

République Algérienne Démocratique 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

**Projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur
d'état en génie de l'environnement**

Présenté par :

BERRABAH Mourad

Thème

**Contribution à l'étude des interactions contenant/contenu dans le
cas des flacons à sérum salé**

Soutenu le : 15/06/2015

Devant le jury suivant :

Président de jury : Mr A.CHERGUI, MCA, ENP

Examineur : Mr H.BALOUL MAA, Université de Boumerdès

Promoteurs : Mme N.BELHANECHÉ Pr, ENP

Mlle D.IKERMOUD Doctorante à l'ENP

Invités : Mme B.ALAMIR, Directrice Générale du CNT

Mr H.BENAISSA, Ingénieur au laboratoire

de la police scientifique

Promotion juin 2015

Ecole Nationale Polytechnique (ENP)
10, Avenue Hassen Badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie
www.enp.edu.dz

Dédicaces

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

A mes très chers parents

A mes frères

A mes très chères sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis (es)

Mourad

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 (ENP).

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à Mme N. BELHANECHÉ, Professeur , et à Melle D.IKERMOUD, Doctorante à l'Ecole Nationale Polytechnique , 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 CHERGUI, MCA à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie monsieur BALOUL, MAA à Université de Boumerdès , pour avoir accepté d'examiner mon travail .

Je remercie madame B.ALAMIR, Professeur et Directrice du Centre National de Toxicologie, pour son aide à réaliser les analyses par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et d'avoir accepté d'être notre invitée.

Je remercie également monsieur H.BENAISSA, ingénieur au laboratoire de chimie de la police scientifique, d'avoir accepté de participer au jury en tant qu'invité, ainsi que pour l'aide qu'il m'a fournie pour la réalisation de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Sans oublier de remercier monsieur B.Aloui du Centre de Recherche Nucléaire de Draria pour l'aide fournie afin de compléter le dosage par la SAA.

ملخص:

مضمون هذا البحث يتمثل في دراسة التفاعلات محتوى-حاوي في حالة القارورات البلاستيكية المستعملة في حفظ المصل الملحي.

دراسة النزوح النوعي لمكونات هذه القارورات , تم بعد أن وضعت في الظروف الطبيعية المعمول بها من درجة الحرارة و مدة الحفظ . أخذت خلال هذه المدة عينات في ظروف زمنية متفاوتة و حللت باستعمال تقنيات منها: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و التحليل الطيفي الذري.

الدراسة الأولية أمكنت التعرف على أن "البولي بروبيلين" هي اللدينة المستعملة في صنع هذه القارورات. النتائج المحصل عليها اثبتت ان هناك نزوح نوعي لمكونات هذه القارورات .

كلمات مفتاحية : قارورات المصل, الهجرة, بولي بروبيلين, التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء, التحليل الطيفي الذري.

Résumé :

Cette étude porte sur les interactions contenant-contenu dans le cas des flacons à sérum salé en plastique. Afin d'étudier une éventuelle migration d'additifs, les essais ont été effectués dans les conditions réelles de stockage, en respectant les températures et les durées de conservation. Des échantillons de flacons ainsi conditionnés ont été prélevés au bout de différentes durées de contact et analysés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA). Une étude préliminaire par la spectroscopie IRTF a permis d'identifier le polypropylène (PP) comme étant le polymère constitutif de ces flacons. Les résultats ont mis en évidence la migration des additifs présents.

Mots clés : flacon à sérum, migration, PP, IRTF, SAA.

Abstract :

The aim of this work is to study the interactions between plastic packaging and glucose solution. 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. Samples were taken off at various times and analysed by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and atomic absorption spectrometry (AAS). The preliminary study by using FTIR permitted to identify the bottle of serum polymer which is the polypropylene (PP). The results showed the migration of the additives present.

Key words : serum bottles, migration, PP, FTIR, AAS.

Liste des abréviations

IRTF: Infra-Rouge à Transformé de Fourier

NaCl : Chlorure de sodium

PE: Polyéthylène

PP: Polypropylène

PVC: Polychlorure de vinyle

SAA: Spectrométrie d'absorption atomique

SS: Sérum salé

Liste des Tableaux

Tableau 1.1: Principales propriétés des matières plastiques.....	4
Tableau 1.2 : La liste des monographies françaises et européennes (10 ^{ème} édition).....	9
Tableau 2.1 : Systèmes catalytiques pour la polymérisation du PP.....	14
Tableau 2.2: Avantages et inconvénients du polypropylène.....	21
Tableau 2.3 Les principaux solutés cristalloïdes.....	22
Tableau5.1 : Type de solutions stocks et la gamme de concentrations préparées.....	39
Tableau 6.1 Les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge du flacon étudié.....	41
Tableau 6.2 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des flacons ayant été au contact du sérum salé en fonction du temps.....	43
Tableau 7.1 : Teneurs résiduelles en métaux dans les flacons conditionnant le sérum salé en fonction du temps de contact.....	46

Liste des figures

Figure 1.1: Production mondiale des plastiques 1950 –2010.....	4
Figure 1.2 : Principaux additifs dans les matières plastiques.....	6
Figure 2.1 : Structure chimique du polypropylène	13
Figure 2.2 : Polymérisation du propylène.....	13
Figure 2.3 : Configuration isotactique du polypropylène.....	15
Figure 2.4 : Configuration syndiotactique du polypropylène.....	15
Figure 2.5 : Configuration atactique du polypropylène.....	16
Figure 2.6 : Organisation des chaînes dans la sphérolite du polypropylène.....	17
Figure 2.7 : Les trois majeurs types de cristallinité des polymères.....	18
Figure 2.8 : Evolution de la transparence.....	19
Figure 4.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	32
Figure 4.2 : Élément de réflexion interne du dispositif ATR.....	33
Figure 4.3 : Schéma de principe du spectromètre d'absorption atomique.....	36
Figure 5.1 : Flacons en polypropylène.....	37
Figure 6.1 : Spectre infrarouge du plastique issu du flacon contenant le sérum salé.....	40
Figure 6.2 : Spectres infrarouges globaux des flacons contenant le sérum salé.....	42
Figure 6.3 : Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des flacons ayant été au contact de sérum salé en fonction du temps.....	45
Figure 7.1 : Variation de la teneur résiduelle de Cu, de Mn, de Cr et de Zn dans les flacons conditionnant du sérum salé en fonction du temps de contact.....	47

Sommaire

Résumés.....	i
Liste des abréviations.....	ii
Liste des tableaux.....	iii
Liste des figures.....	vi
Introduction générale.....	1

Etude bibliographique

Chapitre 1 Emballage et plastiques

1.1 Introduction.....	3
1.2 Historique.....	3
1.3 Plastique et emballage dans la vie quotidienne.....	3
1.4 Classification des matières plastiques.....	5
1.4.1 Les thermoplastiques.....	5
1.4.2 Les thermodurcissables.....	5
1.4.3 Les élastomères.....	5
1.5 Additifs et adjuvants.....	6
1.5.1 Les plastifiants.....	6
1.5.2 Les stabilisants.....	7
1.5.3 Les lubrifiants.....	7
1.5.4 Les charges.....	7
1.5.5 Les renforts.....	7
1.5.6 Les colorants.....	7
1.6 Emballage pharmaceutique selon la pharmacopée européenne.....	8
1.7 Problèmes potentiels poses par les récipients en plastique.....	11

Chapitre 2 le polypropylène et le sérum salé

Partie 1 le polypropylène.....	12
2.1 Introduction.....	12
2.2 Définition du polypropylène.....	12

Sommaire

2.3 La polymérisation du propylène	13
2.4 Les catalyseurs utilisés lors de la polymérisation du propylène	13
2.4.1 Catalyseurs type Ziegler-Natta	14
2.4.2 Métallocènes	14
2.5 La stéréochimie du polypropylène	15
2.5.1 Polypropylène isotactique	15
2.5.2 Polypropylène syndiotactique	15
2.5.3 Polypropylène atactique	16
2.6 La stéréochimie et la cristallinité	16
2.7 Les propriétés du PP	17
2.7.1 Les propriétés physiques	17
2.7.2 Les Propriétés mécaniques	19
2.7.3 Les propriétés chimiques	20
2.8 Le recyclage du polypropylène	21
Partie 2 Le sérum salé	22

Chapitre 3 Les interactions contenants contenu

3.1 Introduction	24
3.2 Les migrants potentiels	24
3.2.1 Les réactifs et les produits de polymérisation	25
3.2.2 Les additifs des polymères	25
3.2.3 Les migrants potentiels à caractère non prévisibles	25
3.3 Equations de Fick	26
3.4 Autres modèles théoriques de la diffusion	27
3.4.1 Théories moléculaires de la diffusion	27
3.4.2 Théories des volumes libres	28
3.5 Les facteurs influençant le coefficient de diffusion	29

Chapitre 4 les méthodes d'analyses

4.1 Les techniques d'analyse utilisées	31
4.2 La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	31
4.2.1 Domaines d'applications	31
4.2.2 Principe	31
4.2.3 Analyse par Réflexion Totale Atténuée (ATR)	32

Sommaire

4.3 La spectrométrie d'absorption atomique.....	34
4.3.1 Rappel théorique	34
4.3.2 Appareillage	35
Partie expérimentale/Résultats et discussion	
Chapitre 5 Mode opératoire et produits utilisés	
5.1 Description des flacons	37
5.2 Essais de migration	37
5.3 Appareillages et méthodes d'analyse	37
5.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	37
a) Matériel utilisé	38
b) Mode opératoire	38
5.3.2 La spectrométrie d'adsorption atomique.....	38
a) Matériel et réactifs utilisés	38
b) Mode opératoire	39
c) Expression des résultats.....	39
Chapitre 6 Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de la migration spécifique	
6.1 Introduction	40
6.2 Identification du polymère et des additifs utilisés.....	40
6.3 Etude du phénomène de migration	42
6.4 Conclusion	45
Chapitre 7 Etude des interactions basées sur la spectrométrie d'adsorption atomique	
7.1 Introduction	46
7.2 Détermination de la teneur résiduelle en métaux dans les flacons conditionnant le sérum salé.....	46
7.3 Conclusion	48
Conclusion générale.....	49
Références bibliographiques.....	50
Annexes.....	56

Introduction
générale

Introduction générale

A l'aube du XXI^{ème} siècle, il apparaît évident que les plastiques font partie intégrante de notre quotidien. Ils sont devenus indispensables, que ce soit pour les emballages des produits que nous achetons, les transports que nous utilisons, les bâtiments où nous vivons et travaillons, les équipements sportifs qui nous permettent de garder la forme ou les instruments médicaux de haute technologie médicale grâce auxquels nous restons en bonne santé [1].

