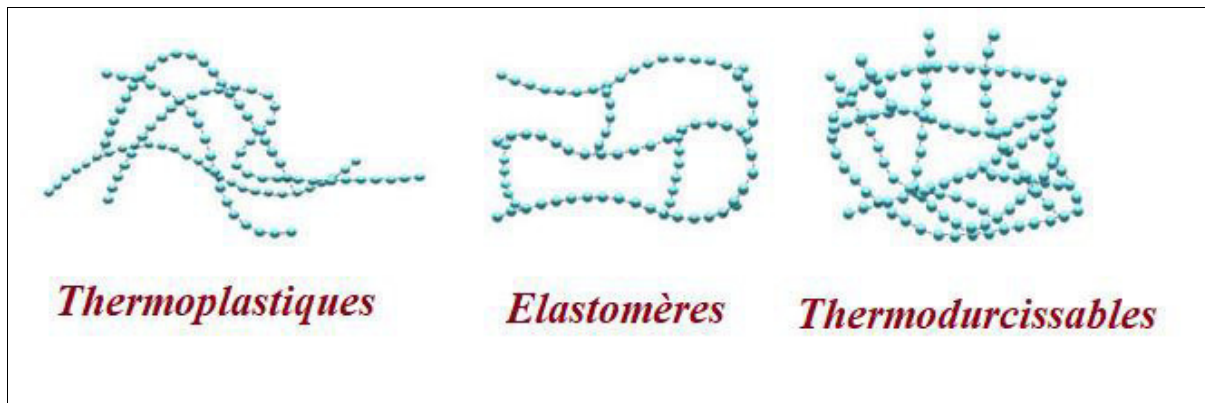


Figure 1.3 : Schéma des trois grandes catégories de plastique [19].

1.4.1 Les thermoplastiques : Ces composés sont constitués d'enchaînements « unidimensionnels », résultant de molécules simples. Par chauffage ou refroidissement successifs, on peut modifier l'état physique et la viscosité de ces matières de façon réversible.

1.4.2 Les thermodurcissables : Ces composés sont constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace, d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel est dense. L'objet final est dans un état irréversible (infusible, insoluble).

1.4.3 Les élastomères: Ce sont des polymères dont la structure est linéaire, les macromolécules sont reliées entre elles par des ponts ou nœuds chimiques de réticulation (liaisons covalentes) qui sont des atomes de S, C ou O, ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle souple. Le procédé qui permet de réaliser ces pontages est appelé vulcanisation. Dans ce type de polymère, le taux de réticulation est faible (un nœud pour environ une centaine d'unités constitutives). C'est ce qui confère au polymère sa propriété élastique, c'est le cas des caoutchoucs [19].

1.5 Economie

1.5.1 Production :

La production mondiale de plastiques augmente régulièrement ; 1,5 Mt en 1950, 280 Mt en 2011, 311 millions de tonnes en 2014, 322 millions de tonnes en 2015, soit l'équivalent de 10,1 t par seconde [20-24]. La production mondiale des plastiques cumulée depuis 1950 est de 8,3 milliards de tonnes (dont 6,3 sont des déchets, seuls 9 % ont été recyclés, 12 % ont été incinérés et 79 % accumulés dans des décharges ou dans la nature). Cette production pourrait atteindre 25 milliards de tonnes d'ici à 2050 [25]. Avec une production mondiale de 54 Mt en 2001, le polyéthylène $[(-CH_2-)_n]$ est un polymère de synthèse très consommé. Les polymères les plus répandus sont : le poly(chlorure de vinyle) $[(-CH_2-CH(Cl)-)_n]$, le polypropylène $[(-CH_2-CH(CH_3)-)_n]$, le polyéthylène, le polystyrène, le polyuréthane et le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET, PETE)[26]. Le PET et le poly(carbonate de bisphénol A) connaissent une

forte progression depuis les années 90. La production totale du PET était de 18 Mt en 2001. Sachant que la Chine est le plus grand producteur de plastique dans le monde, et concentre 27% du total mondial en 2015, l'Europe la suit de près, avec 20%, par contre, dans la totalité de l'Afrique et le Moyen Orient, on ne produit que 7% et 5% en Amérique Latine [27].

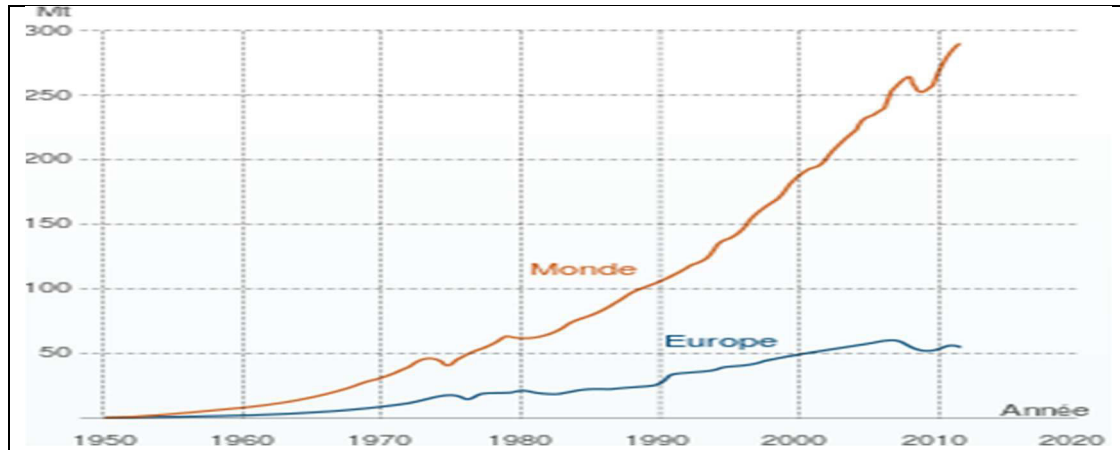


Figure 1.4 : Évolution de la production des plastiques entre 1950 et 2012 [20,28].

1.5.2 Applications :

De nombreux secteurs d'activités utilisent les matières plastiques à savoir l'agriculture et l'ameublement, les articles de bureau, ménagers et électroménagers, ainsi que l'emballage et manutention. Elles s'intègrent également dans l'industrie du bois, chimique, électrique, électronique, métallique et métallurgique, papetière, des peintures, des vernis et d'adhésifs (revêtements, mastics, insonorisants, etc.), du textile (vêtements) et accessoires (casques). On retrouve aussi les matières plastiques dans les jouets, loisirs et sports, maroquinerie, chaussures et articles de voyage, médecine, pharmacie et hygiène, optique, publicité (enseignes, panneaux); transports (automobile, ferroviaire, marine, aéronautique, aérospatial); travaux publics, génie civil et bâtiment, etc.[29].

1.5.3 Consommation :

La consommation par habitant était de 92 kg de plastique en Europe occidentale en 2000. La consommation globale de plastique est passée de 5 Mt dans les années 50 à presque 100 Mt aujourd'hui [30]. Au sein de celle-ci, le plastique utilisé à des fins éphémères représente plus de 44 % du total; les activités de packaging(emballage) forment la plus grande partie de cet usage, en particulier l'usage agroalimentaire représente plus de la moitié, en poids, du total [31]. Outre le packaging, les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électricité-électronique et de l'agriculture sont des forts consommateurs de plastiques [22].

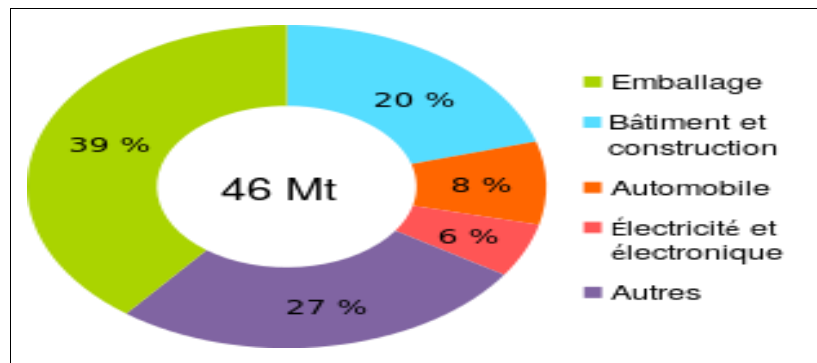


Figure 1.5 : Demande européenne de plastiques par secteur en 2012 [28].

1.6 Caractéristiques des matière plastiques

1.6.1 Avantages des matières plastiques :

Parmi les critères de qualité, citons [32] :

- Le poids, plus léger que le verre, c'est un atout majeur dans la fabrication de bouteilles.
- La solidité et la robustesse à toute épreuve permettant de l'utiliser pour tous les articles comme les articles ménagers, passant du congélateur au micro-ondes.
- Le coût, plus abordable que le bois ou le métal (jouets, robots, automobiles).
- La durée de vie est longue, car on l'utilise et on le réutilise.
- La polyvalence, du banal sac en plastique supportant une dizaine de kilos jusqu'au biberon de bébé incassable.
- La modernité et les couleurs, dont l'exemple le plus flagrant est le téléphone portable.
- Le côté pratique (exemple du film alimentaire).

1.6.2 Inconvénients des matières plastiques :

Malgré leur grande utilité, elles pressentent certains d'inconvénients, à savoir [32] :

- La durée de vie qui est un avantage et aussi un inconvénient pour les générations futures qui subiront l'impact des emballages en plastique sur l'environnement.
- Les composants chimiques sont décriés. Le bisphénol A, est au centre de toutes les discussions scientifiques au sujet de sa toxicité.
- Un problème se posera bientôt : sans pétrole, pas de plastique. Or, cette énergie fossile est appelée à disparaître.

1.7 Les emballages

1.7.1 Définition des emballages :

Un emballage est un objet destiné à contenir et à protéger des marchandises, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation.

1.7.2 Type d'emballages :

- a) L'**emballage primaire** est au contact du produit.
- b) L'**emballage secondaire** couvre un emballage primaire : il peut être vendu avec le produit ou seulement destiné au magasin pour faciliter la manutention.
- c) L'**emballage tertiaire** est l'unité de transport de la fabrique au lieu de vente.

1.7.3 Rôle de l'emballage :

Parmi les rôles de l'emballage citons [33] :

- ✓ Protéger le contenu des agressions extérieures pendant le stockage et le transport.
- ✓ Assurer la bonne conservation du produit pendant sa DLC (Date Limite de Consommation) qui se traduit par quelques jours à quelques mois.
- ✓ Permettre la traçabilité des produits.
- ✓ Avoir des impacts environnementaux minimes.
- ✓ Présenter une qualité hygiénique adaptée aux exigences de sécurité sanitaire ou alimentaire.
- ✓ Répondre aux attentes et aux exigences en termes d'ergonomie, d'usage et d'information des consommateurs.

1.8 L'emballage et l'environnement

L'emballage est principalement perçu comme un élément dont on cherche à se débarrasser au mieux, une fois sa fonction remplie. Devant leur augmentation constante, la valorisation des déchets d'emballage fait l'objet de réglementations de plus en plus exigeantes. La Commission Européenne a ainsi élaboré des directives s'adressant à tous les acteurs de l'emballage : producteurs, distributeurs, mais aussi consommateurs, contribuables et citoyens, et les plus récentes directives européennes en la matière incitent les producteurs à optimiser leurs emballages en ayant recours à des méthodes d'éco-conception. Les directives 94/62/CE et 2004/12/CE relatives aux emballages et aux déchets d'emballages définissent trois exigences essentielles, préalables à la mise sur le marché de tout emballage [34] :

- La diminution des teneurs en métaux lourds et autres substances dangereuses dans les divers constituants de l'emballage.

- La réduction au minimum strictement nécessaire du poids et du volume de l'emballage, et ce, dès sa création.
- La possibilité d'offrir une valorisation en fin de vie en ayant recours au recyclage et/ou récupération d'énergie par l'incinération.

1.9 Futur des emballages

Une opportunité pour l'emballage biodégradable qui devrait prendre son essor. A une condition : l'amélioration des propriétés des bioplastiques, souvent moindres que celles des polymères classiques comme le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène (PP) ou le polyéthylène (PE), la différence se creuse encore avec les systèmes multicouches.

CHAPITRE 2

GENERALITE SUR LE
POLYCHLOURE DE
VINYLE ET LE SERUM
GLUCOSE

2.1 INTRODUCTION

Le PVC est l'un des principaux polymères synthétiques au monde. Au cours des dernières décennies, le PVC est devenu un matériau de construction majeur, grâce à ses nombreux avantages et à ses propriétés très intéressantes [35,36].

En général, le PVC est un plastique commercial important avec beaucoup de rigidité et des applications flexibles. Il est utilisé dans le bâtiment et la construction, l'emballage, les applications électriques, électroniques, l'automobile, le mobilier, l'équipement de bureau, les soins de santé et mesure, dans les vêtements et les chaussures. La seule production continue de PVC est l'extrusion, et il est utilisé pour fabriquer le tuyau, le profilé, la feuille et le film. Pour répondre à ces nombreuses applications, le PVC est mélangé avec divers additifs produisant une large gamme de produits flexibles et rigides. Ces additifs représentent le facteur majeur responsable du succès et de la polyvalence du PVC [37].

2.2 HISTORIQUE

Le poly (chlorure de vinyle) a été découvert plusieurs fois par accident au cours du XIX^{ème} siècle (à au moins deux occasions), d'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugen Baumann [38]. Dans les deux cas, le polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après exposition à la lumière solaire. Au début du XX^{ème} siècle, les chimistes Ivan Ostromislensky et Fritz Klatte ont tous deux tenté d'utiliser le PVC dans des produits commerciaux, mais leurs efforts ne furent pas couronnés de succès à cause des difficultés de transformation du polymère. En 1926, Waldo Semon, en collaboration avec la société B.F. Goodrich a développé une méthode de plastification du PVC en le mélangeant avec des additifs, ceci a permis de rendre le matériau plus flexible et plus facile à fabriquer, genèse du succès commercial du PVC [39].

2.3 PRESENTATION

Le poly (chlorure de vinyle) est un polymère polaire [40]. Il s'agit essentiellement d'un matériau amorphe [41,42]. Il est fabriqué à partir du monomère chlorure de vinyle (VC) ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$). C'est un gaz incolore possédant une légère odeur sucrée qui peut provoquer une anesthésie à des concentrations élevées. Par utilisation courante, le terme "vinyle" désigne généralement le PVC et ses copolymères, bien que d'autres exemples de membres de la "famille" vinylique (par exemple, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyvinyle acétate, poly méthyl méthacrylate) soient disponibles [43].

2.4 Production du PVC

2.4.1 Processus de fabrication :

Le processus de fabrication du PVC comporte 6 étapes [44] :

- Extraction du pétrole et du sel.
- Production de chlore et d'éthylène.
- Synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM) à partir du chlore et de l'éthylène
- Polymérisation du chlorure de vinyle monomère.
- Mélange du PVC avec les additifs en vue d'obtenir des variantes aux propriétés diverses.
- Transformation du PVC en produit.

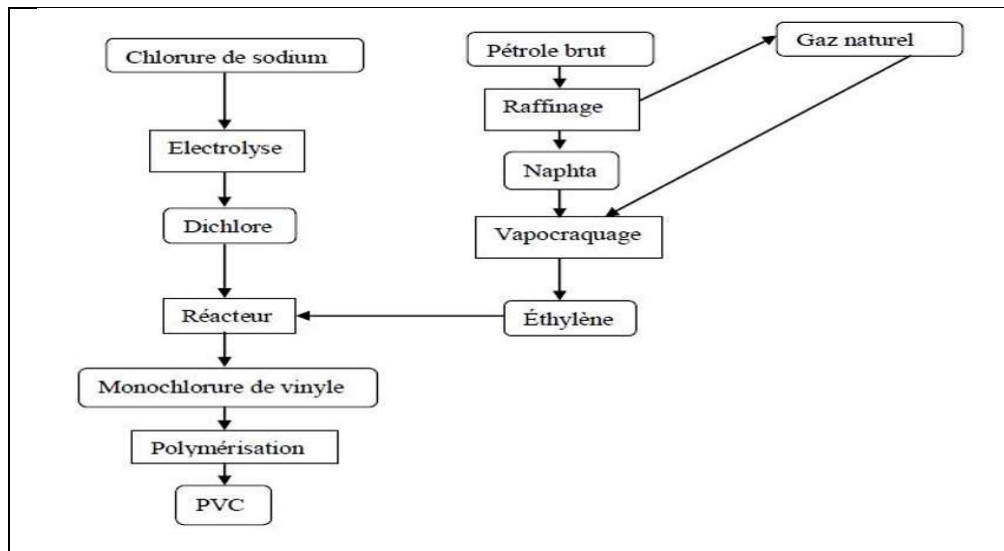


Figure 2.1 : Schéma du processus de production du PVC [45].

2.4.2 Synthèse du monomère :

Depuis 1970, le chlorure de vinyle monomère est essentiellement produit à partir d'éthylène dans des unités de grande capacité pouvant dépasser 500 000 tonnes/an. Le monomère est obtenu en 2 étapes :

- production de 1,2 dichloroéthane, soit par chloration de l'éthylène, soit par oxychloration de l'éthylène par le chlorure d'hydrogène en présence d'air ou d'oxygène.
- pyrolyse du 1,2 dichloroéthane en chlorure de vinyle.

2.5 Polymérisation

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

sont constituées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées homopolymères. Lorsque la polymérisation s'effectue en présence de mélanges de monomères différents, on réalise une copolymérisation qui conduit à des copolymères [46].

2.5.1 Principe :

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires (Figure 2.2) [47].

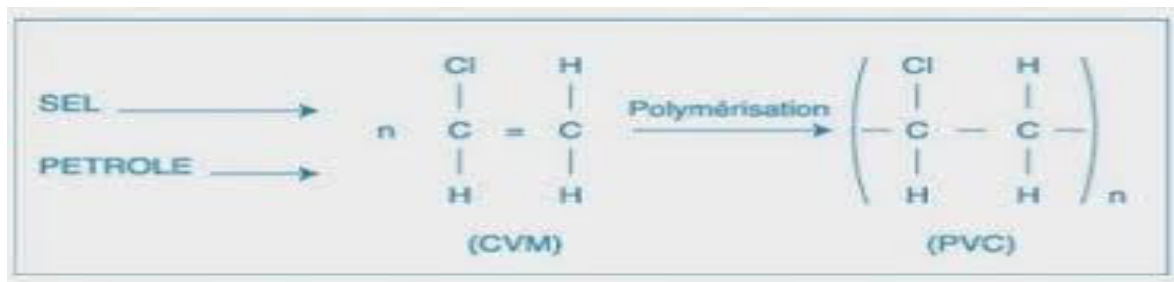


Figure 2.2 : Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM).

2.5.2 Polymérisation en suspension :

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau + colloïde protecteur). En fin de polymérisation, on obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150 μm) en suspension dans l'eau (slurry). Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau, par essorage ou décantation, puis séché et tamisé [48].

2.5.3 Polymérisation en masse :

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

- 1) une étape de prépolymérisation où environ 10 % du monomère est polymérisé dans des conditions spécifiques pour former des grains de caractéristiques morphologiques définies.
- 2) Une étape de polymérisation au cours de laquelle les grains de semence sont transférés dans le réacteur principal où sont ajoutés le monomère et les initiateurs ; la polymérisation se poursuit par croissance des grains initiaux.

Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. Il se présente sous forme de grains de 120 à 150 μm de diamètre moyen.

Les performances des résines obtenues par le procédé en masse sont en général voisines de celles des résines fabriquées par le procédé en suspension [49].

2.5.4 Polymérisation en émulsion :

La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs du type savon. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des micelles (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin).

Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1 μm appelée latex.

Après passage dans des sècheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (céosphères) de faible diamètre (10 à 100 μm) [50].

2.6 Les additifs de transformation

Depuis le début de l'industrie du PVC, on a beaucoup appris sur les difficultés de traitement. Cela a conduit à des études sur le développement d'additifs. Bien que la sécurité des additifs tels que les plastifiants à base de phtalate, les ignifugeants halogénés et les stabilisants thermiques à base de plomb utilisés pour la production de PVC suscite de plus en plus d'inquiétudes, l'utilisation de ces additifs se poursuit dans de nombreuses régions du monde.

Ces additifs sont nécessaires pour modifier et améliorer les propriétés des plastiques. Pour faciliter l'aptitude au traitement du PVC, il a été nécessaire d'ajouter des stabilisants thermiques, des lubrifiants, des pigments et des charges. Dans le PVC, les stabilisants thermiques et les lubrifiants atténuent les propriétés telles que la dégradation et l'adhérence à l'équipement, qui sont des caractéristiques indésirables. Les substances telles que les pigments, les teintures, les agents ignifugeants, les charges et les fongicides, peuvent être ajoutées pour répondre à des exigences bien précises [51-53].

2.6.1 Stabilisants thermiques et anti-oxydants:

Le PVC pur est un polymère rigide à température ambiante avec une faible stabilité thermique. Par conséquent, le PVC nécessite des stabilisants thermiques pendant le traitement à haute température. La stabilité du PVC peut être facilement modifiée en utilisant des stabilisants thermiques. De nombreux composés métalliques ont été proposés et utilisés comme stabilisants thermiques pour protéger le PVC lors du traitement et de la mise en forme [54].

Les fonctions principales des stabilisateurs sont [55] :

- Empêcher la dégradation pendant le traitement ;
- Réagir avec HCl quand il est libéré du PVC ;

- Remplacer les atomes de chlore labiles ;
- Améliorer la stabilité à la chaleur.

Des stabilisants thermiques basés sur des composés avec du plomb, de l'étain, du baryum, du calcium et du zinc ont été utilisés pendant des décennies pour améliorer la stabilité du PVC pendant le traitement. Les stabilisants thermiques courants utilisés pour la stabilisation du PVC sont généralement du sel de plomb basique, des savons métalliques, ainsi que des esters ou des mercaptides de dialkylétain [56].

2.6.2 Plastifiants :

Pour améliorer la souplesse et la flexibilité du PVC, on utilise des plastifiants tels que les phtalates, les phosphates, les trimellitates, les adipates et les citrates. Les plastifiants sont considérés comme représentant environ 58% du marché total des additifs, dont la plupart représentent la fabrication de PVC flexible [57].

L'utilisation de plastifiants dépend du :

- Type de PVC, son poids moléculaire et sa compatibilité ;
- Type et concentration de plastifiant, son poids moléculaire, sa ramification et sa polarité ;
- L'homogénéité pendant la composition ;
- La méthode de traitement.

À mesure que le poids moléculaire des plastifiants augmente, la volatilité et l'extraction par différents milieux s'améliorent et la stabilité à la lumière UV augmente [58].

Les plastifiants phtaliques tels que : le bis(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP) et le di(isononyl) phtalate (DINP), sont utilisés pour des applications médicales en raison de leur forte compatibilité avec le PVC ainsi que de leur capacité d'adoucissement avec des augmentations importantes de flexibilité [59]. Les diesters de néopentylglycol avec des acides monocarboxyliques saturés linéaires et ramifiés en C₄-C₁₂ présentent de bonnes propriétés plastifiantes dans les composés de PVC (en particulier à basse température) [60].

Une fois que le PVC a été mélangé et traité avec des additifs, ces derniers doivent rester dans les produits finaux obtenus. Cependant, les plastifiants peuvent être libérés du PVC flexible.

2.6.3 Charges :

Les charges sont des substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques; qui, ajoutées aux polymères ou aux mélanges polymères, permettent d'en modifier les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques ou simplement d'en abaisser le prix de

revient. Les propriétés ainsi 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. Les charges minérales améliorent les propriétés électriques [61-63].

2.6.4 Les Lubrifiants :

Ils empêchent la résine d'adhérer au métal des outillages lors de la mise en œuvre et facilitent ainsi le démoulage. Les lubrifiants à usage interne diminuent les frictions entre les grains au sein de la résine [64]. A cet effet, un lubrifiant doit réduire l'adhésivité de la résine sur l'outil et améliorer le glissement des molécules de cette dernière à l'état fluide. Le rôle d'un tel corps incorporé à la dose d'environ 0,5 à 1% est donc complémentaire de celui du plastifiant, puisqu'il améliore la fluidité de la résine à la température de la mise en œuvre (extrusion ou moulage). D'autre part, le même lubrifiant ou un autre lubrifiant, est à chaque moulage appliqué sur le moule, afin d'éviter le collage et d'améliorer l'aspect de l'objet moulé [65]. Les lubrifiants les plus couramment utilisés sont :

- Les stéarates métalliques ;
- Les acides gras ;
- Les cires de polyéthylène ;
- Les paraffines.

2.6.5 Les Pigments et colorants :

Les colorants, qui peuvent être des teintures ou des pigments, sont ajoutés aux plastiques pour en rehausser les qualités esthétiques. Ordinairement, les teintures servent à produire les effets de transparence brillante dans les plastiques clairs tels que le polystyrène les matières colorantes peuvent être classées en deux catégories [66] :

- ✓ **les colorants solubles :** Ils se dissolvent dans le polymère ou mélange polymère, lui conservant sa transparence ou sa translucidité. Ce sont des monos ou des diazoïques portant des groupements OH ou NH₂, des amines d'antraquinone, des bases de nigrosine ou d'induline, etc. Ils sont essentiellement utilisés pour les matières transparentes.
- ✓ **les pigments insolubles :** Ils colorent et opacifient la matière plastique. Ils sont mis en œuvre sous forme de dispersions. Ils peuvent être minéraux (oxydes de sels métalliques de titane, plomb, chrome, manganèse, cobalt, cadmium, fer, etc.), organiques (azoïques et diazoïques, certains colorants d'indanthrène, noirs d'aniline et de pétrole, etc.) ou mixtes (sels colorés d'acides organiques).

Les pigments et les colorants sont ajoutés en quantité relativement faible, 0,1 à 5 % au maximum. En général on utilise le TiO₂ pour le PVC [67].

2.7 Propriétés du polychlorure de vinyle

2.7.1 Propriétés physico-chimiques :

- ♣ La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm^3 à la température ambiante.
- ♣ Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne le dégagement de gaz corrosifs et de fumées.
- ♣ Thermiquement, il vieillit bien.
- ♣ Il résiste au fluage à température élevée mais il reste fragile aux basses températures.
- ♣ Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques, et il est soluble dans les cétones, le cyclohexanone et le dichloroéthylène.
- ♣ La température de transition vitreuse du PVC est élevée, elle se situe entre 75°C et 80°C ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10°C et -5°C[68-70].

2.7.2 Propriétés thermiques :

- Conductivité thermique : Elle est d'environ 0,2 $w.m^{-1}.k^{-1}$ [71].
- Capacité thermique massique : Elle est d'environ 1046 $j.kg^{-1}.k^{-1}$ [72].
- Pouvoir calorifique : il est de 17 kJ/kg environ, pour les PVC non plastifiés et il est de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés [73].

2.8 Applications et utilisation du PVC

Le PVC est largement présent dans notre quotidien. Il existe autant de formulations spécifiques de PVC que d'applications industrielles. Ainsi selon que le PVC soit utilisé pour des produits dans les secteurs du pharmaceutique, de la puériculture, du médical, de la papeterie, du bâtiment, de l'automobile ou encore du nucléaire, les formulations seront différentes afin de s'adapter aux cahiers des charges et aux réglementations concernant chaque famille de produits. Les principales applications sont les suivantes [74] :

- ❖ Dans l'habitation et la construction : revêtements de sols et de murs, ameublement, fenêtres, cloisons, volets, canalisations d'adduction et d'évacuation, clôtures, profilés divers, etc. Les produits phares dans le secteur de la construction restent les tubes et les fenêtres dans le bâtiment (55 % des menuiseries sont en PVC contre 23 % pour le bois et 20 % pour l'aluminium).
- ❖ Dans l'emballage : bouteilles, flacons, films souples et rigides, boîtes pour corps gras, boîtes pour pâtisseries, etc. Dans ce secteur industriel de l'emballage, le PVC

représente 5% du marché contre 85% du PET (polyéthylène téréphtalate) et 10% pour le verre.

- ❖ Dans le domaine électrique : on retrouve du PVC dans les câbles, gaines, chemins de câbles, boîtiers, etc.
- ❖ Dans les biens de consommation courante : textile, maroquinerie, chaussures, bottes, habillement, articles de bureaux, papeterie, jouets, etc.
- ❖ Dans l'industrie automobile : pièces techniques, garnitures intérieures, tableaux de bord, etc.
- ❖ Dans le domaine médical : matériel hospitalier (tubes de transfusion, poches à sang et à perfusion, gants médicaux, alèses, etc.

En résumé, le PVC est très présent dans de très nombreux secteurs et fait partie intégrante de notre quotidien.

2.9 Dégradation du PVC

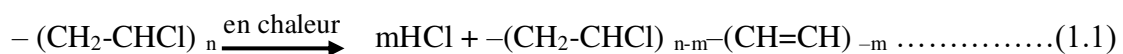
C'est une réaction organique diminuant la richesse en carbone d'une molécule. Elle provoque en général par changement indésirable des propriétés (mécaniques, électriques et optiques) [75]. La dégradation commence par une réaction d'initiation sur des points faibles de la structure des polymères (ramification, insaturation, groupe oxydes)[76].

Il existe deux types de dégradation de PVC [77] :

-La dégradation thermique (thermolyse).

-La dégradation par la lumière (photolyse).

Le PVC appartient aux polymères qui se dégradent sous l'influence de la chaleur. Il dégage l'acide chlorhydrique comme produit volatil. Le mécanisme général est le suivant :



Les manifestations fondamentales de la destruction thermique du PVC sont : La déshydrochloruration (DHC), l'oxydation, la réticulation et la coloration. Les polymères sont formés à des longueurs variées [78]. La dégradation thermique de PVC est causée par des structures irrégulières qui créent des atomes de chlore labiles. Un départ d'HCl, est observé dès que le polymère est chauffé à 80°C, alors que sa température de transformation est généralement compris entre 120-180°C[79].

2.10 Impact du PVC sur la santé et l'environnement

Le PVC est la seule matière plastique d'usage courant constituée de plus de 50% de matières premières d'origine minéral (sel) dont la source est considérée comme inépuisable. De ce fait, sa part d'énergie fossile non renouvelable (pétrole) et donc son impact environnemental, est limité comparativement aux autres grands polymères.

De plus, au même titre que ces autres grands polymères transformés, le PVC ne fait pas exception et n'est pas classé dangereux selon les Directives Européennes. Du fait de son inertie, le PVC n'a pas d'impact sur la couche d'ozone, sur la qualité des eaux ou encore sur la faune et la flore. Néanmoins, comme toute activité industrielle, la production du PVC génère nécessairement des déchets qu'il convient de prendre en charge et de traiter [74].

La fabrication et la polyvalence du PVC implique, pour sa fabrication, l'utilisation d'additifs comme des stabilisants, des lubrifiants, des plastifiants, des pigments, des charges, etc. Parmi les plastifiants utilisés, certaines phtalates sont au centre de questions. Au cours du temps, ils peuvent se retrouver en surface des objets souples en PVC. C'est pourquoi une Directive Européenne a réglementé leur usage notamment dans la fabrication de jouets et autres objets de puériculture [81]. D'autres plastifiants sont quant à eux tout à fait autorisés, tels que la famille des adipates ou même des huiles végétales par exemple l'huile de soja. Ils permettent depuis de nombreuses années la fabrication du film étirable alimentaire [74].

2.11 Le sérum glucosé

Le sérum glucosé est un soluté de perfusion qui appartient à la famille des cristalloïdes. Les solutés de perfusion sont des solutions utilisées dans diverses situations :

- * Hydratation.
- * Véhicule pour apport thérapeutique.
- * Correction de troubles électrolytiques et /ou métaboliques.
- * Remplissage pour corriger des troubles hémodynamiques ou hémorragiques.

Les cristalloïdes contiennent des particules de petites tailles (sels minéraux, glucose) qui sortent rapidement des liquides industriels et passent dans les vaisseaux ; effet lié à leur osmolarité [82].

✚ Le tableau 2.1 résume les principaux solutés cristalloïdes :

Tableau 2.1 : Résumé les principaux solutés cristalloïdes.

Propriétés	Produits disponibles
Isotoniques	<ul style="list-style-type: none"> • Sérum physiologique 0.9% • Glucosé 5% • Ringer lactate • Bicarbonate de sodium 1.4%
Hypertoniques	<ul style="list-style-type: none"> • Sérum salé 7.5% • Glucosé 10,15,20, et 30% • Bicarbonate de sodium 4.2 et 8.4% • Mannitol 10,20 et 25%
Hypotoniques	<ul style="list-style-type: none"> • Glucosé 2.5%

Ces solutés se différencient par la quantité et la taille des molécules dissoutes par rapport au plasma :

Isotoniques : pas de différence avec le plasma.

Hypertoniques : plus de molécules que dans le plasma.

Hypotoniques : moins de molécules que dans le plasma.

2.11.1 Type de sérums glucosés :

Selon la concentration de soluté on distingue 4 types de sérums glucosés (SG) [82,83] :

- **Sérum glucosé à 2,5%** :25 g de glucose/L, hypotonique par rapport au plasma.
- **Sérum glucosé à 5%** : Le sérum glucosé à 5% est un soluté iso-osmotique par rapport au plasma (osmolarité égale à 278 mosm/L pour une osmolarité plasmatique normale entre 280 et 300 mosm/L), mais hypotonique. Le SG à 5% n'est pas un soluté de remplissage vasculaire.
- **Sérum glucosé à 10%** : 100 g de glucose par litre, hypertonique par rapport au plasma.
- **Sérum glucosé à 30%** : 300 g de glucose par litre, hypertonique par rapport au plasma avec une utilisation limitée à 1 litre par jour.

CHAPITRE 3

LES INTERACTIONS
CONTENANT/CONTENU

3.1 Introduction

Tout contenu, dans notre cas sérum glucosé, est en contact avec son contenant (emballage en PVC) composé de produits susceptibles d’avoir un impact sur la santé en cas de relargage des antioxydants, colorants, lubrifiants, plastifiants, etc. En effet l’expérience montre que ces contenants peuvent interagir avec les produits emballés, et modifier la qualité du couple contenant-contenu. Le type de conditionnement et les paramètres physico-chimiques du couple ainsi que l’environnement déterminent le potentiel d’interaction [84].

Les principaux types d’interactions entre un produit et son emballage plastique sont les suivants [85,86] :

1 /Du matériau vers le produit : c’est le phénomène de **migration**.

2 /Du produit vers le matériau : c’est le phénomène de **sorption**.

3 /Du produit vers le milieu extérieur : c’est le phénomène de **perméation**.