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine. Les emballages en plastiques représentent 33% de la consommation totale des matières plastiques. Ils se trouvent sous la forme d'emballages primaires (bouteilles, flacons, boîtiers, bocaux, barquettes, sacs, films alimentaires, tubes), d'emballages secondaires (casiers, caisses, manchons, . . .) et d'emballages tertiaires (palettes, conteneurs films, éléments de calage . . .) [1].

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés, s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit plus ou moins inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualités sensorielles [2]. Parmi les polymères utilisés dans les emballages plastiques, figure le Polypropylène (PP).

Les flacons étudiés sont fabriqués en polypropylène ce qui permet une stérilisation à 121 °C (exigée par la pharmacopée européenne), ce constitue un avantage sécurisant la stérilisation contrairement au polyéthylène (polymère remis en cause par les référentiels pharmaceutiques) qui ne peut excéder les 108°C. La forme en flasque et la nature du contenant (Polypropylène) permet une stérilisation par ruissellement ce qui confère au produit une meilleure stabilité à la chaleur (minimiser la dégradation des solutés) [3].

Notre travail s'inscrit dans l'optique d'identifier les différents constituants rentrant dans la formulation des flacons à sérum et de mettre en évidence les interactions susceptibles d'avoir lieu entre ces derniers et le sérum salé isotonique qui y est stocké.

Ces flacons sont fabriqués par la société des Industries Médico-Chirurgicales, Alger, Algérie [3].

Introduction générale

Pour cela, des essais de migration ont été, d'abord, effectués en respectant les conditions et les durées réelles de conservation. Les flacons contenant le sérum salé isotonique ont été maintenus dans les conditions réelles de stockage pendant la durée maximale de conservation qui est de 36 mois.

Afin d'identifier et de mettre en évidence une éventuelle migration des différents additifs présents dans ces flacons, des prélèvements réguliers ont été réalisés et des analyses ont été effectuées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

La première partie de ce mémoire est une étude bibliographique qui regroupe quatre chapitres.

- Le premier chapitre présente les plastiques et les emballages.
- Le deuxième chapitre donne des informations sur le polypropylène, le polymère entrant dans la fabrication de ces flacons et le sérum salé isotonique.
- Le troisième chapitre est consacré aux interactions contenant-contenu.
- Le quatrième chapitre décrit les différentes techniques d'analyses utilisées.

La deuxième partie traite la méthodologie expérimentale adoptée et les résultats ainsi que leurs interprétations. Enfin, une conclusion générale est donnée.

Synthèse
bibliographique

Chapitre 1
Plastique et
emballage

1.1 Introduction

Les matières plastiques sont constituées d'une résine appelée polymère additionné ou non de composants auxiliaires. Les polymères représentent des molécules géantes naturelles ou synthétisées à partir de petites molécules carbonées appelées monomères, la source principale de ces monomères est le pétrole. Ces polymères résultent le plus souvent des réactions de polymérisation.

1.2 Historique

Les premières matières plastiques ont été fabriquées en 1862, à partir de matières végétales. Des fibres de cellulose, sous forme d'ouate, traitées à l'acide nitrique ont donné le Celluloïd, utilisé dans la fabrication d'objets tels que les bibelots, les manches de couteau, les boîtes, les pellicules pour le cinéma etc...

En 1909 est apparue une nouvelle matière première, le goudron de houille, dont on a fait la Bakélite, utilisée pour l'isolation électrique, les boîtiers d'appareils photos et les premiers postes de radio [1]. C'est au cours des années 30, qu'a débuté la fabrication du plastique à base de produits chimiques dérivés du pétrole, d'où l'apparition du polyéthylène, polypropylène, polystyrène, du PVC et beaucoup d'autres polymères utilisés plus tard dans le domaine de l'emballage. Les années 70 ont été marquées par l'apparition de "la troisième génération" de plastiques de haute technologie et de performances. Il s'agit, entre autres, de nouveaux polyamides et polyacétals. Aujourd'hui, il existe plus de 700 différents types de plastiques, répartis dans 18 familles de polymères, d'utilisation facile, polyvalente et économique à produire, les plastiques permettent de fabriquer aussi bien les objets de haute technologie que ceux de la vie quotidienne [4].

1.3 Plastique et emballage dans la vie quotidienne

L'emballage, par ses fonctions, est un partenaire incontournable de tous les secteurs industriels. Le premier secteur utilisateur d'emballages est l'industrie agroalimentaire qui absorbe plus de 60% des emballages produits, suivie par l'industrie pharmaceutique et cosmétiques, puis viennent les produits d'entretien, la chimie, les industries manufacturières et la distribution [5].

La production mondiale a grimpé à 265 millions de tonnes en 2010 contre 245 millions de tonnes en 2008 selon la Fédération des producteurs de plastique tel comme le montre la figure 1.1 [6,7] :

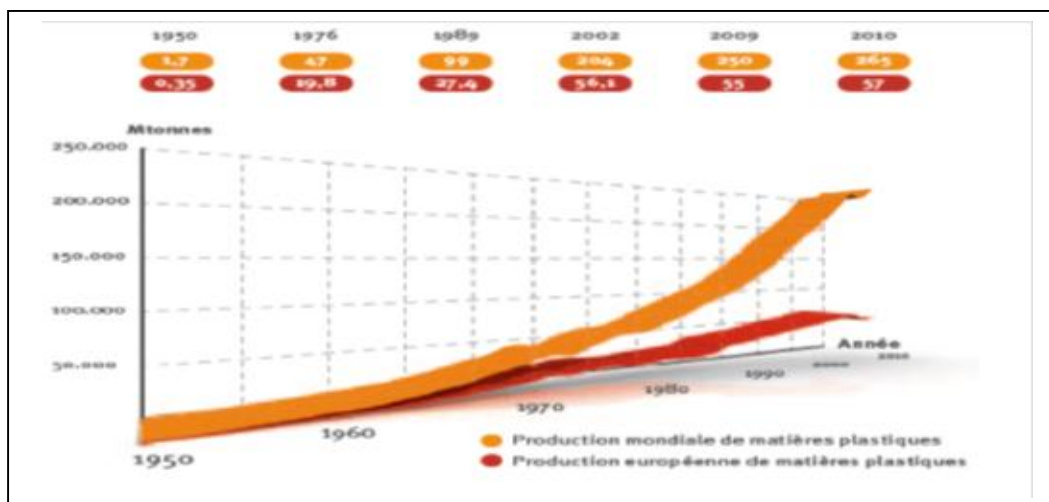


Figure 1.1: Production mondiale des plastiques 1950 - 2010 [6,7].

Dans le domaine de l'emballage, plusieurs qualités des plastiques expliquent leur succès : facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies diverses (injection, extrusion, thermoformage, moulage...), conditionnements à haute cadence, aptitude à des usages variés, possibilité d'être coloré et imprimé, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté. On peut résumer les principales propriétés des matières plastiques dans le tableau 1.1 [9-12] :

Tableau 1.1: Principales propriétés des matières plastiques[12].

Propriétés des plastiques	Description
Légèreté	Les densités comprises entre 1 et 2.
Tenue chimique	Une bonne résistance vis-à-vis des acides et des bases, souvent supérieure à celle des métaux.
Inaltérabilité	Un comportement meilleur que les métaux, en particulier vis-à-vis de l'humidité et de la plupart des agents chimiques.
Transparence	Pour certains produits plastiques ayant un coefficient de transmission supérieur au verre.
Imperméabilité	Sous forme de film, elles constituent une bonne barrière aux gaz ou à l'eau.
Isolation	Electriciquement sont de bons isolants. Thermiquement les mousses plastiques ont des coefficients de transmission de chaleur les plus bas.
Vieillessement	Ils se dégradent dans le temps sous l'action de différentes contraintes.

1.4 Classification des matières plastiques

Les plastiques, dérivés d'hydrocarbures sont définis comme étant l'ensemble de composés chimiques que l'on nomme polymères. On peut les trouver sous plusieurs formes et sont souvent appelés résines. On distingue trois types de polymères en général qui sont [8] :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables.
- Les élastomères.

1.4.1 Les thermoplastiques

On les appelle les *thermoplastiques*, car ils conservent leurs propriétés plastiques. Les molécules de ces polymères consistent en de longues chaînes, seulement reliées par des liaisons faibles. Ces liaisons sont si faibles qu'elles peuvent être rompues quand le plastique est chauffé. Les chaînes peuvent alors se modifier pour prendre une forme différente. Les liaisons faibles se reforment une fois la matière refroidie et le thermoplastique garde sa nouvelle forme [1].

1.4.2 Les thermodurcissables

On les appelle des *thermodurcissables*, car une fois leur forme acquise, elle ne peut plus être modifiée. Ces molécules de polymères se composent de longues chaînes, reliées par de nombreuses liaisons chimiques fortes, ces dernières sont si solides qu'elles ne peuvent pas être rompues quand le plastique est chauffé, ainsi la matière thermodurcissable garde toujours sa forme.

1.4.3 Les élastomères

Les élastomères sont caractérisés par leur grande déformabilité (6 à 8 fois leur longueur initiale). Pour être utilisés comme caoutchouc, des liaisons pontales doivent être introduites entre les chaînes, conférant ainsi aux matériaux une structure tridimensionnelle qui assure la réversibilité de la déformation mécanique. Dans cette catégorie se trouvent : le polyisoprène (caoutchouc naturel), les polychloroprène et les polysiloxanes [11].

1.5 Additifs et adjuvants

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation,

modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. Suivant les cas, on ajoute [11] :

- Des plastifiants ;
- Des adjuvants divers : stabilisants, lubrifiants ;
- Des charges et des agents de renfort ;
- Des colorants et des pigments.

La figure 1.2 ci-dessous résume les principaux additifs présents dans les matières plastiques.

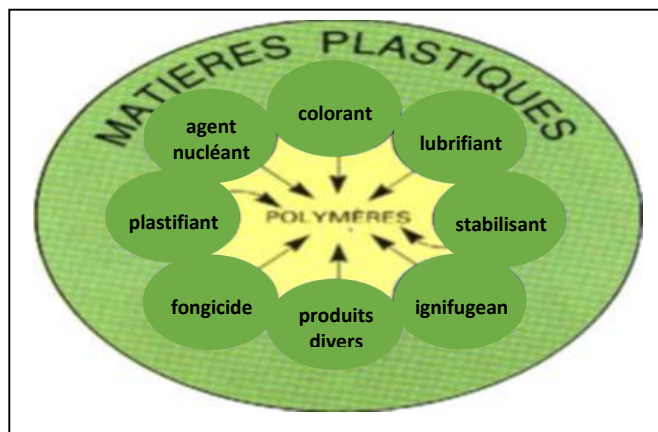


Figure 1.2 : Principaux additifs dans les matières plastiques [11].