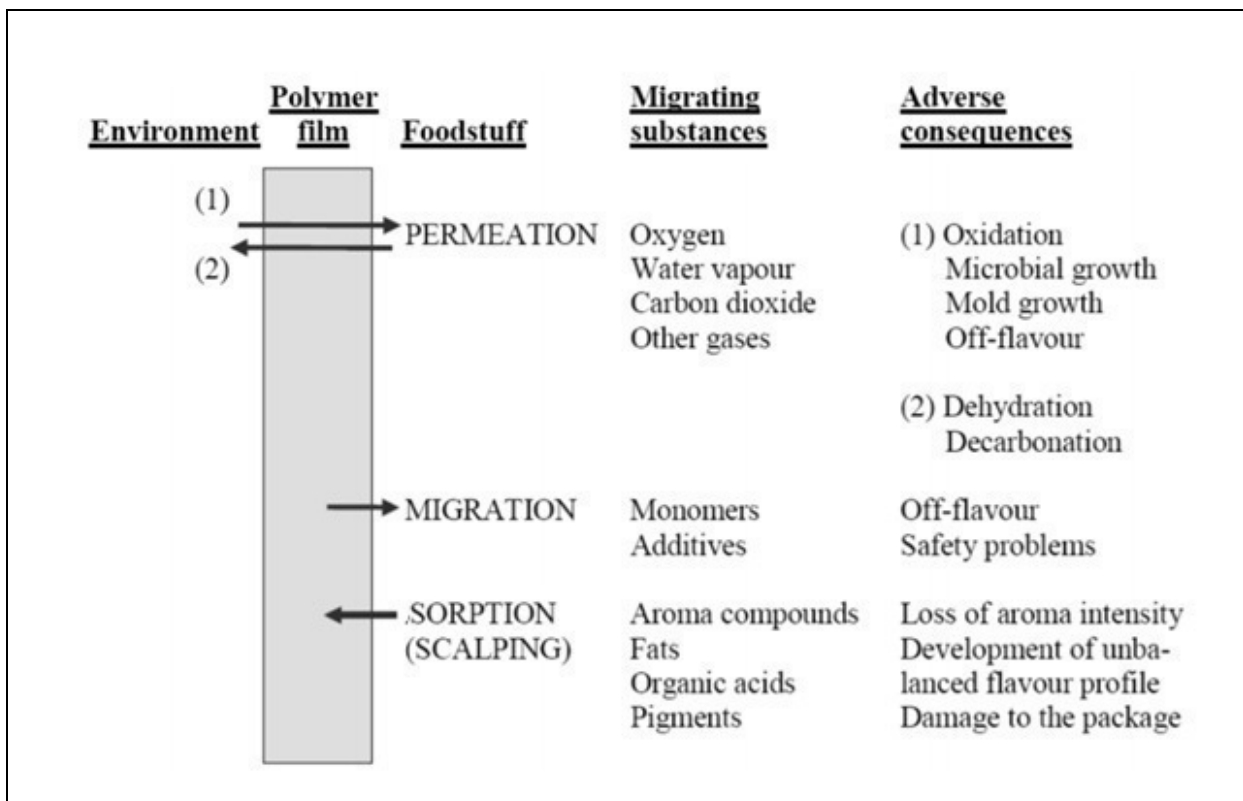


Figure 3.1 : Schéma des différentes interactions possibles entre l’emballage, son contenu et l’environnement extérieur [87].

3.2 Les types d'interaction contenu/contenant

3.2.1 La Sorption :

Le terme « sorption », par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la matrice. Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de dispersion du diffusant dans un volume libre [88]. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes du polymère considéré.

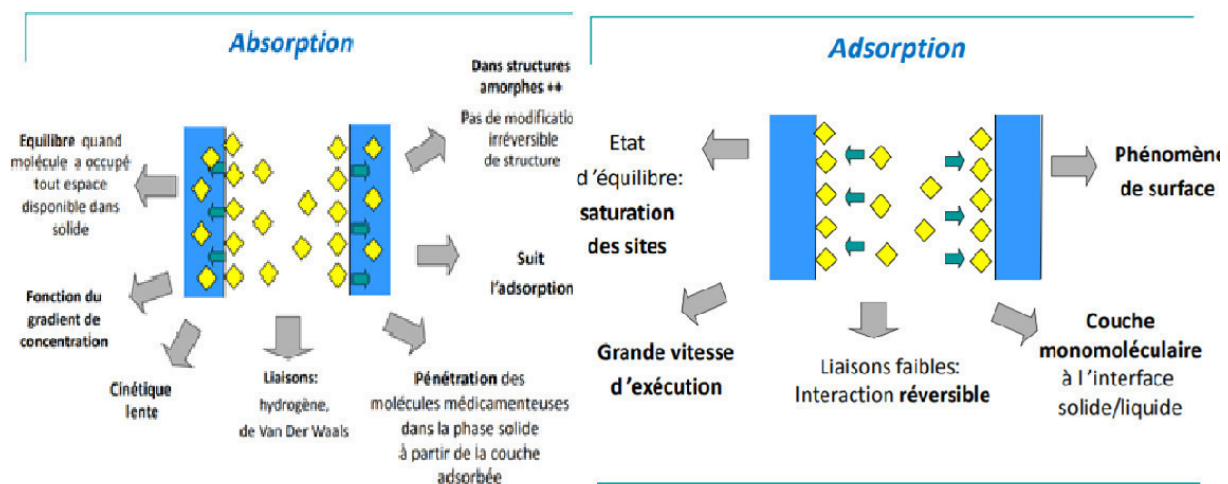


Figure 3.2 : Schéma des différentes interactions de sorption possibles entre l'emballage et son contenu [89].

Mis à part les substances réagissant chimiquement sur les polymères bases et acides forts par exemple, les molécules des contenus sont susceptibles de s'adsorber sur les parois de l'emballage, puis de pénétrer dans les polymères lorsque leur masse et leur encombrement stérique ne sont pas trop importants [90]. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [91].

Il arrive que parfois dans une même membrane polymérique, différentes manières de sorption coexistent. De plus cette distribution peut aussi changer avec la température, la concentration adsorbée, le temps, etc. C'est pour cela que l'on distingue cinq cas de sorptions classiques qui sont :

- La sorption d'après la loi d'HENRY ;
- La sorption selon LANGMUIR ;
- La sorption selon FLORY-HUGGINS ;
- La sorption selon BET (BRUNAUER-EMMET-TELLER) ;
- La sorption nommée dual mode.

3.2.2 La perméabilité :

Généralement, on parle de perméation lorsqu'un gaz ou une vapeur organique entre en contact avec un polymère [92]. Plus spécifiquement, la perméabilité est un flux de vapeur à travers une matrice. Ce flux part d'une zone où la vapeur a une certaine concentration vers une autre zone où le niveau de concentration est plus faible.

Les propriétés de perméabilité dépendent des caractéristiques du polymère (résine) et de la substance migrante (activité) ainsi que de la température du milieu, mais en particulier des cinétiques de diffusion et de solubilité des perméants [93,94] :

$$P = D \times S \dots\dots\dots (3.1)$$

Où P est le coefficient de perméabilité ou perméabilité, D est le coefficient de diffusion, et S est le coefficient de solubilité.

3.2.3 La Migration :

La fabrication des matériaux thermoplastiques requiert l'emploi de nombreux additifs. Le choix des additifs est lié directement à leur paramètre de solubilité vis-à-vis du polymère choisi. Ces additifs ont tendance à diffuser hors de l'emballage et à se retrouver dans le produit [95].

La migration est le transfert des produits constituant l'emballage thermoplastique vers le produit conditionné [96]. Ce terme donc désigne la masse de ce qui migre dans le contenu par rapport à la masse de contenant et s'exprime en mg/kg de contenu ou en mg/dm² de surface en contact avec l'emballage.

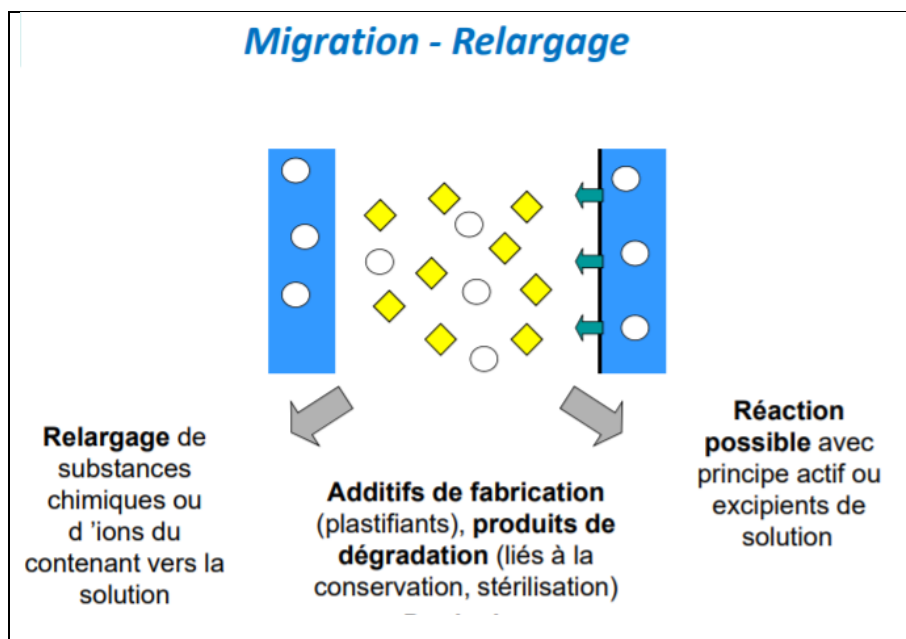


Figure 3.3 : Schéma des différentes possibilités de migration [89].

La liste ci-dessous qui regroupe les principaux produits migrants ne saurait être exhaustive [97] :

a) Les constituants des polymères synthétiques :

- Les monomères résiduels tels que le styrène, l'acide téréphtalique... ;
- Les prépolymères comme les téréphtalates de mono ou dihydroxyéthyle ;
- Les oligomères qui proviennent d'une polymérisation incomplète, tel que le polystyrène de bas poids moléculaire.

b) Les produits de dégradation des polymères synthétiques : Les polymères peuvent se dégrader au cours du temps ou lors de leur mise en œuvre. Par exemple, la photo-oxydation des polyoléfines, comme l'hydrolyse des polyesters, fragmente les chaînes carbonées en de plus petites molécules plus facilement transférées, mais rarement caractérisées.

c) Les adjuvants des polymères synthétiques ou naturels :

- Les agents nécessaires à la polymérisation, comme les tensioactifs, les catalyseurs... ;
- Des agents nécessaires à la mise en œuvre ou à l'utilisation, comme les antistatiques, les colorants... ;
- Les modificateurs de propriétés mécaniques, comme les plastifiants... ;
- Les agents de stabilisation tels que les antioxydants et les anti-UV.

3.2.3.1 Types de migration :

La réglementation envisage deux notions de migration [97] :

a) La migration globale : qui n'évalue que la masse globale de migrants perdus par l'emballage, sans distinguer la nature et la spécificité de ces migrants.

b) Les migrations spécifiques : qui, au contraire, s'efforcent de qualifier et d'identifier chacun de ces éléments. La réglementation européenne a fixé une limite de migration spécifique (LMS) concernant les migrants de façon individuelle et basée sur des critères toxicologiques.

3.3 Fondement de la migration polymère -produit

La migration peut se définir comme étant le transfert de matière d'une source externe vers le produit, de façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage ou même pendant la consommation de l'aliment. Le processus de migration depuis l'emballage polymérique et jusqu'au produit emballé peut être décrit en trois étapes, étroitement liées entre elles et qui se déroulent conjointement. Ces étapes sont les suivantes :

3.3.1 Diffusion du migrant à travers le polymère :

La diffusion est le processus permettant le transfert de la matière d'une partie du système à une autre. Elle est le résultat des mouvements aléatoires des molécules dans le système. Le coefficient de diffusion (D) représente la vitesse de migration d'une substance à travers chaque phase. La théorie de diffusion est basée sur l'existence d'un gradient de concentration en milieu isotrope. Alors la vitesse de transfert d'une substance diffusante est proportionnelle au gradient de concentration [98].

3.3.2 Solvatation à l'interface polymère-produit :

A ce stade, le migrant se déplace par voie de solvatation de la surface du contenant vers le contenu. Si les migrants sont plus solubles dans le contenu que dans le polymère, ils ont une grande tendance à migrer vers le contenu, ce qui augmente leur taux de migration dans ces derniers. D'autre part, dans le cas inverse, lorsqu'un migrant potentiel a peu d'affinité avec le liquide emballé, la migration à l'équilibre peut être incomplète [99,100]. Un équilibre s'instaure à une température donnée entre le liquide alimentaire et l'emballage.

3.3.3 La dispersion dans le contenu :

A ce stade, juste au-delà de l'interface polymère-produit, les molécules migrantes diffusent loin de l'interface et passent dans la majorité de l'aliment au hasard. Le fait de mélanger ou d'agiter le produit conditionné pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique. La solubilité des migrants et leur coefficient de diffusion dans le liquide en question sont les facteurs principaux qui régissent la dispersion des migrants dans ces aliments [101].

3.4 Les facteurs influant sur la migration

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la migration des molécules présentes dans l'emballage (figure 3-4).

Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules migrantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi qu'à l'état structural et à la morphologie du polymère.

Le contact avec le contenu et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la migration.

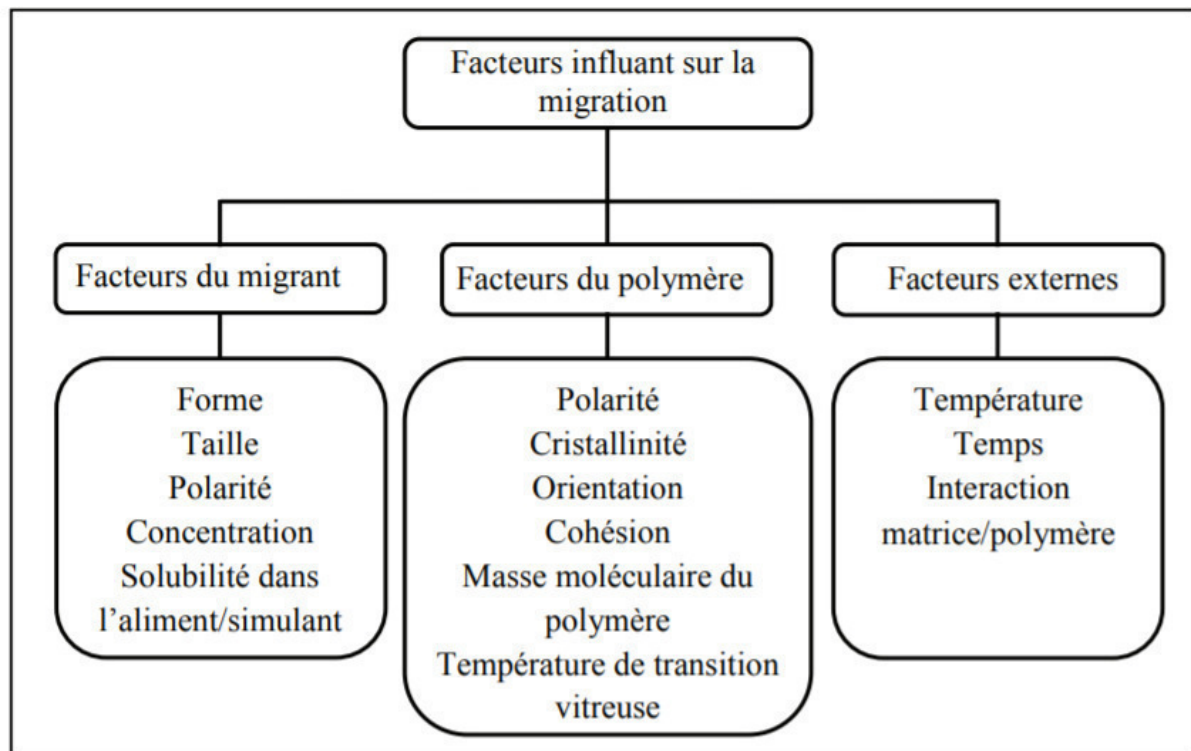


Figure 3.4 : Les facteurs influant sur la migration [102].

3.4.1 Facteurs du migrant :

La migration dépend de la structure chimique du migrant telles que la forme, la taille, la polarité, la concentration du migrant ainsi que sa solubilité dans le produit ou dans le simulant. Le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur la migration [102]. Comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux.

3.4.2 Facteurs du polymère :

La migration dépend aussi des caractéristiques morphologiques et chimiques du polymère tel que la polarité, la cristallinité, l'orientation et la cohésion des chaînes moléculaires, la masse moléculaire du polymère et de la température de transition vitreuse [103]. Les additifs utilisés pour donner des propriétés spécifiques aux emballages ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé.

3.4.3 Facteurs externes :

La migration dépend également des facteurs externes tels que la température, le temps de stockage et des interactions contenant / contenu [104]. La migration augmente avec la durée, l'agitation et la température de stockage, elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact du contenu [105].

3.5 Les migrants potentiels

Ils sont définis comme toute substance présente dans un matériau d’emballage pouvant migrer vers le contenu. Les sources des migrants potentiels des emballages plastiques sont [106]:

- 1) Les réactifs et les produits de polymérisation tels que les monomères et les catalyseurs présents à l’état de traces dans la matrice du polymère ou encore des sous-produits issus des réactions secondaires.
- 2) Les additifs des polymères.
- 3) Les migrants qui n’appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisible, ils proviennent généralement de plusieurs origines, exemple : dégradation du polymère sous l’action de la lumière, perméation de substances venant de l’extérieur de l’emballage ou encore pollution accidentelle avant le recyclage.

Le tableau 3.1 récapitule les migrants potentiels en fonction de leur poids moléculaires.

Tableau 3.1 : Catégories des migrants potentiels emballages-contenu classifiées selon leur poids moléculaire [107].

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

3.6 Définition des limites de migration

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires européens [107] :

3.6.1 Limite de migration globale (L.M.G) :

La migration globale est le premier critère pour évaluer l’inertie de l’emballage. Elle concerne l’ensemble des migrants cédés par le matériau. Elle est fixée à 60 mg.kg⁻¹ du contenu ou 10 mg.dm⁻² de matériau en contact avec le contenu pour des contenants de taille moyenne. Cette

limite est indépendante de la toxicité du migrant. Les emballages qui présentent une L.M.G supérieure à cette valeur ne sont pas aptes au contact alimentaire.

3.6.2 Limite de migration spécifique (L.M.S) :

Cette limite de migration fixe la quantité acceptable d’une substance donnée (migrant) dans le contenu. Elle concerne les migrants de façon individuelle et elle est basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg.kg⁻¹ 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 dm² de surface, soit :

$$LMS = \frac{DJT * 60}{6} = DJT * 10 \text{ mg.dm}^{-2} \text{ de matériau} \dots\dots\dots (3.2)$$

Une substance qui aurait une LMS supérieure à la limite de migration globale (60 mg.kg⁻¹) ne se voit pas attribuer de limite de migration spécifique, puisque la condition de migration globale qui doit être inférieure à 60 mg.kg⁻¹ est alors considérée comme plus sévère.

3.6.3 Concentration maximale dans le matériau d’emballage (QM) :

C’est la quantité maximale autorisée d’une substance ou sa dose maximale d’emploi dans le matériau polymère pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l’aliment. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C’est le résultat d’une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques.

3.6.4 Concentration maximale par unité d’emballage (QMA) :

Cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (<50 µg. J⁻¹ de contenu) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. C’est le cas des substances employées en très faibles quantités, dont la migration est faible et lorsque la migration globale reste acceptable.

3.7 Lois régissant le phénomène de migration

Le phénomène de migration est régi par différentes lois de transfert de matière [108] :

1. La diffusion moléculaire explicitée par les 1^{ère} et 2^{ème} loi de Fick :

➤ 1^{ère} loi de Fick :

$$J = -D_p \nabla C \dots\dots\dots (3.3)$$

➤ 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \Delta C \dots\dots\dots (3.4)$$

Où :

J : Le flux par unité d'aire.

C : La concentration du diffusant.

t : Le temps.

D_p : Le coefficient de diffusion (ou diffusivité).

2. L'équilibre thermodynamique interfacial dans lequel la concentration de la substance migrante est répartie entre les deux phases (polymère-contenu) est donné par la relation suivante :

$$K_{P,F} = \frac{C_P}{C_F} \frac{\rho_P}{\rho_F} \dots\dots\dots (3.5)$$

C_F : Masse du migrant dans l'aliment rapportée à la masse de l'aliment (contenu).

C_P : Masse du migrant dans le polymère rapportée à la masse du polymère.

ρ_F et ρ_P : masse volumique du contenu et du polymère respectivement.

La migration dépend d'un certain nombre de paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné.

3.8 Principe de migration et d'inertie dans le couple contenu / contenant

L'emploi d'une matière plastique dépendra d'abord du polymère de base qui la constitue. C'est lui qui forme la trame du composé macromoléculaire et l'inertie chimique dont il est doué doit conférer à ce composé l'essentiel de sa résistance chimique [109].

L'inertie est l'absence de réaction chimique entre le produit et l'emballage, il constitue un facteur majeur pour la conception de celui-ci. Cependant, la mise au point de ce dernier est complexe et il y a souvent risque d'infiltration d'un composé ou plusieurs vers le produit, notamment ceux qui sont volatiles et solubles, tels que le plomb et l'étain des boîtes métalliques. Pour cela, une réglementation existe, elle met en liste tous les matériaux inertes utilisables [110].

3.9 Surveillance et contrôle

Parmi les phénomènes de transferts entre le produit et l'emballage qui ont été décrits, la migration est sélectionnée comme le phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine. Ainsi la réglementation des emballages s'intéresse en priorité à ce phénomène en imposant que l'emballage ne cède pas aux aliments des constituants, en quantité

susceptible de présenter un danger à la santé humaine, et d'entraîner une modification inacceptable à la composition ou aux caractères organoleptiques de ces denrées [111]. Le législateur a fait en sorte que les problèmes de salubrité soient résolus en imposant que le choix de ces matériaux soit basé sur deux objectifs principaux [112] :

- A. Réaliser l'aptitude à l'emploi ;
- B. Ne pas nuire à la santé du consommateur.

Les dispositions de la réglementation entraînent le contrôle de son application pratique, dans l'intérêt même des producteurs, des transformateurs, des utilisateurs et des consommateurs. Elles résultent pratiquement de l'auto-certification industrielle et de l'intervention d'organismes spécialisés pouvant procéder à des contrôles systématiques ou inopinés.

CHAPITRE 4

LES METHODES
D'ANALYSES

4.1 Introduction

L'ensemble des données précédemment exposées montrent qu'un plastique peut présenter une composition éminemment variable. La nature, les proportions des adjuvants sont autant de problèmes posés à l'analyste, mis à part les polymères, copolymères, etc. [113,114].

Il est évident que l'analyste peut se heurter à des difficultés très grandes et il n'est pas excessif de dire que parfois certaines déterminations se révéleront impossibles [115].

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales d'analyse utilisées afin de détecter la migration de ces adjuvants sont décrites. Il s'agit de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et de spectroscopie ultraviolet-visible (UV).

4.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les interactions entre la matière et un rayonnement auquel elle est soumise sont nombreuses. Les plus intéressantes et les plus étudiées font appel aux phénomènes d'absorption qui provoquent la déformation de vibration des liaisons excitées [117].

4.2.1 Historique :

La spectroscopie infrarouge a été mise en évidence lorsque la dispersion de la lumière a été possible. Cependant après avoir vu sa position privilégiée menacée par d'autres méthodes comme la RMN ou la spectrométrie de masse, la spectroscopie infrarouge a connu un nouveau développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), grâce à Michelson qui en 1881 a développé un appareil doté d'un miroir mobile appelé interféromètre [118]. Ce dernier, dans le but d'améliorer la sensibilité du dispositif, est utilisé comme élément optique qui permet la détermination de toutes les énergies de transmission à chaque instant. Cette technique est largement utilisée dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères. Les possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge dans le domaine des matériaux sont en effet multiples et donnent lieu à de nombreuses applications. La spectroscopie infrarouge permet ainsi d'obtenir des informations détaillées sur [119] :

- La structure chimique des macromolécules et la composition du polymère.
- Les interactions intra ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'organisation des macromolécules.

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissement de diverses origines [120]. Elle est devenue une méthode d'analyse de routine des polymères dans de très nombreux laboratoires universitaires et industriels.

4.2.2 Principe de fonctionnement d'un appareil IRTF :

Le principe fonctionnel du spectromètre (IRTF) est le suivant : une source de lumière IR émet un rayonnement qui est affaibli en fonction des fréquences (correspondant aux vibrations moléculaires excitées) par la traversée de l'échantillon.

Le rayonnement résultant est enregistré dans le détecteur et transformé électroniquement en un spectre (Figure 4.1) par le processus suivant : Une saisie simultanée de toutes les fréquences du spectre IR dans le détecteur, qui rend superflu le scan des longueurs d'onde nécessitant du temps. Cela est possible en transformant, grâce à l'interféromètre, le rayon de la source multi fréquentielle et d'intensité égale dans le temps en interférogramme, qui n'est pas une fonction de la fréquence mais du temps ce qui signifie une transformation dans le domaine des fréquences en domaine du temps. Après traversée par le rayonnement ainsi préparé de l'échantillon, l'interférogramme est à nouveau traduit en un spectre par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [121].

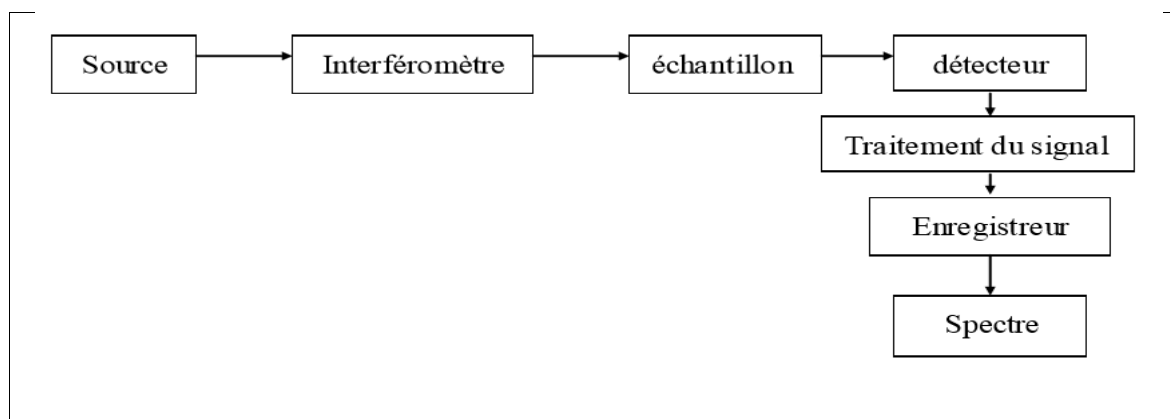


Figure 4.1 : Diagramme d'un spectromètre modèle faisceau à transformée de Fourier[121].

4.2.3 Eléments constituant un spectrophotomètre infrarouge :

- ✚ **La source lumineuse :** Elle est constituée par un Global (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C, énergie maximale vers 5300cm⁻¹), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C, énergie maximale vers 7100cm⁻¹) [122].
- ✚ **Le détecteur :** De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique [123].
- ✚ **Interféromètre :** La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau. La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchi sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur [122,124]. Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinaient sur le diviseur créant alors des

interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de FOURIER [124].

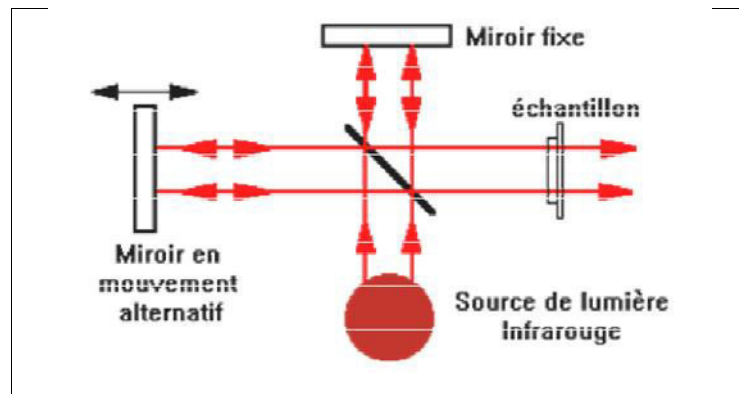


Figure 4.2 : Interféromètre de MICHELSON [124].

4.3 La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode physique d'analyse basée sur le principe d'absorption de la lumière à une certaine longueur d'onde par les atomes libres [125]. Cette méthode permet d'analyser et de détecter des teneurs de l'ordre du microgramme de la plupart des éléments du tableau périodique [126]. Elle possède de nombreuses applications pour la détection des métaux : d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques, l'analyse des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments [127,128].

4.3.1 Principe de fonctionnement de la SAA :

La SAA repose sur le principe qu'une population d'atomes à l'état fondamental E_0 , peut passer à l'état excité E_1 à condition qu'on lui fournisse un Quantum d'énergie égal à la différence d'énergie entre les deux états. Cette énergie peut être apportée par les photons issus d'une source lumineuse [129].

$$|E_1 - E_0| = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \dots\dots\dots(4.1)$$

h : constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$).

ν : fréquence de l'onde lumineuse (s^{-1}).

c : vitesse de la lumière dans le vide ($3,108 \text{ m.s}^{-1}$).

λ : longueur d'onde (m).

Une estimation du nombre de photons absorbés peut être alors reliée à la concentration de l'élément à analyser selon la loi de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon \cdot I \cdot C \dots \dots \dots (4.2)$$

A : l'absorbance.

ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

I : la largeur de cuve en cm.

C : la concentration de la solution en mol/L.

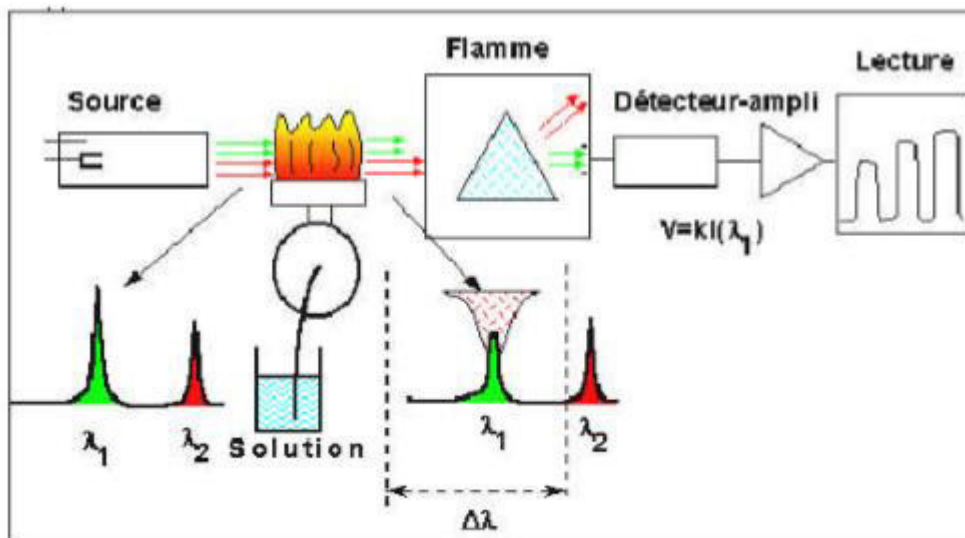


Figure 4.3 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique [130].

4.3.2 Eléments constituant le spectromètre d'absorption atomique :

✚ **La Source lumineuse :** On utilise en spectrométrie d'absorption atomique deux types de sources [130,131] :

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

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

- **La flamme** : Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène et du protoxyde d'azote. Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et une venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent. Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.
- **Le four graphite** : Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour l'injection des échantillons. Deux courants de gaz inertes sont utilisés. Le courant externe empêche l'air de rentrer dans le four et le courant interne garantit que les vapeurs générées dans la matrice de l'échantillon sont rapidement éloignées du four. Le gaz le plus communément utilisé est l'argon. La température du tube est programmée. Le tube est chauffé par effet Joule [132].

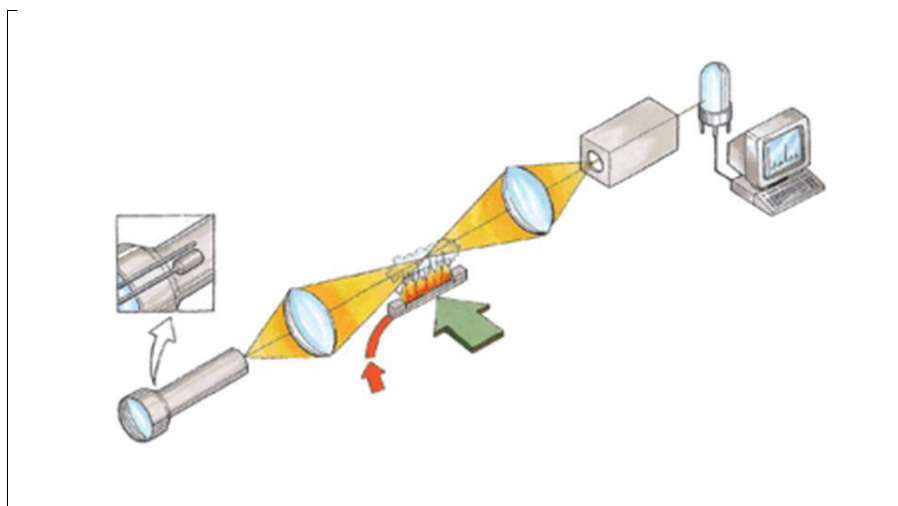


Figure 4.4 Schéma de principe d'un four graphite [133].

4.4 La spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un

rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition, des composés organiques fortement conjugués et des complexes à transfert de charge [137].

4.3.1 Principe :

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert. L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0) [138].

Le rapport (I/I_0), appelé transmittance (T) est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance A , est exprimée à partir de la transmittance :

$$A = -\log(T) = \epsilon \cdot I \cdot C \dots \dots \dots (4.3)$$

4.3.2 Eléments constituant le spectrophotomètre UV-visible :

- ✚ **Source lumineuse :** Suivant le visible ou UV, la source lumineuse utilisée peut être :
 - **Visible :** Lampe à incandescence à Tungstène et iode, 350 à 800 nm ou lampe à décharge au xénon.
 - **UV :** Lampe à arc à Deutérium (190nm-400nm) ou à Xénon, ou mercure.
- ✚ **Monochromateur :** Dispositif qui permet de sélectionner une lumière monochromatique → bande spectrale très étroite de λ donnée, il est constitué par :
 - Fente d'entrée.
 - Système de dispersion : filtre, prisme ou réseau.
 - Fente de sortie.
- ✚ **Cuve :** Contient soit l'échantillon soit la solution de référence, longueur de cellule 5, 10, 20 mm, elle doit être transparente aux radiations d'études, pour le visible on utilise le verre quant au UV on utilise le quartz ou la silice.
- ✚ **Détecteur :** Photomultiplicateur ou photopiles (Semi-conducteur).