1.5.1 Les plastifiants

Les plastifiants sont des substances ajoutées aux formulations des matières plastiques en vue d'abaisser leur rigidité et de réduire la fragilité du produit fini. Leur présence peut être permanente ou temporaire (introduits lors de la synthèse des polymères, ils facilitent la mise en œuvre et sont ensuite éliminés). Ils contribuent à changer les propriétés du plastique qui devient mou, souple et tenace.

Les plastifiants sont des liquides incolores qui ont un poids moléculaire moyen et un point d'ébullition relativement élevé. Ils sont ajoutés en proportion variant de 5% à 50%. Les plastifiants sont utilisés dans la fabrication de certains thermoplastiques [10].

1.5.2 Les stabilisants

Les stabilisants assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, par l'oxydation ou par le rayonnement solaire, par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les plastiques, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants et stabilisants à la lumière ultraviolette. Parmi les stabilisants, on peut citer :

- Des sels métalliques d'acides gras et d'acides organiques (stéarates d'aluminium, de zinc, de sodium) ;
- Des dérivés époxydes: des résines époxydes ou des huiles de soja époxydées;
- Des amines aromatiques ;
- Des phénols [10].

1.5.3 Les lubrifiants

Les lubrifiants sont incorporés aux plastiques afin d'assurer une lubrification externe et interne. Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires synthétiques et naturelles, les esters d'acides gras et les stéarates métalliques. L'absence de lubrification provoque la dégradation pendant la mise en forme, elle peut aussi réduire la durabilité à long terme ou affecter la performance adéquate du produit plastique en service.

Les polymères qui nécessitent une lubrification interne comprennent entre autres les polyoléfines, les polystyrènes, les résines phénoliques, les mélamines, l'acétate de cellulose, le nylon et les polyesters insaturés [10].

1.5.4 Les charges

Les charges sont des substances relativement inertes ajoutées à certains plastiques en proportion variant de 5% à 60% en vue d'améliorer la dureté, la résistance à l'abrasion, la résistance aux chocs, la résistance aux solvants et d'en modifier les caractéristiques électriques.

Les charges les plus couramment employées sont : le noir de fumée, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le talc, la silice, la bentonite,...etc. La plupart des charges sont inoffensives et ne migrent pas.

1.5.5 Les renforts

Les renforts sont dans la plupart des cas des fibres d'origine végétale ou minérale tel que le chanvre, le jute, le coton ou le carbone. Ils peuvent aussi être des fibres de verre. Ils sont utilisés pour augmenter la rigidité des plastiques et leur résistance à la rupture.

1.5.6 Les colorants

Les colorants peuvent être des teintures ou des pigments. Ils sont ajoutés aux plastiques pour en rehausser les qualités esthétiques. Les pigments et les colorants sont ajoutés en quantité relativement faible : 0,1% à 5% au maximum.

Les premiers, insolubles, colorent et opacifient le polymère; les seconds, solubles et organiques, conservent à la résine sa transparence ou sa translucidité [9].

Les pigments les plus utilisés sont [12,13] :

- Pigments blancs : TiO_2 (variété rutile, généralement enrobé de silices)
 ZnO (pouvoir couvrant moins important que TiO_2) ;
- Pigments jaunes : sulfure de cadmium, chromate de plomb ;
- Pigments rouges : oxydes de fer ;
- Pigments bleu-vert : phtalocyanines, aluminates de cobalt ;
- Pigment noir : noir de carbone.

Pour les colorants :

- Anthraquinoniques : diverses couleurs en fonction des substituants sur les noyaux ;
- Azoïques : diverses couleurs (jaune et rouge) [10].

1.6 Emballage pharmaceutique selon la pharmacopée européenne

Les conditions de fabrication, d'utilisation et de contrôle, dans le domaine pharmaceutique, des produits nécessaires tant à la fabrication des médicaments qu'à celle des emballages, récipients, instruments...etc, destinés à les contenir ou à les administrer sont codifiées et décrites dans les éditions, régulièrement mises à jour, de la pharmacopée. Sur le plan européen, en 1961, les six pays de la CEE ont conclu un accord partiel et institué dans le cadre du comité de la santé publique (comité des toxicologues) une commission européenne de pharmacopée dont le siège est à Strasbourg. Cette commission comporte des groupes d'experts dont l'un étudie particulièrement les plastiques, avec comme objectifs principaux [4] :

- les matières premières ;
- les poches à sang et le matériel de transfusion ;
- les seringues pour injection.

La liste des monographies européennes est représentée dans le tableau I.2.

Tableau 1.2 : La liste des monographies françaises et européennes (10^{ème} édition) [4].

Titre	Réf. Pharmacopée	Date
Avis aux fabricants de spécialités pharmaceutiques concernant l'utilisation d'un nouvel additif dans les matériaux pour récipients en matière plastique à usage pharmaceutique	Bulletin de l'Ordre de Pharmaciens (Ministère de la Santé – France)	1989
Colorants des matériaux en matières plastiques ou en élastomères à usage pharmaceutique ou médico-chirurgical	10 ^e édition	1990
Copolymère (éthylène/acide méthacrylique) – zinc.	10 ^e édition	1986
Fermetures en caoutchouc pour récipients destinés aux préparations aqueuses pour administration par voie parentérale	Europe	1997
Feuilles de conditionnement en polyamide	10 ^e édition	1989
Feuilles de conditionnement en poly(téréphtalate d'éthylène)	10 ^e édition	1989
Fil en polyamide 6-6 stérile	Europe	1997
Fil en polyamide 6-6 stérile en distributeur pour usage vétérinaire	Europe	1997
Fil en polyamide 6 stérile	Europe	1997
Fil en polyamide 6 stérile en distributeur pour usage vétérinaire	Europe	1997
Fil en poly(téréphtalate d'éthylène) stérile	Europe	1997
Fil en poly(téréphtalate d'éthylène) stérile en distributeur pour usage vétérinaire	Europe	1997
Fil en poly(téréphtalate d'éthylène) stérile en distributeur pour usage vétérinaire	Europe	1997
Huile de silicone utilisée comme lubrifiant	Europe	1997
Matériaux à base de poly(chlorure de vinyle) non plastifié pour conditionnement de formes sèches pour administration par voie orale	10 ^e édition	1995

Chapitre 1 : Plastique et emballage

Matériaux à base de poly(chlorure de vinyle) non plastifié pour conditionnement des solutions aqueuses non injectables	10 ^e édition	1995
Matériaux à base de poly(chlorure de vinyle) plastifié pour récipients destinés à contenir le sang humain et les produits du sang, et les solutions aqueuses pour perfusion intraveineuse	Europe	1997
Matériaux à base de poly(chlorure de vinyle) plastifié pour tubulures utilisées dans les nécessaires pour transfusion du sang et des produits du sang	Europe	1997
Matériaux en matières plastiques ou en élastomères à usage pharmaceutique et médico-chirurgical	10 ^e édition	1990
Récipients en matériau à base de poly(chlorure de vinyle) plastifié destinés au conditionnement des solutions injectables aqueuses pour perfusion	10 ^e édition	1990
Récipients en matière plastique destinés au conditionnement des collyres aqueux	10 ^e édition	1990
Récipients en matière plastique destinés au conditionnement des solutés aqueux pour perfusion intraveineuse	Europe	1997
Récipients et fermetures en matière plastique	Europe	1997
Sachets de matière plastique pour conditionnement	10 ^e édition	1989
Seringues en matière plastique non réutilisables stériles	Europe	1997
Silicone-élastomère pour fermetures et tubulures	Europe	1997

1.7 Problèmes potentiels posés par les récipients en plastique [14']

A première vue, la multiplicité des polymères et des additifs utilisables pour l'emballage pharmaceutique semble rendre les interactions contenant contenu, cependant, après réflexion et examen de la littérature, on s'aperçoit qu'en réalité la situation n'est pas si grave, à condition d'être suffisamment renseigné sur le comportement générale des plastiques et d'élaborer un programme d'expériences apporté pour la sélection initiale et le contrôle de la qualité des lots d'un récipients déterminé.

L'essentiel est que le médicament soit protégé contre l'environnement auquel il sera normalement exposé avant et pendant l'emploi, c'est-à-dire contre les effets de la vapeur d'eau, des gaz ou de la lumière, et que toute réaction éventuelle avec les constituants du récipients soit suffisamment atténuée pour que ne pas compromettre l'innocuité, l'efficacité ou la stabilité de contenu.

Les principaux problèmes que peut poser l'emploi de récipients en plastique pour l'emballage des préparations pharmaceutiques sont :

- ✓ **Sorption** : passage des composants du produits dans le plastique ;
- ✓ **Désorption ou extraction** : passage des constituants du plastique dans le produits ;
- ✓ **Diffusion** : passage de vapeur de l'eau ou de gaz à travers le plastique ;
- ✓ **Photodegradation** : perte de médicament due au rayonnement ;
- ✓ **Modification du polymère** : altérations des propriétés des récipients par contact avec le produit ;

Chapitre 2

Le polypropylène et le sérum salé

Partie 1 : Le Polypropylène

2.1 Introduction

Les polypropylènes ont été produits avant 1950 sous forme d'une huile visqueuse. Ces huiles à température ambiante n'exhibaient pas de propriétés intéressantes pour des applications industrielles. Les intérêts industriels ont commencé avec la production d'un polypropylène isotactique cristallin avec une masse moléculaire élevée, qui a été polymérisé en 1954 par Natta et al. En utilisant des catalyseurs organométalliques basés sur le titane et l'aluminium mis au point par le professeur Ziegler. On les appelle depuis *catalyseurs Ziegler-Natta* [14]. Ils sont capables d'ordonner suivant une structure isotactique chaque molécule durant la polymérisation. Le développement de catalyseurs plus efficaces et sophistiqués a permis la production de toute une gamme d'homopolymères et de copolymères blocks avec des distributions de masses molaires différentes.

Le grand accroissement de la production du polypropylène, en comparaison à d'autres thermoplastiques a été encouragé par les progrès significatifs dans le développement des catalyseurs et des procédés et par la combinaison attractive des propriétés qui caractérisent ce polymère tels que [15]:

- La faible densité ;
- La température de distorsion au-dessus de 100°C ;
- La versatilité extraordinaire en termes de propriétés et applications en addition à un bas prix.

2.2 Définition du polypropylène

Le polypropylène (figure 2.1) est un thermoplastique semi-cristallin incolore et inodore, formé de chaînes linéaires qui fait partie de la famille des polyoléfinés. Il possède une structure similaire à celle du polyéthylène, avec un groupement méthyle attaché sur chaque second atome de carbone du squelette constitué [16-18] :

- Du motif qui est le propylène dans le cas d'un homopolymère.
- D'une alternance de motifs propylène et éthylène dans les copolymères.