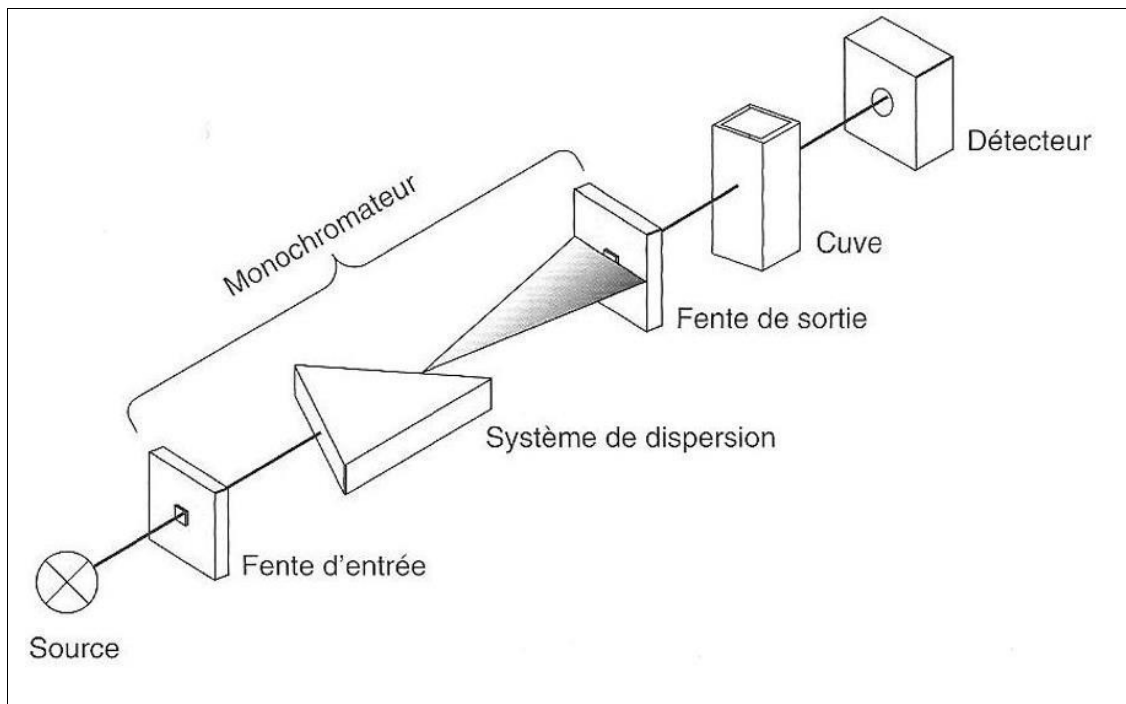


Figure 4.5 : Schéma spectrophotomètre UV-visible[138].

***METHODOLOGIE
EXPERIMENTALE***

***RESULTATS
DISCUSSION***

CHAPITRE 5

.MODE OPERATOIRE ET
PRODUITS UTILISES

5.1 Description des flacons

Les poches étudiées sont transparentes, contenant 500 mL de sérum glucosé à 10%. Elles sont fabriquées à partir d'une gaine en PVC dont la composition répond à la monographie de la Pharmacopée Européenne. Les poches dites à double « Double Accès Trocardable » (DAT), comprennent un site de connexion et un site d'injection. Toutes les poches sont emballées d'un film en PET/PP [74].



Figure 5.1: Poches à sérum glucosé.

5.2 Essais de migration

Une fois que la poche conditionnant le sérum glucosé est stockée à la température recommandée (18-22 °C) et à la pression atmosphérique pendant 4 mois, un prélèvement a été effectué.

Avant de procéder à l'analyse, la poche contenant le sérum glucosé vidée et la poche témoin ont été rincées à l'eau distillée puis séchées à l'étuve à une température de +40°C pendant 24 heures.

5.3 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier la nature et les constituants des poches à sérum glucosé et d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration.

5.3.1 Matériel utilisé :

Le spectroscope FTIR utilisé est de marque *Perkin-Elmer*, modèle *Spectrum One* relié à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- ✦ Technique : U.A.T.R (Universal Attenuated Total Reflexion) cristal ZnSe.

- ✦ Résolution : 2 cm^{-1} .
- ✦ Nombre de scans : 120.
- ✦ Gamme spectrale : (4000-650) cm^{-1} .

5.3.2 Mode opératoire :

Le plastique des deux poches -témoin et celle ayant subi l'essai de migration- une fois séché est découpé en pastilles carrées de dimension 2 cm chaque côté, sont analysées directement par le spectroscope IRTF.

5.4 La spectrométrie d'absorption atomique

La SAA a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons de plastiques issus de la poche témoin et de la poche ayant subi l'essai de migration. Les éléments dosés sont : le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le zinc (Zn) et le plomb (Pb). Les gammes de concentrations pour chaque série de solutions étalons sont données dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Type de solutions stocks et la gamme de concentrations préparée.

Type de solution	Gamme étalon	Unité
Solution stock de Cu à 1 g/L,	[2-10]	$\mu\text{g/L}$
Solution stock de Mn à 1 g/L,	[1-8]	$\mu\text{g/L}$
Solution stock de Zn à 1 g/L,	[0,1-0,8]	mg/L
Solution stock de Pb à 1 g/L,	[3-8]	$\mu\text{g/L}$

5.4.1 Matériel et réactifs utilisés :

- ✦ Le spectromètre utilisé pour le dosage de : Cu, Mn et Pb est de type AAnalyst 800- Perkin Elmer (SAA Four) à effet Zeeman.
- ✦ Le spectromètre utilisé pour le dosage de Zn est de type AAnalyst 300- Perkin Elmer (flamme).
- ✦ Une balance de type Kern 870, précision 10^{-4} .
- ✦ Four à moufle réglé à 900°C de marque Nabertherm.
- ✦ Des solutions étalons de métaux lourds à 1g/L et des solutions filles préparées à partir des précédentes.
- ✦ Des solutions de modificateur de matrice ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) et de $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ ont été utilisées pour diminuer les effets de matrice et améliorer les résultats.

- ✦ Acide nitrique supra pur à 69% (Panreac) à 15,45 mol/L.
- ✦ Eau distillée (18 M Ω).

5.4.2 Mode opératoire :

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

- ✦ Peser une prise d'essai de 0,4 g dans un creuset en porcelaine ;
- ✦ Introduire le creuset dans un four à moufle à 900°C pendant 2 heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches ;
- ✦ Laisser les creusets refroidir ;
- ✦ Ajouter 2 mL d'acide nitrique supra pur ;
- ✦ Dissoudre le résidu avec de l'eau distillée et compléter jusqu'à 20 mL.

5.4.3 Expression des résultats :

La lecture de la teneur des différents éléments se fait en absorbance, les concentrations en $\mu\text{g/L}$ et en mg/L sont obtenues après avoir établi la courbe d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage obtenues sont données en annexe.

5.5 La spectroscopie d'absorption UV-Visible

Cette technique a été utilisée dans le but de détecter certains additifs (contenant des chromophores qui absorbent dans l'UV) rentrant dans la formulation du plastique de ces poches étudiées et d'effectuer une étude qualitative du phénomène de migration.

5.5.1 Matériel utilisé :

Le spectroscope UV-Visible utilisé est de marque *SHIMADZU*, modèle *UV mini-1240*. Les conditions opératoires sont :

- ✦ Intervalle d'absorbance : 0.00-0.30 A.
- ✦ Vitesse de scan : Normale.
- ✦ Mode d'affichage : séquentiel.
- ✦ Nombre de scans : 1.
- ✦ Gamme spectrale : (400-200) cm^{-1} .

Une balance de type *Kern ALS 220-4N*, de précision 10^{-4} .

5.5.2 Mode opératoire :

Pour les analyses réalisées par le spectroscope UV-Visible, on a effectué la dissolution du PVC, de la poche témoin et de la poche mise en contact avec le sérum glucosé pendant 4 mois, de la manière suivante :

- ✦ Couper et peser une pastille de 0,1 g de l'échantillon et la mettre dans un bécher ;
- ✦ Verser 4 ml du THF dans le bécher ;
- ✦ Laisser agiter pendant 10 min.

Une fois que l'échantillon est dissout, on prélève 2 mL qu'on analyse par spectrophotomètre.

CHAPITRE 6

INTERPRETATION DES
RESULTATS

6.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons expliciter et interpréter les différents résultats obtenus par les méthodes d'analyse utilisées.

6.2 Application de la spectroscopie IRTF à l'étude de la migration spécifique

6.2.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons caractériser la formulation du polymère de la poche et des additifs, ainsi que l'interaction entre le contenant (la poche) et le contenu (le sérum) en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), tout en effectuant une étude qualitative et semi-quantitative.

6.2.2 Identification du polymère et des additifs utilisés :

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge représentera sensiblement la somme de tous les constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants, et comme la formulation de l'emballage n'est pas connue, on se limitera à l'identification des groupements fonctionnels des additifs et ou suivi de leur évolution au cours du temps.

On ne procède pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence des produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que présente le spectre de l'échantillon à identifier.

La figure 6.1 représente les spectres IR de la poche étudiée et du PVC. Nous remarquons que les spectres infrarouges sont pratiquement semblables. Ces spectres permettent d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC, retrouvés dans la poche à sérum telles que les bandes à 2972, 1428, 1332, 957 et 643 cm^{-1} , ce qui confirme que le PVC est le polymère qui rentre dans la composition de la formulation de ces poches à sérum.

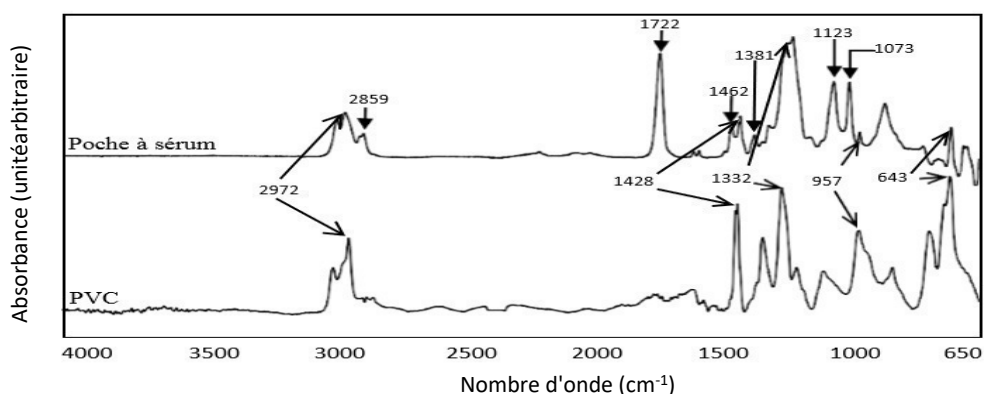


Figure 6.1 : Bandes caractéristiques du polymère et des additifs utilisés.

Le tableau 6.1 regroupe les principales bandes caractéristiques du PVC d’après la littérature [139].

Tableau 6.1 : Groupements caractéristiques du PVC seul [139].

Nombre d’onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2972	Elongation de C–CH
1428	Déformation de CH ₂
1332	Déformation de CH ₂
957	Déformation de CH ₂
643	Elongation de C–Cl

On observe également d’autres bandes caractéristiques supplémentaires qui sont absentes dans le spectre du PVC, mais qui ont été identifiées dans celui de la poche à sérum. Ces bandes supplémentaires sont dues aux additifs présents dans la formulation de la poche à sérum et à l’amorceur de la réaction de polymérisation,

Elles sont résumées dans le tableau 6.2 [140].

Tableau 6.2 : Groupements caractéristiques des bandes dues aux additifs [140].

Nombre d’onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2859	Elongation de C–H
1722	Elongation C=O (ester)
1462	Déformation de C–H

La bande à 1462 cm^{-1} , déjà mentionnée dans les travaux de Boussoum [141], serait liée à la présence de stéarate de Zn et/ou de l'huile de soja époxydée. Cette combinaison est utilisée comme stabilisant thermique du PVC dans les applications alimentaires, pharmaceutiques et médicales. La bande observée à 1722 serait associée à la présence du groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) qui serait liée à la présence de plastifiant de la famille des phtalates soit les DOP [142]. Quant à la bande à 2859 cm^{-1} sa présence est associée aux groupes alkyles qui sont généralement présents dans la structure des différents additifs des polymères (plastifiants, antioxydants, stabilisants, colorants, lubrifiants, amorceurs, etc.).

6.2.3 Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le sérum glucosé à 10 % :

Dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs présents dans la formulation du polymère constitutif de ces poches. Nous avons effectué une étude des spectres IRTF des films de la poche témoin et de la poche mise en contact du sérum glucosé.

La figure 6.2 comporte la superposition des spectres infrarouges du témoin et de la poche mise en contact avec le sérum glucosé pendant 4 mois.

Il est à noter qu'on retrouve pratiquement toutes les bandes du témoin et de la poche mise en contact du sérum glucosé dans les mêmes positions. La différence réside dans l'intensité de certaines bandes caractéristiques des additifs.

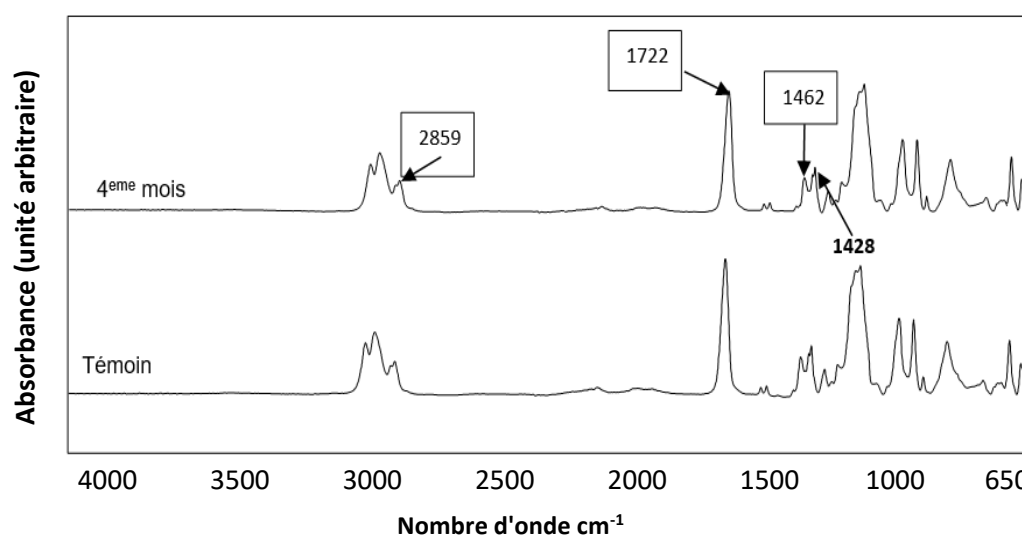


Figure 6.2 : Spectres infrarouges du témoin et de la poche à sérum glucosé au 4^{ème} mois de contact.

L'estimation semi-quantitative de la migration des additifs rentrant dans la formulation du plastique des poches à sérum a été mise en évidence en calculant les rapports d'absorbance

dans le cas des bandes caractéristiques supplémentaires identifiées dans le tableau 6.2 : A2859/A1428, A1722/A1428, A1462/A1428. Sachant que le calcul de ces derniers a été fait par rapport à une bande de référence, dans notre cas on a considéré la bande correspondant à la vibration de déformation du groupement $-CH_2$ dans le PVC (1428 cm^{-1}) comme la bande la plus stable.

La diminution de l'intensité des bandes (l'absorbance) est associée à la diminution des additifs dans les poches suite à une éventuelle migration qui a lieu dans le milieu de contact.

Le tableau 6.3 représente la variation des rapports d'absorbances, en fonction du temps, des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact avec le sérum glucosé.

Tableau 6.3 : *Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres de la poche témoin et celle ayant été au contact du sérum glucosé.*

Temps (mois)	A2859/A1428	A1722/A1428	A1462/A1428
0	0,9242	3,5623	0,8204
4	0,9015	3,5427	0,8073

Selon la figure 6.3 regroupant la variation de ces rapports d'absorbance (A2869/1428 ; A1722/1428 ; A1462/1428) en fonction du temps de contact représentés graphiquement en histogrammes, une allure décroissante est globalement observée sur tous les histogrammes, ce qui indique une diminution de concentrations initiales d'additifs et cela ne peut être traduit que par la migration d'une certaine quantité d'additifs présents dans la poche vers le sérum.

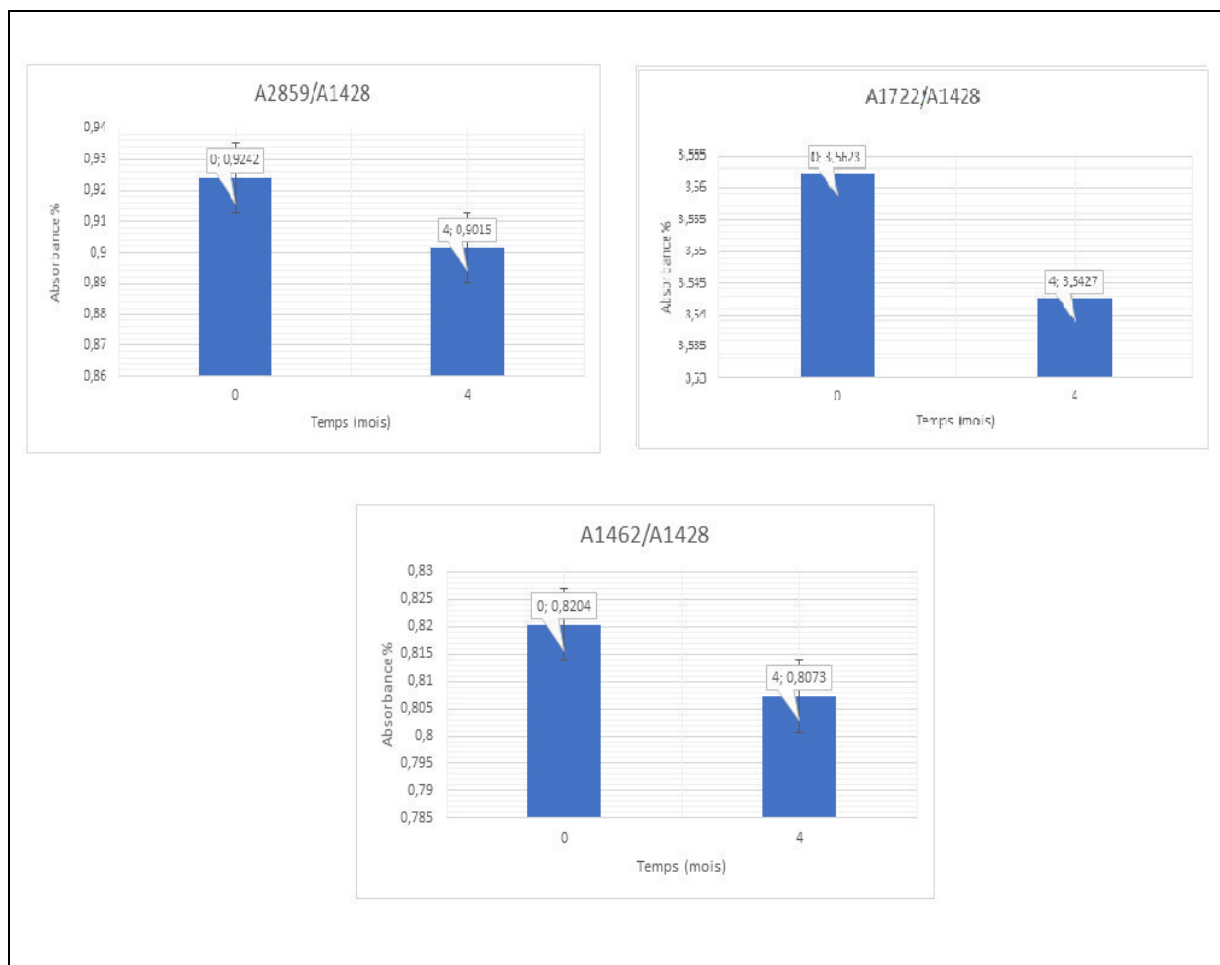


Figure 6.3 : Variation des rapports d'absorbance des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact du sérum glucosé à 10% en fonction du temps.