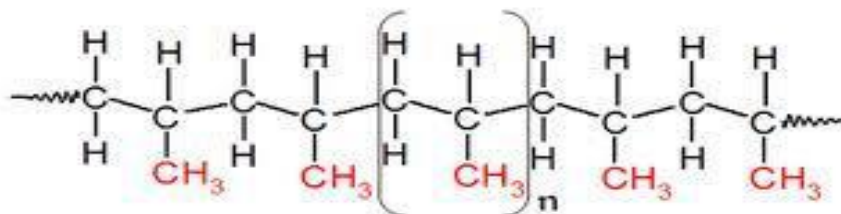


Figure 2.1: Structure chimique du polypropylène [19].

2.3 Polymérisation du propylène

La polymérisation se fait par addition polymérique du propylène $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ en présence de catalyseurs (oxydes métalliques ou catalyseur de type Ziegler-Natta).

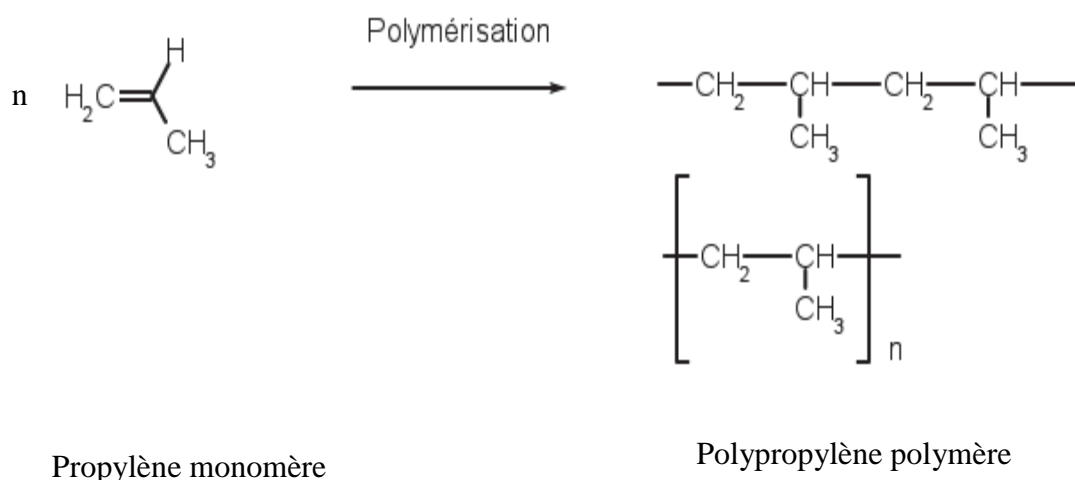


Figure 2.2: Polymérisation du propylène [20].

Une longue chaîne linéaire d'atomes de carbone est formée avec des groupes méthyles attachés alternativement à un carbone sur deux [21]. Les catalyseurs utilisés sont essentiels à la détermination de la structure, des propriétés et des futures utilisations du polypropylène résultant [22].

2.4 Catalyseurs utilisés lors de la polymérisation du propylène

L'enchaînement des motifs propylène ne se fait pas spontanément, mais nécessite la présence de catalyseurs et éventuellement de cocatalyseurs. Parmi les catalyseurs

employés dans ce type de réaction, on trouve les catalyseurs de Ziegler-Natta et les métallocènes. Ces derniers doivent conduire à certains résultats comme [23] :

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

2.4.1 Catalyseurs type Ziegler-Natta

Ces systèmes catalytiques sont constitués d'un catalyseur choisi parmi les dérivés de métaux de transition (Ti, Zr, V, Co) et d'un cocatalyseur qui peut être un hydrure ou un dérivé alkylé d'un élément électronégatif [23]. Le tableau 2.1 résume les systèmes catalytiques les plus utilisés pour polymériser le PP :

Tableau 2.1 : Systèmes catalytiques pour la polymérisation du PP [24].

monomère	catalyseur	cocatalyseur	polymère
Propylène	TiCl ₃	AlEt ₂ Cl	Iso-propylène
	VCl ₄	AlEt ₂ Cl	Syndio-propylène
	TiCl ₃	GaEt ₃	Iso-propylène
	TiCl ₃	BeEt ₂	Iso-propylène

2.4.2 Métallocènes

Les métallocènes sont des composés organométalliques. Ils permettent le contrôle de l'isotacticité qui peut atteindre 99%. Le rendement des catalyseurs métallocènes est environ 100 fois supérieur à celui des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. Le polymère est donc obtenu avec un degré de pureté très grand et il n'y a aucun rejet de catalyseurs avec les eaux usées [24]. Les catalyseurs de type Ziegler-Natta ou les métallocènes sont caractérisés par [23]:

- Une grande sensibilité aux impuretés polaires ;
- La faculté d'imposer leur propre morphologie aux particules de polymère qui en dérivent.

Suivant l'organisation des groupements méthyles latéraux $-CH_3$ le long de la chaîne polymérique, trois configurations stéréochimiques peuvent être distinguées par leur tacticité.

2.5 La stéréochimie du polypropylène

La stéréochimie du polypropylène est contrôlée par le degré de branchement, de régiorégularité et de la stéréorégularité [25]. Suivant l'arrangement stéréochimique du monomère ajouté à la chaîne en développement, le propylène peut être polymérisé en différentes formes : isotactique, syndiotactique ou atactique.

2.5.1 Polypropylène isotactique

Le polypropylène isotactique est un polypropylène dont les groupements méthyles se situent du même côté de la chaîne de carbone, comme le montre *la figure 2.3*. Dans ce cas, les chaînes du polymère sont régulières. Par conséquent, elles peuvent s'entasser en s'empilant facilement dans une structure cristalline.

Cela fait du polypropylène isotactique le polypropylène le plus utilisé industriellement comparé à ses stéréo-isomères.

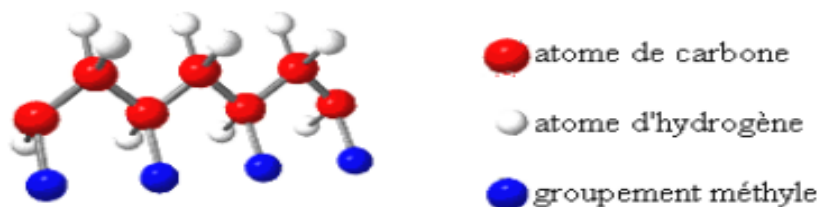


Figure 2.3 : Configuration isotactique du polypropylène.

2.5.2 Polypropylène syndiotactique

Le polypropylène syndiotactique est un polypropylène dont les groupements méthyles se situent alternativement d'un côté puis de l'autre côté de la chaîne de carbones, comme le montre *la figure 2.4*. Cette configuration donne un polypropylène très flexible. Comparé



Figure 2.4 : Configuration syndiotactique du polypropylène.

à son stéréo-isomère isotactique, il montre une meilleure résistance au choc et une meilleure adhésion aux surfaces organiques et à la charge en verre [26].

2.5.3 Polypropylène atactique

Dans ce cas il n'y a aucune régularité dans le positionnement des groupes méthyles. Les plus anciens procédés de polymérisation conduisaient à la formation d'un pourcentage non négligeable de polymère atactique qui devait être extrait avant commercialisation. En effet, les propriétés de l'atactique sont celles d'une cire et sont très éloignées des propriétés du polymère isotactique; un débouché important est cependant celui des colles thermofusibles.

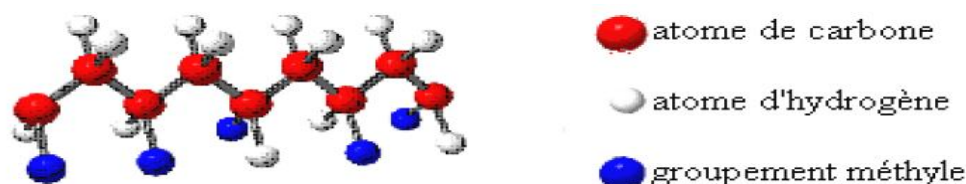


Figure 2.5 : Configuration atactique du polypropylène.

2.6 La stéréochimie et la cristallinité

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou encore entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc...), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires [27]. Tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une structure conformationnelle et symétrique régulière comme le polypropylène isotactique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes. Les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans des zones cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétique le plus stable.

Le processus de cristallisation implique en réalité trois niveaux d'organisations [28]:

- La maille cristalline, reflet de la conformation de la chaîne et de sa position par rapport aux chaînes voisines.

- La lamelle cristalline, correspondant à l'état d'association supérieur, formée de chaînes repliées en forme d'accordéon. L'épaisseur de ces cristallites est de l'ordre de 10 à 20 nm.
- Des structures à symétrie circulaire telles que les sphérolites, issues de l'association de cristallites, dont la taille est de l'ordre du millimètre.

A l'état fondu, le polypropylène est complètement amorphe et la cristallisation n'appartient que lors du refroidissement. Quand le refroidissement est lent, les chaînes macromoléculaires ont assez de temps pour s'arranger dans des fibrilles lamellaires. Ces structures s'accroissent d'un noyau central dans les trois dimensions à une organisation d'une symétrie sphérique. L'ensemble est appelé sphérolite illustré dans la figure 1.6 :

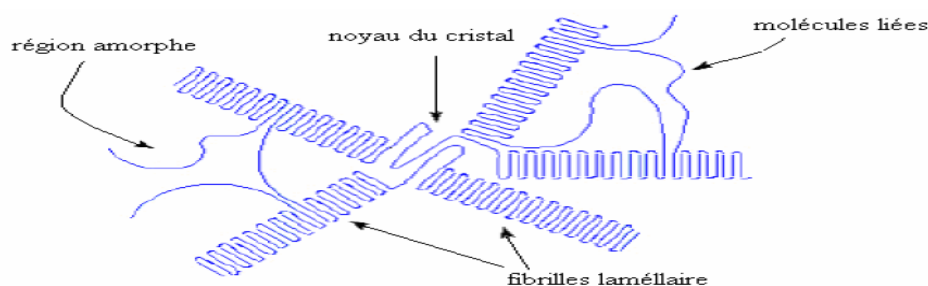


Figure 2.6 : Organisation des chaînes dans la sphérolite du polypropylène [27].

Il est possible donc de distinguer la sphérolite à grande échelle, la structure lamellaire au niveau intermédiaire et la structure de noyau de cristal à la plus petite échelle [27]. Le polypropylène est polymorphe. Ses cristaux peuvent être arrangés en différentes formes:

- Monoclinique.
- Hexagonale.
- Triclinique.
- Smectique.

La formation de l'une de ces formes dépendra des conditions de cristallisation [29]. Les polymères, en général, peuvent être cristallins, partiellement cristallins ou amorphes.