Cette migration peut être expliquée à l'échelle moléculaire par le fait que les forces de liaison secondaires de type Van Der Waals, qui assurent la cohésion des chaînes du matériau sont atténuées par la présence du plastifiant, ce qui fait diminuer l'adhérence des chaînes de PVC, en créant un volume libre important favorisant ainsi le relargage des additifs dans le sérum.

6.2.4 Conclusion :

Cette étude par spectroscopie IRTF a permis d'identifier le polymère et mettre en évidence la migration des additifs présents.

6.3 Application de la SAA à l'étude de la migration spécifique

6.3.1 Introduction :

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) a été appliquée pour la détermination de la teneur en métaux dans la poche ayant été en contact avec le sérum glucosé pendant 4 mois et

la poche témoin. Les éléments dosés sont : le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le zinc (Zn) et le Plomb (Pb).

Les courbes d'étalonnage des métaux analysés sont représentées en annexe A. Le calcul de la limite de détection de plomb est donné en annexe B.

6.3.2 Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le sérum glucosé à 10 % :

Les résultats des analyses effectuées sur la poche témoin et la poche conditionnant le sérum glucosé pendant 04 mois, sont regroupés dans le tableau 6.4 :

Tableau 6.4 : Teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnant le sérum glucosé en fonction du temps de contact.

Teneurs	[Cu]	[Mn]	[Zn]	[Pb]
Temps (mois)	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L
0	3.73	9.41	0.72	< 0,65
4	3.67	9.36	0.69	<0,65

Les résultats obtenus dans le tableau 6.4 montrent que pour le (Pb) la teneur résiduelle est inférieure à la limite de la détection, cela implique la non-présence de cet élément dans la formulation de ces poches, par contre ils montrent l'existence d'autres métaux lourds tels que : le cuivre, le manganèse et le zinc.

La présence du zinc est due à l'utilisation des stabilisants thermiques lors de la fabrication des poches de sérum [143]. La présence des autres métaux lourds peut être due à l'ajout des sels métalliques comme lubrifiants, pigments lors de la fabrication des poches ou d'autres additifs ou même des impuretés lors de la fabrication des poches [142].

La figure 6.4 représente graphiquement les résultats obtenus dans le tableau 6.4. Les histogrammes illustrés dans la figure 6.4 montrent une diminution des teneurs résiduelles des métaux dans les poches en fonction du temps dans les trois cas à savoir le (Zn), (Cu) et le (Mn). Cette perte peut être expliquée par le phénomène de migration des additifs contenant ces métaux dans la solution du sérum glucosé [144].

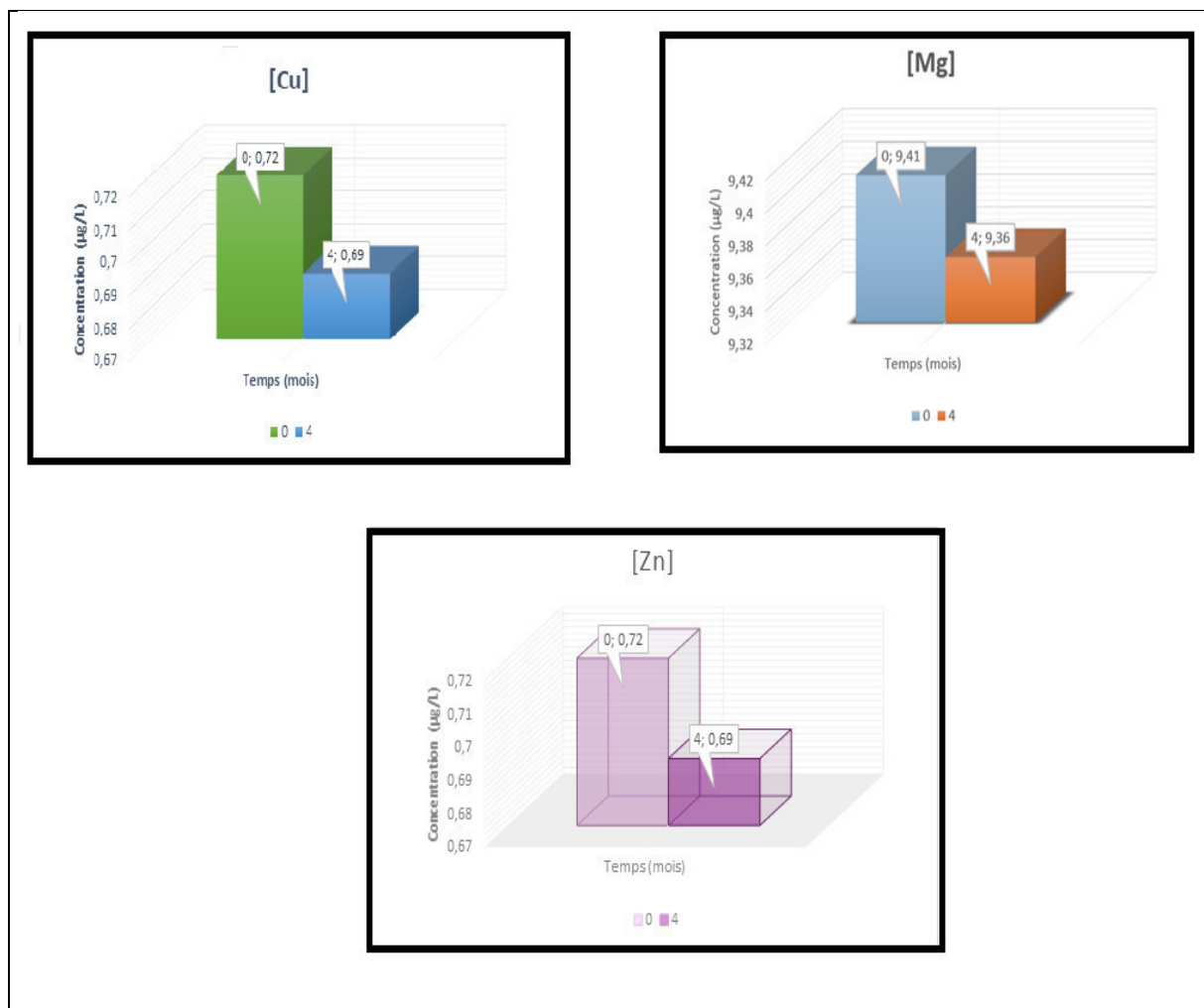


Figure 6.4 : histogramme représentant la variation de la teneur résiduelle de Cu, de Mn, de Zn et de Pb dans les poches conditionnant du sérum salé en fonction du temps de contact.

6.3.3 CONCLUSION :

La variation des teneurs résiduelles en métaux lourds dans les poches conditionnant le sérum glucosé à 10% a mis en évidence la migration des additifs tout au long de la durée de conservation. Ainsi les résultats de la spectrométrie d'absorption atomique viennent de conforter ceux obtenus par l'IRTF.

6.4 Application de l'UV à l'étude de la migration spécifique

6.4.1 Introduction :

Dans cette partie, nous allons caractériser un plastifiant soit le **DOP** rentrant dans formulation du polymère de la poche, ainsi que l'interaction entre le contenant (la poche) et le contenu (le

sérum) en utilisant la spectroscopie ultraviolet-visible (UV), tout en effectuant une étude qualitative et semi-quantitative.

6.4.2 Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le sérum glucosé à 10 % :

Dans le cadre de suivre l'évolution des bandes attribuées aux additifs présents dans la formulation du polymère constitutif de ces poches. Nous avons effectué une étude des spectres UV des pastilles dissoutes du PVC, de la poche témoin et de la poche mise en contact du sérum glucosé pendant 4 mois.

La figure 6.5 comporte les spectres UV du PVC, de la poche témoin et de la poche mise en contact avec le sérum glucosé pendant 4 mois.

Il est à noter que d'une part les bandes apparentes dans le spectre du PVC n'apparaissent pas ni dans le spectre du témoin, ni celui de la poche mise en contact avec l'échantillon après 4 mois de contact.

D'autre part, on retrouve pratiquement toutes les bandes du témoin et de la poche mise en contact du sérum glucosé dans les mêmes positions. La différence réside dans l'intensité de certaines bandes caractéristiques des additifs. Mise à part une seule bande qui existe dans le spectre du témoin mais qui ne l'est pas dans le spectre de la poche ayant subi l'essai de migration.

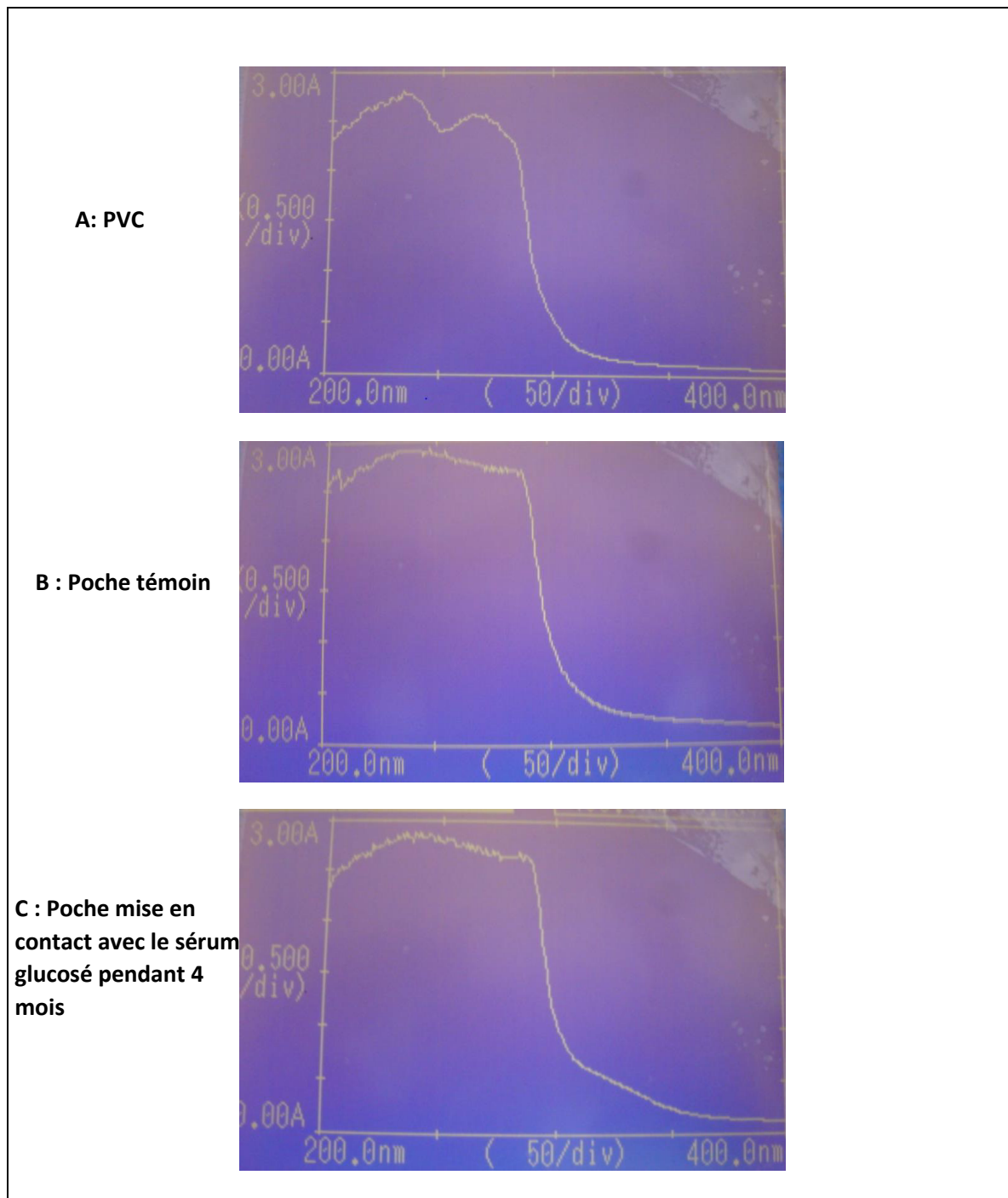


Figure 6.5 : Spectres UV du PVC, de la poche témoin et de la poche à sérum glucosé au 4^{ème} mois de contact.

L'estimation semi-quantitative de la migration des additifs rentrant dans la formulation du plastique des poches à sérum a été mise en évidence en calculant les valeurs d'absorbance dans le cas des bandes caractéristiques : $\lambda=285\text{nm}$, $\lambda=237\text{nm}$, $\lambda=210\text{nm}$.

La diminution de l'intensité des bandes (l'absorbance) est associée à la diminution des additifs dans les poches suite à une éventuelle migration qui a lieu dans le milieu de contact.

Le tableau 6.5 représente la variation des valeurs des absorbances, en fonction du temps, des bandes caractéristiques issues du spectre du PVC et des spectres des poches ayant été en contact avec le sérum glucosé.

Tableau 6.5 : Valeurs d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres du PVC, de la poche témoin et celle ayant été au contact du sérum glucosé.

	210 nm	232 nm	237,5 nm	270 nm	285 nm
PVC	/	2,88	/	2,581	/
Témoin	2.8	/	2,95	/	2,45
Poche au 4^{ème} mois	/	/	2,70	/	2,40

Selon la figure 6.6 regroupant la variation de ces valeurs d'absorbance ($\lambda=237\text{nm}$; $\lambda=285\text{nm}$) en fonction du temps de contact représentés graphiquement en histogrammes, une allure décroissante est globalement observée sur tous les histogrammes, ce qui indique un abattement de concentrations initiales d'additifs et cela ne peut être interprété que par la migration d'une certaine quantité d'additifs présents dans la poche vers le sérum.

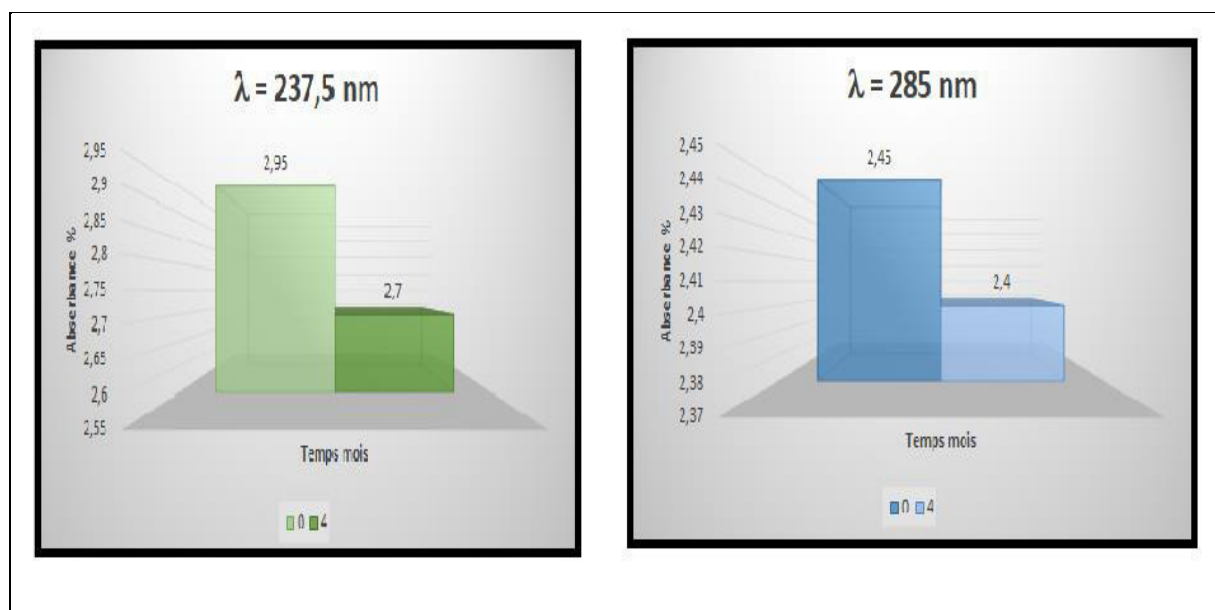


Figure 6.6 : Variation des valeurs d'absorbance des bandes caractéristiques issues des spectres de PVC et des poches ayant été au contact du sérum glucosé à 10% en fonction du temps.

L'absence de la bande $\lambda=210\text{ nm}$ et donc (son absorbance nulle) dans le spectre de la poche au 4^{ème} mois s' signifie que cet additif contenant un chromophore qui absorbe à cette longueur d'onde a totalement migré de la poche.

La bande $\lambda=285$ nm serait attribuée au plastifiant DHEP qui selon la figure 6.7 contient des chromophore (double liaison conjuguée du noyau benzoïque), tout fois faut noter que dans la littérature le DEHP absorbe à $\lambda=280$ nm [145], cependant dans notre cas la bande est décalée et cela peut être expliqué par le chauvechement avec les piques des autres additifs présents dans le polymère.