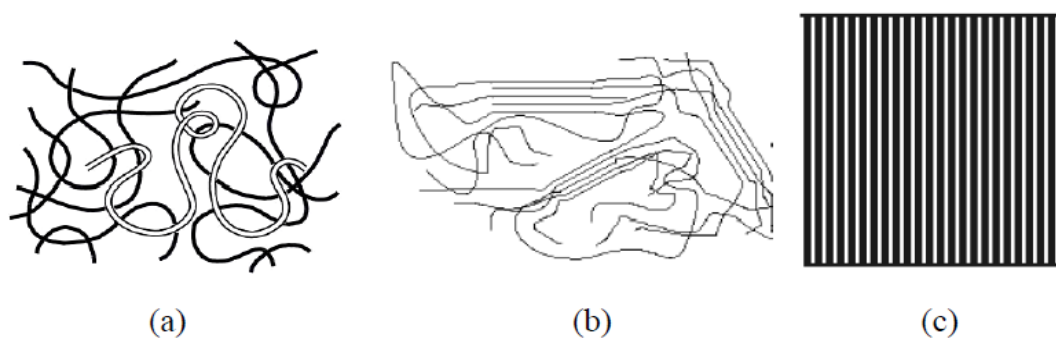


Figure 2.7 : Les trois majeurs types de cristallinité des polymères.

(a) Polymère amorphe : aucun ordre.

(b) Polymère semi-cristallin : cohabitation de régions cristallines avec des régions amorphes

(c) Polymère cristallin : ordre entier.

Le degré de cristallinité est dicté en premier par la tacticité de la chaîne du polymère. Le niveau de tacticité peut varier dans le PP isotactique et syndiotactique. Une cristallinité élevée exige une tacticité élevée, ce qui implique la présence de séquences ininterrompues le long de la chaîne [25]. Par conséquent, le PP atactique ne peut être cristallin alors que les PP isotactique et syndiotactique sont semi-cristallins.

2.7 Propriétés du PP

2.7.1 Propriétés physiques

- **Masse volumique**

La masse volumique du polypropylène $\rho = 904 \text{ kg.m}^{-3}$ en fait le polymère industriel le moins dense. La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre.

- **Indice de fluidité**

Pour les applications pratiques, on considère l'*indice de fluidité à chaud (IF)*, mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 ou de 5 kg. Une valeur élevée de *IF* correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire.

- **Propriétés thermiques**

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165°C. Celle des copolymères statistiques est inférieure et de l'ordre de 145°C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables. Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la *température de la transition vitreuse* T_g . Quelques degrés en dessous de T_g , le matériau devient fragile et cassant. Or la température T_g de l'homopolymère est à environ + 5°C ce qui interdit certaines applications [30].

- **Transparence**

Les copolymères statistiques ont la meilleure transparence. La valeur de Haze décroît quand la transparence augmente.

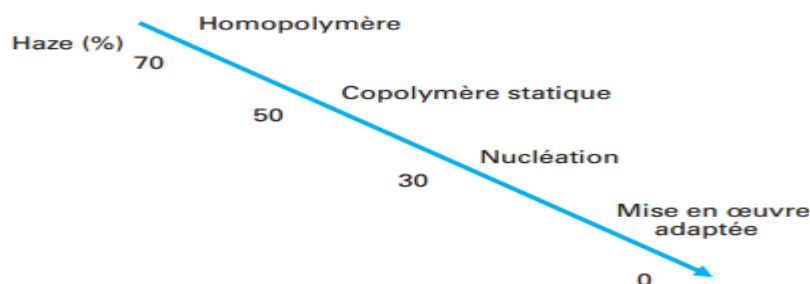


Figure 2.8 : Evolution de la transparence [30].

- **Propriétés "barrière"**

Le polypropylène offre une bonne barrière à l'eau. La perméabilité aux gaz dépend du taux de cristallinité et de l'orientation des macromolécules des objets fabriqués. La partie cristalline est moins perméable. Un film biorienté en PP est deux fois moins perméable aux gaz qu'un film non orienté [30].

2.7.2 Propriétés mécaniques

- **Comportement en traction**

Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée, plus sa résistance à la rupture augmente.

- **Module d' Young**

Il dépend de l'isotacticité et de la masse molaire. Un homopolymère de taux d'isotacticité égal à 99% a un module en flexion de 2 100 MPa. Un polymère de masse molaire élevée est moins rigide qu'un polymère de masse molaire plus faible. L'influence de la température sur la rigidité du PP est très importante.

- **Résistance au choc**

La résistance au choc du PP homopolymère dépend du taux d'isotacticité, de la masse molaire et de la taille des sphérolites (donc des conditions de mise en œuvre et des agents nucléants). Elle est très variable en fonction de la température.

- **Dureté**

La dureté du PP est supérieure à celle des polyéthylènes. Elle est comparable à celle de l'acétate de cellulose. Les articles en PP ont une surface brillante et leur résistance à la rayure est excellente. La résistance à l'abrasion du PP est également bonne et voisine de celle des polyamides [30].

2.7.3 Propriétés chimiques

- **Résistance chimique**

Le PP peut être attaqué par des acides minéraux (acide nitrique, acide sulfurique) et cela à des températures supérieures à 60°C ou par des composés organiques (le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthylène, l'acétate de butyle) à température ambiante [30].

- **Oxydation**

Le PP est très sensible à l'oxydation. Pour cela il faut lui adjoindre des agents antioxydants et comme le cuivre est un catalyseur d'oxydation, il faut éviter la présence de ce dernier [30].

- **Résistance aux ultraviolets**

Le PP est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques des objets fabriqués. Pour cela, lors de la fabrication, des stabilisants anti-UV sont ajoutés [30].

Le tableau 2.2 résume les principaux avantages et inconvénients du PP [16] :

Tableau 2.2 : Avantages et inconvénients du polypropylène [16].

avantages	Inconvénients
* Faible densité	* Collage très difficile
* Rigidité élevé	* Sensibilité aux UV
* Excellente résistance chimique	* Perméabilité aux gaz
* Très faible perméabilité à l'eau et à la vapeur d'eau	* Soudage à haute fréquence impossible
* Possibilité de stérilisation jusqu'à 135°C	
* Bonne transparence et brillant de surface	

2.8 Recyclage du polypropylène

Le succès du polypropylène est dû aux versatilités de ses propriétés qui entraînent une diversité d'utilisation. D'ailleurs le polypropylène est utilisé pour les moulages industriels et automobiles, les tuyaux, les grands et petits conteneurs comme les emballages des produits chimiques qu'ils soient domestiques ou autres, les caisses de batterie d'automobiles,... etc. Il peut être noté ici que pour ces utilisations, la réutilisation dans le même produit ne représente aucun problème sanitaire [31].

L'effet des recyclages multiples sur les propriétés du polypropylène est dû aux contraintes thermomécaniques subies lors de leur mise en forme, les polymères ont tendance à se dégrader. Le polypropylène subit principalement des coupures de chaînes. Cette dégradation entraîne une modification des propriétés mécaniques et rhéologiques du recyclât [32].

Le problème du recyclage du polypropylène est la réduction de son MFI (Indice d'écoulement) qui le rend d'un grade inférieur. Son application doit donc être modifiée. Pour pallier à cela, différentes approches peuvent être suivies [33,34] :

- Application alternative : changer de destination d'utilisation. Par exemple d'un polypropylène destiné à l'extrusion à un polypropylène recyclé destiné à l'injection ou la compression.

Chapitre 2 : Le polypropylène et le sérum salé

- Mélange : mélanger le polypropylène recyclé à d'autres polymères, mais ces mélanges sont en général destinés à des applications ne tenant pas compte de la défaillance mécanique due à une possible incompatibilité.
- Mélange avec le polypropylène vierge.

Partie 2 : Le sérum salé

Le sérum salé est un soluté de perfusion qui appartient à la famille des cristalloïdes. Les solutés de perfusion sont des solutions liquidiennes 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 vaisseaux et passent dans le liquide interstitiel. Leur effet est lié à leur osmolarité [35].

Le tableau 2.3 résume les principaux solutés cristalloïdes :

Tableau2.3 : Les principaux solutés cristalloïdes [35].

Propriétés	Produits disponibles
Isotoniques	Sérum physiologique (sérum salé) 0.9% Glucosé 5% Ringer lactate Bicarbonate de sodium 1.4%
Hypertoniques	Sérum salé 7.5% Glucosé 10, 15, 20, et 30% Bicarbonate de sodium 4.2 et 8.4% Mannitol 10,20 et 25%
Hypotoniques	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.

Selon la concentration de soluté on distingue 2 types de sérum salé :

✓ **Le Sérum salé à 0,9 %**

Cette solution est certainement la plus simple et la moins chère. Toutefois, elle contient 154 mEq.L^{-1} d'ion sodium et surtout évidemment la même quantité d'ion chlore, si bien que son administration génère rapidement une acidose métabolique hyperchlorémique. Même si l'acidose, en tant que telle, n'est peut-être pas très toxique, l'hyperchlorémie est potentiellement délétère au niveau des tissus et surtout des reins, où elle entraîne une vasoconstriction [36]. Des études chez le malade chirurgical suggèrent aussi que l'administration de solutions salées à 0,9 % pourrait entraîner des troubles digestifs et peut-être des pertes sanguines plus importantes.

Une large étude observationnelle suggère que l'administration de solution salée entraîne plus d'insuffisance rénale que celle d'une solution balancée [37]. Cette solution était appelée autrefois « sérum physiologique » par allusion à son utilisation possible dans la préservation de tissus biologiques. Cette appellation est aujourd'hui abandonnée non seulement parce qu'il ne s'agit en rien d'un sérum mais aussi parce que sa composition est loin d'être physiologique.

✓ **Sérum salé hypertonique 7,5% [35]:**

75 g de NaCl/L^{-1} avec un pouvoir d'expansion de 200 avec une utilisation limitée de 5 à 7 ml/kg.

Chapitre 3

Les interactions contenant/contenu

3.1 Introduction

La mise en contact d'un contenu et d'un contenant dans des conditions définies de temps, de température, de surface relative, entraîne presque inévitablement une éventualité de migration réciproque, aussi faible soit-elle.

En effet, au début de la migration, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre, le matériau est complètement pénétré et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux. Il est donc impossible de réduire tous les phénomènes de migration à un même dénominateur ni de les présenter dans une formule générale, puisque la migration dépend, d'une part, du matériau dont est constitué l'emballage et d'autre part, du milieu en contact avec celui-ci [38,39].

Parallèlement à l'ensemble des études effectuées sur le phénomène de migration entre un contenu et son contenant, un certain nombre d'approches théoriques du processus ont été formalisées, toutes issues des lois de Fick, elles sont également nombreuses et variées, suivies ou non d'une confrontation avec l'expérience [40].

Tous les types d'interactions contenant/contenu sont modélisés mathématiquement à partir de différents paramètres cinétiques (coefficient de diffusion, coefficient de transfert aux interfaces) et thermodynamiques (solubilité dans les différentes phases, coefficient de partage entre phases).