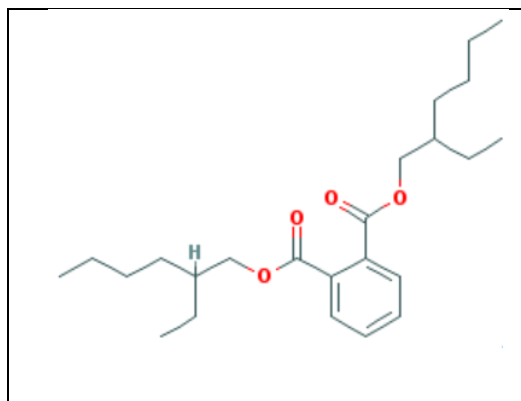


Figure 6.7 : Structure de BIS(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE (DEHP) [146].

Par ailleurs l'absence des bandes d'absorbance du PVC à savoir $\lambda=232$ nm et $\lambda= 270$ nm dans les poches témoin et celle du 4^{ème} mois peut être dû au recouvrement de ces derniers avec les autres bandes d'additifs.

6.4.3 Conclusion :

Cette étude par spectroscopie UV a permis d'identifier un plastifiant rentrant dans la formulation de ces poches et mettre en évidence la migration des additifs présents.

CONCLUSION



GENERALE

Les phénomènes de transfert de masse aux interfaces emballage-sérum contribuent fortement aux propriétés de barrière et de sélectivité des emballages, ainsi qu'à la sécurité de sérum emballé. La migration des additifs liée au contact des emballages en plastiques, donne lieu à des fractions très diverses qui peuvent affecter les propriétés mécaniques et les autres caractéristiques du polymère, mais aussi les propriétés et la composition du contenu.

Au cours de cette étude, le phénomène de migration spécifique aux interfaces contenant (emballage) et contenu (sérum glucosé) a été mis en évidence, tout en identifiant le polymère et les différents additifs rentrant dans la formulation du plastique utilisé dans la fabrication des poches de perfusion de sérum glucosé (DAT).

Les essais de migration ont été effectués au niveau laboratoire science et technique de l'environnement au sien de l'ENP dans les conditions réelles de traitement et de conservation de sérum glucosé.

Cette étude a requis l'utilisation de différentes techniques d'analyse, à savoir, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV).

A la lumière de tous les résultats obtenus, nous pouvons annoncer les conclusions suivantes :

➤ L'application de l'IRTF qui est une technique très simple et non destructive, à l'analyse des échantillons de la poche témoin et de la poche ayant subi les essais de migration a permis d'identifier le PVC comme étant le polymère constitutif des poches à sérum glucosé utilisées.

Elle a aussi permis de mettre en évidence la présence éventuelle d'additifs tels que le dioctyle phtalate comme plastifiant, l'huile de soja époxydée et le stéarate de zinc comme stabilisants thermiques ainsi qu'un dérivé phénolique comme antioxydant.

Le suivi de la variation des bandes caractéristiques de ces additifs en fonction du temps de contact entre les poches a montré qu'un phénomène de migration de ces additifs a eu lieu et ce dont de l'emballage vers le sérum glucosé.

Une estimation semi-quantitative basée sur des calculs de rapports d'absorbance a permis de confirmer la migration de tous les additifs présents et de montrer l'influence de la température et du temps de contact sur ce phénomène.

➤ La SAA a permis de doser dans la poche à sérum glucosé témoin et la poche ayant subi les essais de migration certains éléments (métaux lourds) attribués aux additifs qui rentrent dans la formulation de ces poches qui sont le Pb, le Mn, le Cu et le Zn.

Les résultats apportés par cette technique ont montré que la poche témoin ne contient pas du Pb.

La variation des teneurs résiduelles des métaux à savoir Cu, Mn et Zn a confirmé les résultats obtenus par l'IRTF et a mis en évidence la migration des additifs tout le long de la durée de conservation dans les conditions réelles de stockage.

➤ L'application de l'UV qui est une technique très simple, à l'analyse des échantillons de la poche témoin et de la poche ayant subi les essais de migration a permis d'identifier le DOP comme étant le plastifiant utilisé dans polymère constitutif des poches à sérum glucosé utilisées.

Elle a permis aussi, suite l'analyse des échantillons des poches ayant subi des essais de migration et le calcul de l'absorbance de différentes bandes caractéristiques des additifs, de montrer l'existence de phénomène de transfert des additifs à partir des poches vers la solution de perfusion.

Globalement, cette étude a donc confirmé que le phénomène de migration a eu lieu à partir des poches dans conservés à des températures et à des périodes différentes. En outre, elle a montré l'influence de certains paramètres tels que : la température, le temps de contact et l'agitation.

Comme perspectives à ce travail, on suggère :

- De faire une analyse par le couplage CG/SM afin d'identifier et de quantifier l'antioxydant phénolique et de confirmer ou infirmer la présence de l'huile de soja époxydée ainsi que le plastifiant DOP et/ou DEHP. Il serait aussi intéressant d'évaluer le rendement de la méthode.
- De compléter l'analyse par la SAA en dosant d'autres éléments qui sont présents dans les additifs et les adjuvants tels que le calcium (Ca), le sodium (Na), etc.
- De faire une étude des interactions contenant/contenu dans le cas des poches à sérum glucosé à 30 %.
- De faire des études portant sur la toxicité subaiguë et chronique afin de pouvoir déterminer les effets toxiques de ces substances vis-à-vis de l'homme.
- De faire la même étude sur des poches fabriquées par d'autres polymères.

REFERENCES



BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Le plastique et ces utilisations, [Consulté le 05 février 2018], Disponible sur : <http://tpe-lasource-leplastique.e-monsite.com/pages/caracteristique-utilisation/utilisation-du-plastique.html>.
- 2 G.CHTIEN, D.HATAT, « Initiation aux plastiques et aux composites », Tec & DocLavoisier, Paris pp1 -25, (1990).
- 3 OUSSAMA, Zaki. Contribution a l'étude et a la modélisation de l'influence des phénomènes sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène
Thèse de doctorat : Génie des procédés : Paris, l'Université de Paris-Est : 2008.
- 4 CENTRE (PAO), « Emballages alimentaires et sécurité du consommateur, CENTRE (PAO) », Septembre (1999) .p 56.
- 5 J.GOSSOT, « Matières plastiques chimie applications » Lavoisier, Tec & Doc, Paris, pp 2-16 (1992).
- 6 Jean Dumont et Jean Guignard, *Le PVC et ses applications*, , Nathan, 1996, p. 19.
- 7 M.REYNE, « Aspects Technico-économiques de l'utilisation des plastiques », Techniques de l'ingénieur, AM 3020, (1998), p 1-10.
- 8 Tec-Ing 2008\MATÉRIAUX\PLASTIQUES ET COMPOSITES\PROPRIÉTÉS DES PLASTIQUES ET MONOGRAPHIES\Matières thermoplastiques monographies/AM3325.
- 9 F.Fiala (1), I.Steiner(2), K.Kubesch(2)Migration of di-(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP) & diisononylphthalate(DINP) from PVC articlesF.Fiala (1), I.Steiner(2), K.Kubesch 2007 . vol,15. P1.
- 10 European Union, Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No1907/2006., 2008.
- 11 M.C.Allwood, « Safety assessment of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) released from PVC medical devices », capture par mémo web à partir de : [Consulté le 07mars 2018], Disponible sur : <http://www.sciencedirect.com>.
- 12 TOME, D : Les plastiques en débat - Collège Le Monteil 2009 p 3.
- 13 Dossier Enseignant. « VOYAGE EN INDUSTRIE » CAP SCIENCES 2006 p 4.
- 14 Gerhard Fauner et Wilhelm Endlich (trad. E. Degrange), *Manuel des techniques de collage* [« Angewandte Klebtechnik: Ein Leitfaden und Nachschlagewerk für die Anwendung von Klebstoffen in der Technik »], Paris/Munich, Soproge/Carl Hanser Verlag, 1979 (hanser)-1984 (soproge), 234 p. (ISBN 3446127674), p. 10-11
- 15 Becker,W. and Braun, D. (1985)Kunststoff-Handbuch, Bd. 2 Teil 1: Polyvinylchlorid, 2. Auflage, C. Hanser-Verlag, München. P55.

- 16 Société française de chimie, *Matières plastiques*, 8^e éd. : 2009, P2.
- 17 Henry, Star Concevoir un produit injecté Connaissance des matières plastiques CFP 2000 p34.
- 18 Frank, A. and Biederbick, K. (1984) *Kunststoffkompendium*, Vogel-Buchverlag, W€urzberg.1990 p 189.
- 19 RAHMANI, Aicha. Contribution a l'étude des interactions contenant /contenu dans le cas des poches a serum sale.100 p.Thèse de PFE : Génie de l'environnement : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2016.
- 20 Michel Biron, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, William Andrew, 2012, p. 31.
- 21 Roselyne Messal, « La valorisation des déchets plastiques en Europe et en France : encore des progrès à faire... » [archive], n° 371-372, , février-mars 2013, p. 12. [Consulté le 09 mars 2018], Disponible sur :www.lactualitechimique.org, ActualChim.
- 22 « Plastics - the facts 2015 : An analysis of European plastics production, demand and waste data » [archive], sur *Issuu*, *PlasticsEurope*, 2015, p 57.[Consulté le 11 mars 2018], Disponible sur : <https://www.IssuuPlasticsEurope.com>
- 23 Honkonen, Tuula, Khan, Sabaa A., *Chemicals and Waste Governance Beyond 2020*, Nordic Council of Ministers, 2017, p. 37.
- 24 La production mondiale de plastique, pétrole, p2,[Consulté le 12 mars 2018], Disponible sur : <https://www.planetoscope.com/petrole/989-production-mondiale-de-plastique.html>
- 25 LIMOND.R *Plastics and devolepment*, *ScienceAdvances*, July 2017, vol. 81, n° 6. P. 143
- 26 Clémentine Thiberge, « Depuis 1950, l'homme a fabriqué 8,3 milliards de tonnes de plastiques » [archive][Consulté le 15 mars 2018], Disponible sur : www.lemonde.fr
- 27 Société Carbios, magazine *PlasticsEurope* édition juillet 2016, vol 118 n° 81 p 34
- 28 Minihaa (discussion · contributions). *Plastics – the Facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data*, p. 10. [Consulté le 13 mars 2018], Disponible sur : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plastics_consumption-en.svg
- 29 Zhao R. X., Torley, P. et Halley, P. J. (2008), *Emerging biodegradable materials: starch- and protein-based bionanocomposites* in *Journal of Materials Science*, 43, 3058-3071, cité in Robinson D. K. R. et Morrison M. J. (2010), *Nanotechnologies for food packaging: Reporting the science and technology research trends: Report for the ObservatoryNANO*, août 2010, [Consulté le 13 mars 2018], sur <http://www.observatorynano.eu>
- 30 Marsh K. et Bugusu B. (2007), *Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues*, *Journal of Food Science*, 72, R39-R55, cité in Robinson D. K. R. et Morrison M. J. (2010), *Nanotechnologies for food packaging: Reporting the science and technology research trends: Report for the ObservatoryNANO*, août 2010[Consulté le 13 mars 2018], sur <http://www.observatorynano.eu>

- 31 Liste en partie d'après Jean Bost, *Matières plastiques : chimie - applications*, Paris, Technique et documentation, 1980, 1re éd., 437 p. (ISBN 2-85206-068-X), p. 430-436. (2e éd. (1985) : (ISBN 978-2-85206-287-0))
- 32 MARINO, Avantages et inconvénients des emballages en plastique ? , [Consulté le 13 mars 2018], Disponible sur : https://www.over-blog.com/Avantages_et_inconvenients_des_emballages_en_plastique-1095203869-art124779.html
- 33 CERCLE NATIONALE DE RECYCLAGE , LES EMBALLAGES PLASTIQUES : DE LA FABRICATION A LA VALORISATION ,dossier 04/1994,p17
- 34 C. TISSANDI et Y. KNAPP , RÉALITÉS INDUSTRIELLES, Emballage – Environnement : bilan et perspectives, Paris 09/ 2008, p30 .
- 35 A. Bos and S.R. Tan in Proceedings of an Institute of Materials Conference - PVC 96, Brighton, UK, 1996, p.77.
- 36 Y. Saeki and T. Emura, Progress in Polymer Science, 2002, 27, 10, 2055
- 37 M. Engelmann, Angewandte Makromolekulare Chemie, 1997, 244, 1, 1.
- 38 Regnault, V. (1838). Ann. Chim. Phys., vol151, p2,69.
- 39 Drukker, H. L. (1944). Proc. of Symposium on Plastics, Am. Soc. for Testing Materials, Philadelphia, Pa, USA, pp. 165-77
- 40 A.Bos and S.R. Tan in the Proceedings of an Institute of Materials Conference - PVC 96, Brighton, UK, 1996, p.77.
- 41 M. Beltan, J.C. Garcia and A. Marcilla, European Polymer Journal, 1997, p33, 4, 453.
- 42 J. Leadbitter, Progress in Polymer Science, 2002, 27, 10, 2197.
- 43 H. Sarvetnick in Polyvinyl Chloride, RE Krieger Publishing Company, Huntington, New York, USA, 1977
- 44 Jean Dumont et Jean Guignard, *Le PVC et ses applications*, p. 19, Nathan, 1996
- 45 Société française de chimie, « Les matières plastiques », capture par memo web à partir de : [http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast\[3\].htm](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast[3].htm)
- 46 MERCIER (J.P.). – Polymérisation des monomères vinyliques. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (épuisé) (1983).
- 47 LESEC (J.). – Masses molaires moyennes. A 3 060, fév. 1996
- 48 D.Ausseur, « Polychlorure de vinyle », Techniques de l'ingénieur, AM3325, pp 113, (2002).
- 49 J.Bost, « *Matières plastiques, Chimie-applications* », Edition Lavoisier, Paris, PP 34-66, (1985).
- 50 PATRICK (S.). – PVC compounds and processing. RAPRA REVIEW REPORTS – Vol. 15, Number 3 (2004).
- 51 R. Coons, Chemical Week, 2009, vol 171, p21, 17.
- 52 D. Platt, Performance Chemicals Europe, 2001, p16, 5, 41.

- 53 A. Blaga, « Les thermoplastiques », conseil national de recherche, Canada, (1975).
- 54 T. Kelen in Polymer Degradation, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, USA, 1983
- 55 J. Wypych in Polymer Science Library 3, Eds., A.D. Jenkins, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1985
- 56 D. Braun in Developments in Polymer Degradation 3, Ed., N Grassie, Applied Science Publishers, London, UK, 1981
- 57 B.G. Sampat, Chemical Weekly, LII, 2007, p.37
- 58 W.J. Eldridge, Journal of Vinyl Technology, 1994, 16, 1, 26
- 59 N. Burgos and A. Jiménez, Polymer Degradation and Stability, 2009, 94, 1473
- 60 Anu and R.F. Pape, Materiale Plastice, 1979, 16, 4, 218
- 61 G. Allen and J.C. Bevington in Comprehensive Polymer Science, Volume 6, 1st Edition, Pergamon, Oxford, UK, 1989
- 62 British Plastics and Rubber, November 2003, p.4.
- 63 K. Wieduwilt and P. Schimmel, Plaste und Kautschuk, 1974, 21, 8, 602.
- 64 M. Carrega, « Matériaux polymères », Edition Dunod, PP 66-98, Paris, (2000)
- 65 P. Dubois, « Plastiques modernes », Tome 1, Edition Masson et Cie, Paris, (1968).
- 66 WERAT, D. - Colorants et pigments. Techniques de l'Ingénieur, AM3234 v2, 1992. 3 p
- 67 SAX NI, LEWIS RJ. - Hawley's Condensed chemical dictionary. Wiley 15e édition, 2007. 1383 p
- 68 J.P. Crine, —A molecular model to evaluate the impact of aging space charges in polymer dielectrics, IEEE, Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, N° 5, pp. 487- 495, October 1997.
- 69 D. Srivastava, P. Kumar, G.N. Mathur, —Thermo-oxidative degradation studies of ternary blends of polyethylene, Advances in Polymer Technology, Vol. 23, N° 1, pp. 59-70, 2004
- 70 B. Wojtkowaik, M. Chabanel, —Spectrochimie moléculaire, Technique & Documentation, 1983.
- 71 Peacock A.J. Handbook of polyethylene: Structure, Properties, and Applications, New York: Marcel Dekker, 534, (2001).
- 72 D. Ausseur, polychlorure de vinyle, Technique de l'ingénieur, AM 3325, Paris, 1999 page 1-11.
- 73 G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères (structure et application), HERMES Science Publication, Paris, 2000.
- 74 BELCADHI, F, L'essentiel à savoir sur le PVC, p2, [Consulté le 3 mars 2018], Disponible sur : www.usinenouvelle.com/expo/guides-d-achat/l-essentiel-a-savoir-sur-le-pvc-313
- 75 C.R. Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Techniques et documentation, Paris, 1978.