3.2 Les migrants potentiels

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

- Les réactifs et les produits de polymérisation ;
- Les additifs des polymères ;
- Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes et à caractère non prévisibles.

3.2.1 Les réactifs et les produits de polymérisation

Les monomères sont utilisés dans la synthèse de polymères. Des traces de monomères et d'oligomères peuvent subsister à la fin de la synthèse et être retenus dans la matrice où ils sont généralement très solubles. Ils ont un potentiel de migration important, leur masse moléculaire étant souvent faible (exemple : le chlorure de vinyle, $M=62,5$ g/mol et l'acrylonitrile, $M=53$ g/mol). Des catalyseurs ou des amorceurs sont également utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation. Ces substances ou leurs dérivés à base de métaux et/ou de substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans l'emballage. De plus, lors de la polycondensation, des petites molécules peuvent être obtenues comme sous-produits de réaction, par exemple, selon le type de la polycondensation du PET, de l'eau ou du méthanol peuvent être générés [41-43]. Ce second produit est bien entendu toxique, donc à éliminer par différents procédés industriels.

3.2.2 Les additifs des polymères

Les additifs sont ajoutés aux polymères pour en préserver ou en modifier les propriétés depuis la mise en œuvre jusqu'à la fin de l'utilisation de l'emballage [44-46]. Les additifs sont la source majoritaire des migrants potentiels.

3.2.3 Les migrants potentiels à caractère non prévisible

Ces substances présentes dans l'emballage ne sont pas introduites de façon délibérée. Ils peuvent provenir de plusieurs origines :

- De la dégradation du polymère, de ses additifs, sous l'action de la lumière, de l'oxydation, d'une mise en œuvre à haute température prolongée, d'une hydrolyse (les polymères polaires nécessitent un séchage avant mise en œuvre) ou de la réactivité entre eux. Ils sont non prévisibles dans la mesure où ces réactions sont mal connues [47-49].
- De la perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage...) [50].
- D'une pollution accidentelle avant recyclage (produits domestiques, essence, diluants, solvants, pesticides...) [51-53].

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

3.3 Equations de Fick

Le traitement mathématique des cinétiques de diffusion est basé sur l'existence d'un gradient de concentration dans un milieu isotrope, alors, la vitesse de transfert d'une substance diffusante au travers d'un plan perpendiculaire au flux de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration normal à ce plan [54-56].

Par analogie avec les équations de Fourier décrivant les transferts de chaleur dans un matériau, Fick proposa d'appliquer leur principe au transport de matière dans un milieu solide, liquide ou gazeux. Il définit dans ces équations un coefficient de diffusion D intégrant de nombreux paramètres liés au polymère, au diffusant ou à l'environnement du système polymère/diffusant comme la concentration du diffusant, la température et la géométrie du diffusant [57,58] :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \dots\dots\dots (1)$$

Où :

J : Le flux par unité d'aire ($\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) (cm).

C : La concentration du diffusant (g.cm^{-3}).

x : L'épaisseur de la section traversée par le flux.

D : Le coefficient de diffusion (ou diffusivité) ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Si une seule direction de l'espace est considérée, il existe une accumulation de matière au cours du temps dans un volume délimité par deux plans perpendiculaires au sens du flux de diffusion. Lorsque l'épaisseur de ce volume tend vers 0, l'augmentation de la concentration au cours du temps est donnée par la seconde loi de Fick [59,60] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \dots\dots\dots(2)$$

Lorsque D est constant, la seconde loi de Fick s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots(3)$$

Comme le montre l'Équation (2), le coefficient de diffusion D peut dépendre de x donc de l'endroit où la concentration est calculée. Localement, le coefficient de diffusion dépendra donc de l'environnement de la molécule diffusante dans le polymère.

4.4 Autres modèles théoriques de la diffusion

3.4.1 Théories moléculaires de la diffusion

Toutes ces théories décrivent la diffusion comme l'aptitude des diffusants et des molécules de polymères amorphes à se mouvoir respectivement par sauts, de volume libre en volume libre et par reptation. Les auteurs de ces théories admettent que l'énergie de diffusion E_D est l'énergie nécessaire à la déformation des chaînes de polymères entourant le diffusant, considéré tout d'abord comme une sphère indéformable (petites molécules du type gaz) puis comme un cylindre aux extrémités arrondies pour des molécules plus grandes. Après déformation des chaînes, le diffusant a la possibilité de se déplacer soit dans la direction de l'orientation des chaînes en restant logé dans un tube dont les chaînes de polymères seraient les parois, soit par saut dans une direction perpendiculaire à ce tube [65,66].

L'énergie nécessaire à la déformation du tube augmente avec la taille et la géométrie du diffusant et décroît avec la température. L'énergie nécessaire à la déformation des chaînes pour diffuser dans un tube voisin est beaucoup plus importante que celle de la diffusion d'une molécule restant dans le même tube. Le coefficient de diffusion peut être calculé en fonction de la température à partir de cette énergie E_D , selon une relation d'Arrhenius :

$$D = \frac{1}{6} \bar{L}^2 A \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \dots\dots\dots(4)$$

Où \bar{L}^2 est le carré moyen du déplacement par saut du diffusant. E_D est l'énergie minimale pour déformer le polymère de la longueur du diamètre du diffusant sphérique et T est la température, A est une fonction de E_D et de T qui dépend de la fréquence de vibration de

chaîne, du nombre de degrés de liberté et de la probabilité pour qu'une déformation puisse apparaître. Les auteurs de ces théories utilisent donc sous forme de paramètres, des notions de structure, de volume, d'énergie, de probabilité...etc, au niveau moléculaire, rendant le modèle très complexe. Il se complique encore lorsqu'il est appliqué à des molécules non sphériques et prend en compte la concentration locale du diffusant.

3.4.2 Théories des volumes libres

Fujita a proposé un modèle pour décrire la diffusion des vapeurs organiques et des liquides dans les polymères au dessus de la température de transition vitreuse en fonction de leur concentration, de leur taille et de la température. Cette théorie est basée sur l'hypothèse qu'une molécule ne peut diffuser d'un emplacement à un autre que si les volumes libres atteignent une valeur critique, supérieure au volume du diffusant. La probabilité de trouver un tel volume libre est proportionnelle à $\exp(-B_d / \phi V_f)$, où B_d est un paramètre décrivant la quantité de volumes libres nécessaires à la diffusion, ϕ est la fraction volumique du perméant et V_f est la fraction de volumes libres du système. Un coefficient de diffusion thermodynamique D_T peut alors être relié à cette probabilité par la relation suivante [67]:

$$D_T = RT \frac{\sigma^2}{M^{1/2}} \exp(-B_d / V_f) \quad \dots\dots(5)$$

Où

σ : Un paramètre lié à la taille du diffusant.

M : La masse moléculaire du diffusant.

La fraction de volume libre V_f augmente avec la température de l'expérience et si la température de transition vitreuse diminue. Dans les deux cas, il y a augmentation de la mobilité moléculaire du polymère. De plus, V_f augmente avec la concentration de diffusant qui possède, si sa concentration est suffisamment élevée, plus de volumes libres que les segments de chaînes de polymère. Dès lors, le coefficient de diffusion thermodynamique D_t augmente avec la concentration et la taille du perméant (paramètre σ), la température du système et la diminution de la température de transition vitreuse du polymère.

Vrentas a proposé plus tard de reprendre la théorie de Fujita pour la compléter en considérant deux types de volumes libres : un premier dit « volume libre interstitiel » apparaissant avec les vibrations des chaînes de polymère et un second dit « volume libre du liquide » présent dans les phases amorphes du polymère. Il considère ensuite un coefficient de diffusion pour le diffusant et pour une molécule de polymère dépendant des volumes libres définis précédemment et en introduisant une multitude d'autres paramètres [68,69].

Enfin, une dernière approche basée sur ces volumes libres est proposée très récemment par Molyneux [70]. Elle ne considère plus des sauts activés d'un volume libre à un autre, mais des sauts liés à un facteur cinétique, incluant un site de transition situé entre les volumes initial et final, analogue à un intermédiaire réactionnel dans une réaction chimique. Il étudie dans un premier temps la diffusion de petites molécules considérées comme des sphères indéformables à partir de valeurs de la littérature. Cette approche demande encore à être développée pour des molécules de taille plus importante et de forme différente.

Les deux types d'approches théoriques de la diffusion dans les polymères que sont les théories moléculaires ou des volumes libres font appel à de très nombreux paramètres souvent longs et difficiles à obtenir. Des modèles plus simples provenant de la résolution directe des équations de Fick sont plus souvent utilisés. Ces modèles prennent en compte des coefficients de diffusion mesurés (ou surestimés à partir d'une gamme de coefficients de diffusion) et non calculés.

3.5 Les facteurs influençant le coefficient de diffusion

Plusieurs facteurs influent sur le coefficient de diffusion D . Parmi ces derniers, on a :

- **La concentration de diffusant**

Lorsque la concentration du diffusant augmente suffisamment pour modifier les interactions entre les chaînes de polymères, la vitesse de diffusion augmente. Le coefficient de diffusion est alors dépendant de cette concentration et l'équation (2) devient [55,61] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial(D(C) \cdot \partial C)}{\partial x^2} \quad \dots\dots(6)$$

- **La température**

Les phénomènes de diffusion suivent un processus d'activation de type Arrhénius [46,55,62] d'où la dépendance de D en fonction de la température selon l'équation suivante:

$$D_T = D_0 \exp(-E_D / RT) \quad \dots\dots (7)$$

Où E_D est l'énergie d'activation du processus de diffusion dans la gamme de température considérée. Elle peut être déterminée par la représentation de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$, qui donne une droite de pente $-E_D/R$. Cette énergie d'activation dépend des dimensions des molécules de diffusant et de l'état physique du polymère.

- **La géométrie du diffusant**

Les coefficients de diffusion diminuent généralement à l'inverse de la masse ou du volume moléculaire du diffusant. Ils dépendent également de sa géométrie. Rogers a ainsi montré, en regroupant des coefficients de diffusion d'alcane dans le polyisobutylène, l'éthylcellulose et le caoutchouc, que l'ajout d'un groupement méthyle sur une chaîne carbonée linéaire en position latérale a une influence plus importante sur le coefficient de diffusion que s'il est rajouté en bout de chaîne [54].

- **L'état du polymère**

Selon l'état dans lequel se trouvent les polymères, le coefficient de diffusion évolue de façon plus ou moins importante. En effet, pour les polymères à l'état vitreux, D décroît de façon très importante avec l'augmentation du volume de Van Der Waals. A l'inverse, l'effet du volume de Van Der Waals dans les polymères caoutchoutiques est beaucoup moins marqué. Ceci explique également que pour une même espèce chimique, le coefficient de diffusion est généralement plus faible dans un polymère vitreux que dans un polymère caoutchoutique. Cette différence de diffusivité augmente d'autant plus que le volume de l'espèce diffusante augmente. A l'état fondu, le polymère se comporte comme un liquide visqueux dans lequel la diffusion est plus rapide qu'à l'état caoutchoutique [54,63].