- 76 N. Bensemera, Thèse de Doctorat, Université claud Bernard, Lyon, 1989.
- 77 C. Geigy, Manuel des additifs du PVC, Heidelberg, Paris, 1971.
- 78 L. Khodour, Mémoire de fin d'étude, Université FERHAT-ABBES, Sétif, 2000.
- 79 L. Garette, Stabilisation thermique du PVC, Technique de l'ingénieur, AM 3232, Paris, 1992
- 80 A. Garici, N. Baouta, Mémoire de fin d'étude (DEUA), Université FERHAT-ABBES, Sétif, 1997.
- 81 J.H. Braybrook, Gas chromatography–mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and childcare articles, October 2002, p2
- 82 T. KAZAZIAN, M. HENRY, A.L. LESQUOY, S. BENBOUALI, H. SAPORTA, "Le cycle de l'emballage",2000
- 83 G. Natta, P. Pino, P. Corradini and e.al., "Crystalline high polymers of α -olefins", J.Am.Chem. Soc.77, 1708-10, 1955
- 84 A.LASHI, Interaction contenant-contenu. II. Methodologie. January2007,p3
- 85 M.REYNE, « Plastiques : polymères, transformation et application », Paris, France : Edition Hermès, PP 185-224, (1991).
- 86 L. KONKOL, « Contaminants levels in recycled PET plastic», Swinburne University of Technology, Victoria (Australia),(2004).
- 87 J.Pothen « Emballage et environnement » , Techniques de l'ingénieur. A 9730, (1998).
- 88 NIELSEN, T. J., JÄGERSTAD I, M. Flavour scalping by food packaging. Food Science and Technology, 1994, Vol. 5, 353-356
- 89 V,Sautou,Interactions contenu/contenant, décembre 2004,p7.
- 90 AURAS, R., HARTE, B., SELKE, S. Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, Vol. 86, 648– 656
- 91 A.Feigenbaum,« Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives », l'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2eme édition, BUREAU G. et MULTON J.L, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, pp 71-103, (1998).
- 92 WANG, Y., ALLAN, J. E., CHEN, X. D Ethylene and Oxygen Permeability Through Polyethylene Packaging Films. Packaging Technology and Science, 1998, Vol. 11, 169-178
- 93 O.BOUSSOUM, « Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle ». Thèse de magister en génie del'environnement, école nationale polytechnique, Alger, (2007).

- 94 SOARES, N. F. F., HOTCHKISS, J. H. Comparative Effects of De-aeration and Package Permeability on Ascorbic Acid Loss in Refrigerated Orange Juice. *Packaging Technology and Science*, 1999, Vol. 12, 111-118
- 95 NIELSEN, T. J., JÄGERSTAD I, M. Flavour scalping by food packaging. *Food Science and Technology*, 1994, Vol. 5, 353-356
- 96 LICKLY, L. D., LEHR, K. M., WELSH, G. C. Migration of styrene from polystyrene Foam Food-contact Articles. *Food and Chemical Toxicology*, 1995, Vol. 33, N°. 6, 475-481
- 97 GARDE, J., CATALÁ, R., GAVARA, R., HERNÁNDEZ, R. J. Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants. *Food Additives and Contaminants*, 2001, Vol. 18, N°. 8, 750-762
- 98 SZELEWSKI, M.J., QUIMBY, B.D., Ambient Headspace GC and GC-MSD Analysis of Non-Polar Volatiles in Water, Agilent Technologies, 2000, p.1-10.
- 99 DUCRUET, V., RASSE, A., FEIGENBAUM, A., Food and packaging interactions: Use of methyl red as probe for PVC swelling by fatty acid esters, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62, p. 1745-1752.
- 100MESSADI, D., VERGNAUD, J.M., Plasticizer transfer from plasticized PVC into ethanol-water mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27, p. 3945-3955
- 101LAU, O.W., WONG, S.K., Contamination in food from packaging material, *Journal of Chromatography A*, 2000, 882, p. 255-270.
- 102 AFSSA, évolution sanitaire des matériaux en polyéthylène, ASSIKOLO 2008 p24
- 103BEGLEY, T.H. ET HOLLIFIELD, H.C., 1989, « Liquid chromatography determination of residual reactants and reaction by-products in polyethyleneterephthalate ». *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 72(3), pp 468-470
- 104WELLE, F., Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview, *Resources, Conservation and Recycling*, 2011, 55, 11, p. 865-875
- 105WELLE, F., FRANZ, R., Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data, *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2011, 28,1, 115-126. [WESTERHOFF, P.
- 106FEIGENBAUM, A., Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, 2ème édition, BUREAU Gilbert, MULTON Jean-Louis, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, 1998, p. 71-103.
- 107FEIGENBAUM, A., BARTHELEMY, E.2006, « Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphthalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées

- alimentaires et de l'eau de boisson » Agence française desécurité sanitaire des aliments, p.61.
- 108RAJENDA,K,Masse and heat transfert,Springern , , 2ème édition, India 2002 ,p430
- 109A.Wilmer, R.Kenton, « Packaging drugs and pharmaceuticals », Technomic Publication Company, (1993).
- 110BENMEZIANE Farida,emballage, dvon,Maroc 2007,P2
- 111SEVERIN, I, RIQUET, A.M. ET CHAGNON, M.C, 2011, « Évaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire », pp59-66.Cahiers de Nutrition et de Diététique 46.
- 112Journal Officiel des Communautés Européennes, Commission Martin BANGEMANN, Paris, juillet (1997).
- 113A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes».
- 114W. BRÜGEL. *An Introduction to Infrared Spectroscopy*. Methuen & Co. Ltd., **1962**.
- 115B. WOJTKOWIAK et M. CHABANEL. *Spectrochimie Moléculaire*. Technique etDocumentation, **1977**.
- 116R. T. CONLEY. *Infrared Spectroscopy*. Alin and Bacon Inc., **1966**.
- 117M.Dalibart, « Spectroscopie dans l'infrarouge », Techniques de l'ingénieur, P2845, pp 2- 13, (2000).
- 118F.H.Johnston, « Fourier transform infrared », Ellis Harwood Edition, New York, (1991).
- 119J.L.Gardette, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », Techniques de l'ingénieur, PP 12-16, P 3762, (2003).
- 120Z.AïtMesbah, « Contribution des méthodes chromatographiques à l'étude des interactions contenu-contenant- poches plastiques Clear Flex-Penicilline », Mémoire de Magister, Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, (2003).
- 121M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, « méthodes spectroscopiques pour la chimie organique», Edition Masson, Paris, (1997).
- 122R.M-Silverstein, Fx.Webster, « Spectrometric identification of organic compounds», 6ème édition/P.Cm, NewYork (1998).
- 123A. Krogh, J. Vedelsby, “Neural Networks Ensembles, Cross Validation and Active Learning”, *Advances in Neural Information Processing Systems 7*, Cambridge MA, (1995).
- 124J.Vandegans, A.M.DeKersabiec, “Spectrométrie infrarouge, Techniques de l'ingénieur, P2825, PP1-20, (1999).
- 125Ecole des mines de Paris, « méthode spectrométriques d'analyse et de caractérisation », capture par mémo web à partir de : <http://www.emse.fr>.
- 126R. Silverstein, F. Webster, « Spectrometric identification of organic compounds », Edition Pécy, New York, 1998.

- 127C.Claudine, « Méthode d'analyse », capture par mémo web à partir de : <http://ww.hiplinde-gaz.fr>
- 128P.Hocquellet, « Application de la spectrométrie d'absorption atomique », Revue Française de corps gras, N° 31, (1984).
- 129C.Claudine, « Méthode d'analyse », capture par mémo web à partir de : <http://ww.hiplinde-gaz.fr>.
- 130D.Claudine, « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation », capture par mémo Web à partir de:<http://www.hiq.linde-gaz.fr>, (2006).
- 131M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, «Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », édition Masson, Paris (1997).
- 132F.Rouessac, «Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », 4ème édition, DUNOD, Paris (1998).
- 133D.Claudine, « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation », capture par mémo Web à partir de:<http://www.hiq.linde-gaz.fr>, (2006)
- 134B.Mortaigne, « Analyse structurale des polymères par couplage CG-MS », Techniques de l'ingénieur, A3273, pp 2- 13, (1997).
- 135J.D.Graeve, F.Bertou&M.Prost, « Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse», Masson, pp 97 – 126, Paris, (1986).
- 136F.Maak&M.Sablier, « Couplage chromatographie avec la spectrométrie de masse », Techniques de l'ingénieur, P 2614, pp 02 – 10, (1994).
- 137UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation, Data handling (UV SPECTROMETRY GROUP). Vol 4.
- 138Skoog, et. al., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, 169-173.
- 139S.Krim, V.L.Flou, J.J.Shipman, AR.Berens, « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », J.Polym. Sci.Part A, Vol11, (1997).
- 140G.Socrates, « Infrared characteristic group frequencies », John Wiley and Sons, New york, (2002).
- 141M.O.Boussoum, D.Atek, N. Belhaneche-Bensemra, «Interactions between poly (vinyl chloride) stabilised with epoxidized sunflower oil and food simulant », Polym.Degrad.Stab.Vol.91, pp 579- 584, (2006).
- 142D. Atek, N. Belhaneche-Bensemra, « FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride) », Eur. Polym. J.Vol.41, PP 707-714, (2005).
- 143Bernard L, Cueff R, Chagnon M, Abdoulouhab F, Décaudin B, Breysse C, et al. Migration of plasticizers from PVC medical devices: Development of an infusion model. Int J Pharm. 2015;494: 136–145.
- 144Bagel-Boithias S, Sautou-Miranda V, Bourdeaux D, Tramier V, Boyer A, Chopineau J. Leaching of diethylhexyl phthalate from multilayer tubing into etoposide infusion

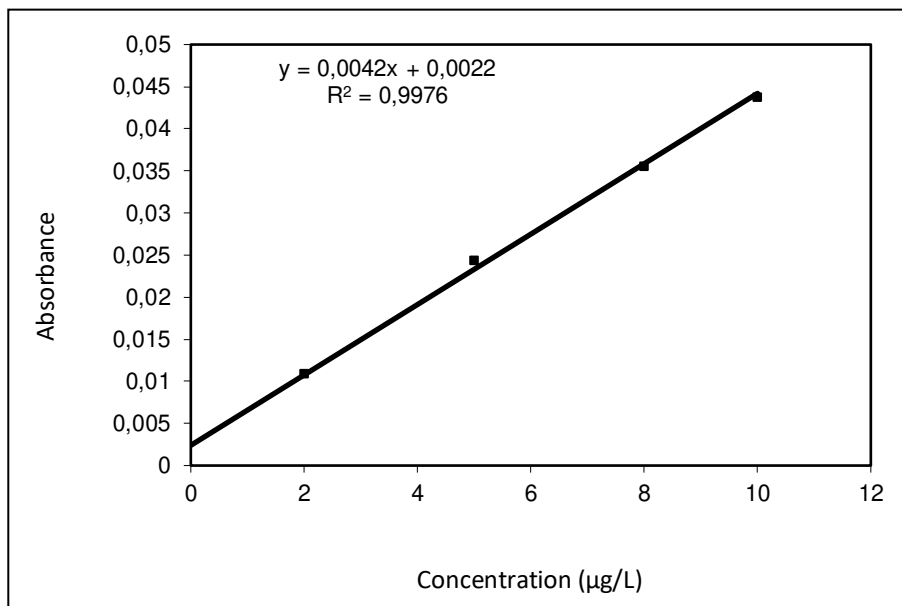
solutions. Am J Health-Syst Pharm AJHP Off J Am Soc Health-Syst Pharm. 2005;62: 182–188.

145ZEDDAM,Chafia. Étude de la migration d'un stabilisant thermique du PVC souple et rigide et de deux antioxydants phénoliques du polystyrène dans des simulants liquides alimentaires.100 p.Thèse de Doctorat : Génie de l'environnement : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2016.

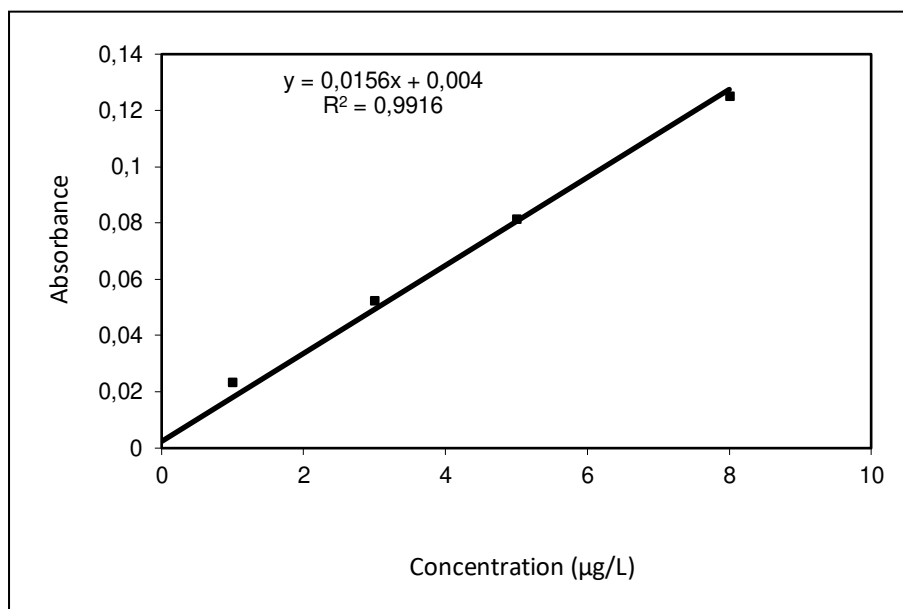
146BIS(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE, P 01, capture depuis le web disponible sur <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/dehp#section=Top>.

ANNEXES

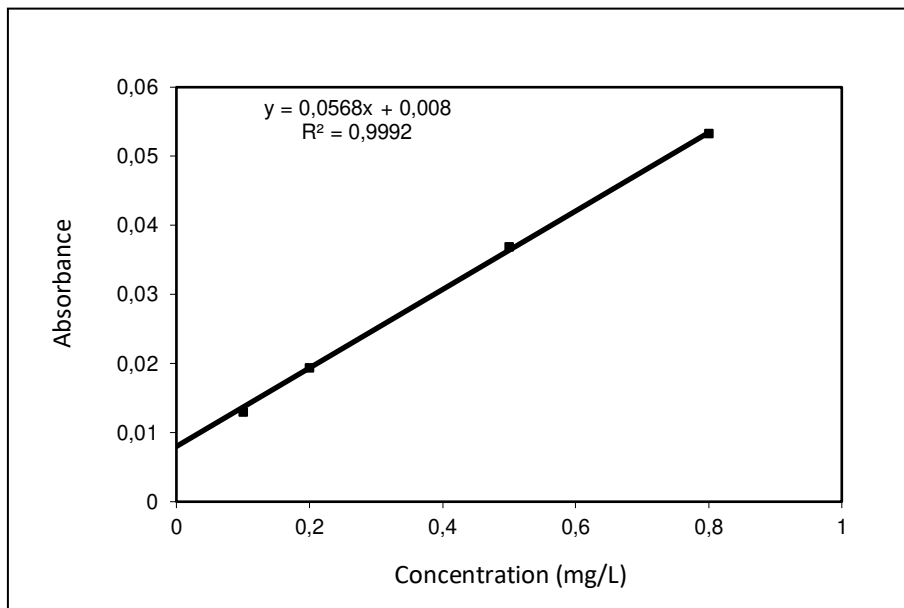


Annexe A : Courbes d'étalonnage des métaux analysés

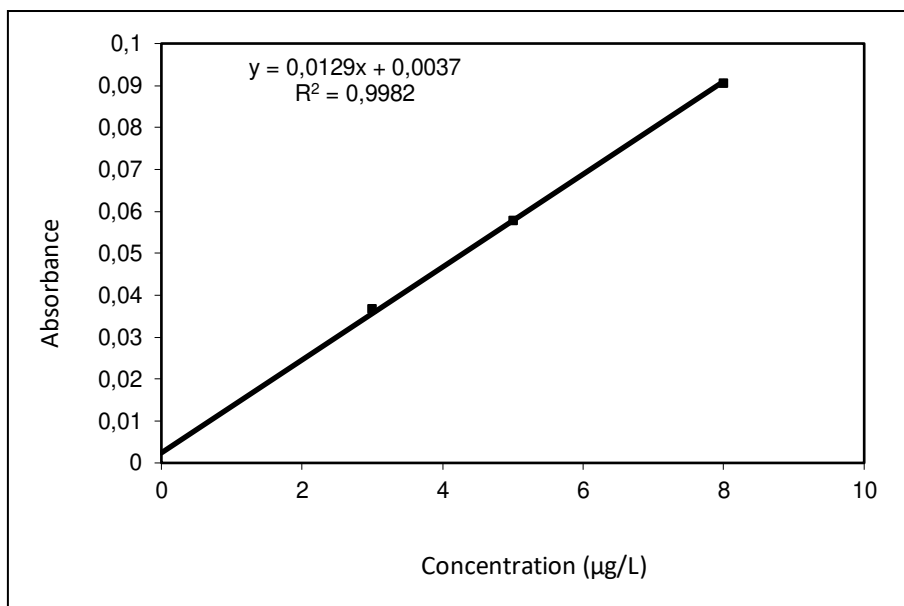
A1 : Courbe d'étalonnage de cuivre.



A2 : Courbe d'étalonnage de manganèse.



A3 : Courbe d'étalonnage de zinc.



A4 : Courbe d'étalonnage de plomb..

Annexe B : Définition et calcul de la limite de détection du plomb.

Définition :

C'est la plus petite quantité d'une substance à analyser pouvant être détectée dans un échantillon. Pour des méthodes qui fournissent des valeurs chiffrées, la limite de détection est estimée à partir des valeurs lues du blanc.

Procédure :

Effectuer N mesures de blanc d'analyse indépendants ($N \geq 6$) sur des échantillons contenant l'ensemble des constituants à l'exception de la substance à chercher.

Calculer l'écart type S_{blanc} :

$$S_{\text{blanc}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - X_m)^2}$$

X_i : Valeur obtenue sur une série de N mesures de blanc.

X_m : Valeur moyenne sur la série.

La limite de détection est :

$$L.D = 3 \cdot S_{\text{blanc}}$$

Calcul :

Tableau E : Calcul de la limite de détection de Pb.

Elément	[Pb] (µg/L)
1 ^{ere} lecture du banc	- 2,800
2 ^{eme} lecture du banc	- 2,690
3 ^{eme} lecture du banc	- 2,745
4 ^{eme} lecture du banc	- 3,179
5 ^{eme} lecture du banc	- 2,653
6 ^{eme} lecture du banc	- 2,652
Moyenne	- 2,790
S_{blanc}	0,197
L.D	0,65