Chapitre 4
Les méthodes
d'analyses

4.1 Techniques d'analyse utilisées

Dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées afin de détecter la migration des additifs présents dans les formulations étudiées sont décrites.

4.2 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

4.2.1 Domaines d'applications

La spectrométrie infra-rouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'absorption ou la réflexion par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en informations et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 25 μm). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure. La spectrométrie infra-rouge est donc une méthode d'identification, elle est aussi employée comme méthode de dosage lorsque l'analyse quantitative est possible.

Le spectromètre à transformée de Fourier a fait son apparition commerciale dans les années 1960 grâce à l'apparition de l'informatique, son principe se base sur la dispersion de la quasi-totalité dans la mi-IR. L'idée était de déplacer le problème de tri des longueurs d'onde des contributions du domaine optique avec des fréquences électriques atteignant des centaines de THz, au domaine électrique ordinaire à des fréquences de quelques kiloHertz, où toutes sortes de techniques électroniques sont disponibles [71].

4.2.2 Principe

La méthode utilisée est basée sur l'effet Doppler. Quand une source de lumière se déplace à une distance de l'observateur à partir de sa fréquence apparente devient plus faible et sa longueur d'onde plus longue. La raison en est que, dans l'intervalle entre une crête de l'onde émise et l'autre, la source est déplacée plus loin, la lumière arrive plus tard de sorte que la période de temps entre les pics est plus longue et la fréquence est plus faible. Inversement, si la source se déplace vers l'observateur, la fréquence plus élevée apparaît et la longueur d'onde plus courte.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 μm) correspond au domaine

d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier [72].

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier est basé sur le principe de fonctionnement de l'interféromètre de *Michelson* qui, en 1881 a développé un appareil doté d'un miroir mobile appelé interféromètre dans le but d'améliorer la sensibilité du dispositif. Il est utilisé comme élément optique qui permet la détermination de toutes les énergies de transmission à chaque instant [72].

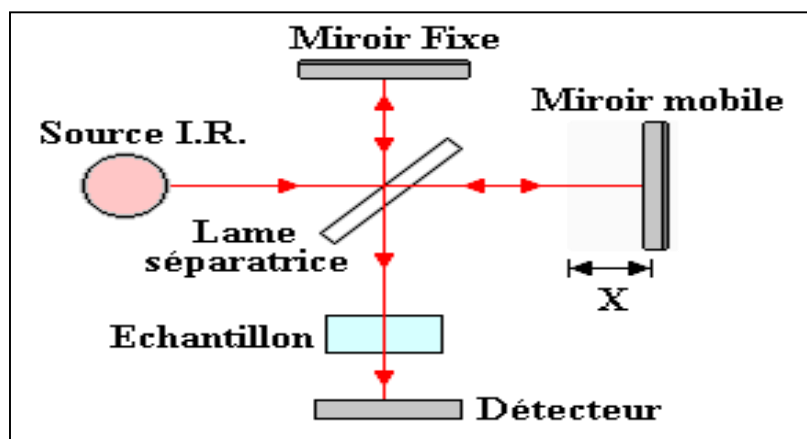


Figure 4.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

4.2.3 Analyse par Réflexion Totale Atténuée (RTA)

L'ATR " Attenuated Total Refection" est une technique facile à mettre en œuvre qui permet d'obtenir rapidement le spectre de matériaux trop absorbants ou trop épais pour pouvoir être analysés par transmission.

En spectrométrie ATR, l'échantillon à analyser est maintenu contre la base d'un cristal à fort indice de réflexion n_1 .

Si n_2 est l'indice de réflexion de l'échantillon, on observe une réflexion totale du rayon incident. Si l'angle θ entre l'interface échantillon-cristal et les faces du cristal est supérieur à l'angle θ_0 donné par la relation :

$$\sin \theta_0 = n_2/n_1 = n_{21} \dots \dots \dots (1)$$

Une certaine pénétration du faisceau infrarouge se produit à la surface de l'échantillon entraînant une diminution de l'intensité du faisceau réfléchi, dans les domaines de fréquences où l'échantillon présente une absorbance.

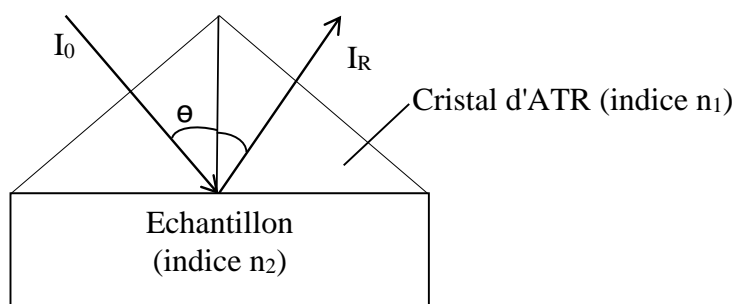


Figure 4.2: Elément de réflexion interne du dispositif ATR.

La profondeur de pénétration ρ peut être définie comme la distance depuis l'interface cristal-échantillon correspondant à une diminution du composant champ électrique (onde évanescente) d'un facteur θ ; elle est donnée par la relation :

$$\rho = \lambda / (2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}) \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

λ : La longueur d'onde de la radiation.

n_1 : Indice de réfraction du cristal.

θ : Angle d'incidence.

n_{21} : Rapport de l'indice de réfraction de l'échantillon à l'indice de réfraction du cristal.

Selon la nature du cristal et l'angle d'incidence choisi, on peut faire varier sensiblement l'épaisseur et la couche analysée. Le cristal d'ATR utilisé dans cette étude est de Ge , son indice de réfraction est de 4. Son angle d'incidence est de 45° . Le trajet optique total est fonction du nombre de réflexions internes qui dépend lui-même de la géométrie du cristal : longueur, épaisseur et angle d'incidence [71].

4.3 Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie par absorption, permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions. C'est une technique quantitative, simple, sélective, peu chère, très documentée (un COOK BOOK livré avec l'appareil). La SAA a un large domaine d'applications dans l'analyse des matières plastiques. Elle permet de mettre en évidence la migration ou la non migration spécifique de différents additifs, ainsi que les métaux à l'état de traces.

4.3.1 Rappel théorique

Dans le processus d'absorption, l'électron passe de l'état énergétique fondamental à un état supérieur à la suite d'une excitation de photons, c'est-à-dire à la suite d'irradiation par la lumière avec une fréquence déterminée, satisfaisant la condition $E_k - E_o = h\nu$. Comme en spectrophotométrie d'absorption moléculaire, la loi de BEER-LAMBERT est valable en absorption atomique [73].

$$A = \lg(I_o / I) = kbc \quad \dots\dots\dots(3)$$

A : grandeur caractérisant la lumière absorbée (densité optique, absorbance) ;

I_o : intensité incidente ;

I : intensité ayant traversé le nuage atomique ;

k : coefficient d'absorption (l.mol⁻¹.cm⁻¹) ;

b : épaisseur de la couche absorbée (cm) ;

c : concentration de l'élément à déterminer (mol/l).

L'absorption atomique correspond à la transition des électrons, d'un faible état énergétique vers un état énergétique supérieur. On devine aisément que la grandeur d'absorption dépend de la population du niveau énergétique le plus faible correspondant à la raie observée.

La loi de BOLTZMAN nous donne la population d'un niveau lors d'un équilibre thermodynamique :

$$N_k = N_o \cdot [g_k / g_o] \cdot \exp(-E_o/kT) \quad \dots\dots\dots(4)$$

N_k : nombre d'atomes du niveau i avec E_i ;

N_0 : nombre d'atomes du niveau fondamental (non excité) avec $E_0=0$;

g_k : poids statique au niveau k .

4.3.2 Appareillage

Un spectromètre est essentiellement constitué de [74-76] :

✓ Source de lumière

Elle sert à produire une radiation lumineuse à une longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser. On utilise généralement comme source de radiation, une lampe à cathode creuse. La différence de potentiel (de 100 à 400v) appliquée entre l'anode et la cathode provoquera une décharge entre ces dernières, cette décharge va être concentrée sur la cathode et elle va émettre des électrons hautement énergétiques qui vont ioniser les atomes du gaz. Ces ions vont bombarder la cathode en arrachant à celle-ci des atomes. De ce fait, ces atomes sont excités et on aura émission atomique de l'élément constituant la cathode.

✓ Atomiseur

Il représente la cellule d'absorption. Son rôle est de produire des atomes qui doivent se trouver à l'état fondamental. Il existe deux types d'atomiseurs :

La flamme : permet de nébuliser la solution à analyser grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution, entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent .

Le four graphite : c'est un four électrothermique qui permet l'atomisation complète de l'échantillon.

✓ Monochromateur

Il permet d'éliminer toute sorte de lumière ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travail.

✓ Détecteur

Il est situé à la sortie de l'appareil, permet de mesurer l'intensité lumineuse nécessaire au calcul des absorbances.

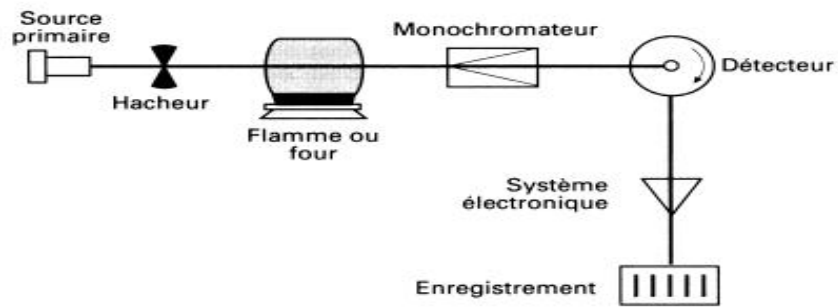


Figure 4.3: Schéma de principe du spectromètre d'absorption atomique [77].

Méthodologie
expérimentale /
Résultats et
discussion

Chapitre 5
Mode opératoire
et produits utilisés

5.1 Description des flacons

Les flacons utilisés dans cette étude (figure 5.1) sont fabriqués en polypropylène, fermés hermétiquement, de forme flasque et de couleur blanche translucide contenant 500 mL du sérum salé à 0,9% [3].



Figure 5.1 : Flacons en polypropylène.

5.2 Essais de migration

Une fois que tous les flacons conditionnant le sérum salé ont été maintenus dans les conditions réelles de stockage (température ambiante, pression atmosphérique), des prélèvements réguliers ont été effectués :

- Les durées du prélèvements : 1^{er} mois, 4^{ème} mois, 8^{ème} mois, 12^{ème} mois, 16^{ème} mois, 20^{ème} mois, 24^{ème} mois, 28^{ème} mois, 32^{ème} mois, 36^{ème} mois.

5.3 Appareillages et méthodes d'analyse

5.3.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique a été utilisée dans le but de confirmer la nature du polymère qui rentre dans la formulation du plastique des flacons et d'effectuer une étude semi quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

a) Matériel utilisé

Le spectromètre 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 : 2cm^{-1} .
- Nombre de scans : 120.
- Gamme spectrale : $(4000-650)\text{cm}^{-1}$.

b) Mode opératoire :

Avant de procéder à l'analyse, les flacons - contenant le sérum salé - ont été vidés et rincés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à une température de $+40^{\circ}\text{C}$ pendant 24 heures. Le plastique une fois séché est découpé en pastilles carrées de 2 cm de côté.

Les pastilles de plastique sont analysées directement.

5.3.2 La spectrométrie d'absorption atomique

La S.A.A a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons de plastiques issus des flacons ayant subi les essais de migration.

Les éléments dosés sont : le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le chrome (Cr), le zinc (Zn), le cobalt (Co) et le sélénium (Se).

Les gammes de concentrations pour chaque série de solutions étalons sont données dans le tableau 5.1

a) Matériel et réactifs utilisés

- Le spectromètre utilisé pour le dosage de : Cu, Mn et Cr est de type AAnalyst 800- Perkin Elmer (SAA Four) à effet Zeeman.
- Le spectromètre utilisé pour le dosage de : Se, Co et Zn est de type AAnalyst 300- Perkin Elmer (Four et flamme).
- Une balance de type Kern 870.
- Four à moufle réglé à 900°C de marque Nabertherm.

- Des solutions d'étalons de métaux lourds à 1g/L et des solutions filles préparées à partir des précédentes.
- Des solutions de modificateur de matrice ($Mg(NO_3)_2$) et de $(NH_4H_2PO_4)$ 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).

b) Mode opératoire

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [2] :

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 l'eau distillée et compléter avec le même solvant jusqu'à 20 mL.

c) Expression des résultats

La lecture de la teneur des différents éléments se fait en absorbance. La concentration en $\mu\text{g/l}$ est obtenue après avoir établi la courbe d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage obtenues sont données en annexe A.

Tableau5.1 : Type de solutions stocks et gamme de concentrations préparées.

Type de solution	Gamme étalon	Unité
Solution stock de Mn à 1 g/l,	[2-10]	$\mu\text{g/l}$
Solution stock de Cr à 1 g/l,	[2-10]	$\mu\text{g/l}$
Solution stock de Cu à 1 g/l,	[2-10]	$\mu\text{g/l}$
Solution stock de Zn à 1 g/l,	[1-5]	mg/l
Solution stock de Co à 1 g/l,	[2-10]	$\mu\text{g/l}$
Solution stock de Se à 1 g/l,	[5 - 25]	$\mu\text{g/l}$

Chapitre 6

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

Chapitre 6 : Application de la spectroscopie IRTF à l'étude de la migration spécifique

6.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la caractérisation de la formulation du polymère des flacons à sérum salé et des additifs utilisés ainsi que l'étude des interactions entre les flacons et le contenu en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTf). Une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration est également effectuée.

6.2 Identification du polymère et des additifs utilisés

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. Généralement, on n'opère 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 [79].

La figure 6.1 représente le spectre IR du flacon étudié.

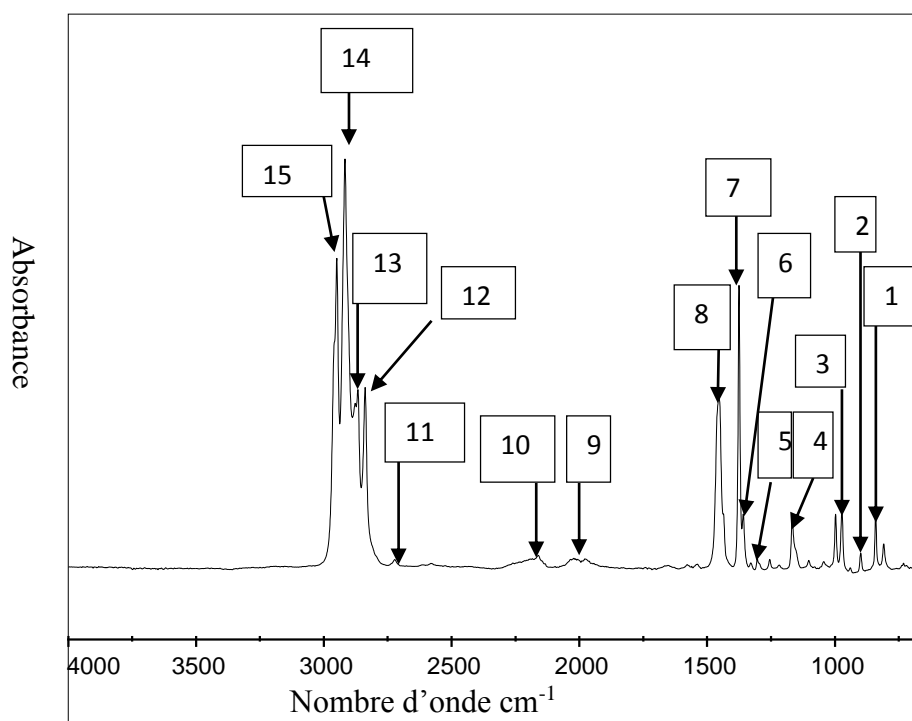


Figure 6.1 : Spectre infrarouge du plastique issu du flacon contenant le sérum salé.

Chapitre 6 : Application de la spectroscopie IRTF à l'étude de la migration spécifique

Le tableau 6.1 résume les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge du flacon étudié [81].

Le spectre présenté, permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du polypropylène (PP) (2918, 1374, 1450, 809, 899, 998 cm^{-1} ) [14'].

Les informations révélées par le spectre infrarouge du flacon à sérum salé sont en concordance avec les bandes caractéristiques du (PP), ce qui nous permet de dire que le PP est le polymère qui rentre dans la composition de ces flacons.

Tableau 6.1 : Les principales bandes qui apparaissent dans le spectre infrarouge du flacon étudié.

Numéro	nombre d'onde	Mode de vibration	Groupement
1	809	déformation	=CH, =CH₂
2	899	déformation	=CH, =CH₂
3	973-998	déformation	=CH, =CH₂
4	1166	élongation	-C-O
5	998-973	déformation	=CH, =CH₂
6	1360	déformation	-CH₃ (PP)
7	1376	déformation	-CH₃ (PP)
8	1455	déformation	- CH, -CH₃ (PP)
9	1977	déformation	C=C
10	2161	déformation	C=C
11	2723	élongation	C-H aldéhyde
12	2839	élongation	-CH₃ (PP)
13	2869	élongation	-CH₃
14	2918	élongation	-CH₃ (PP)
15	2950	élongation	-CH₃ (PP)

La bande **-C-O** (bande 4) indique la présence de la fonction éther qui est présente dans certains constituants de l'emballage, les autres bandes sont dues au PP et autres additifs.

Chapitre 6 : Application de la spectroscopie IRTF à l'étude de la migration spécifique

6.3 Etude du phénomène de migration

L'étude des spectres IRTF des pastilles de flacons mis en contact avec le sérum salé a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs présents dans la formulation du polymère constitutif de ces flacons. La figure 6.2 comporte la superposition des spectres infrarouges des flacons mis en contact avec le sérum salé dans les conditions réelles de stockage pendant 36 mois.

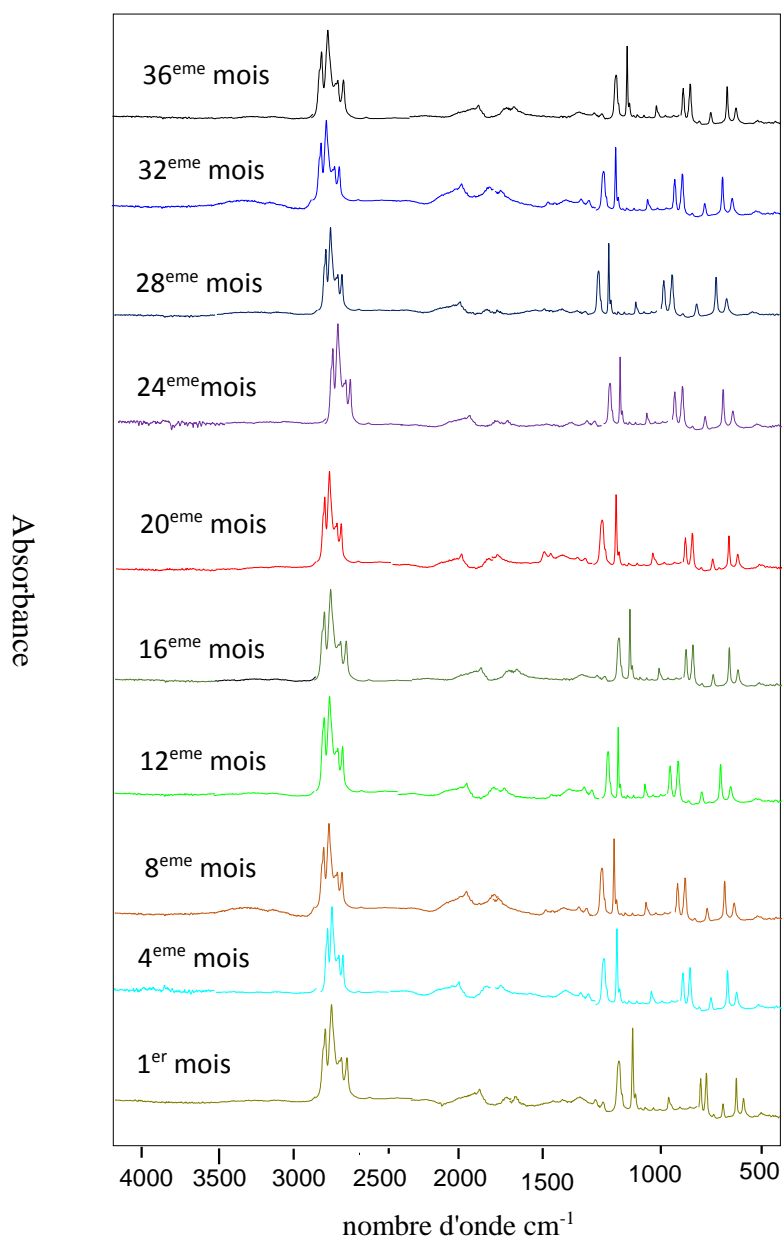


Figure 6.2 : Spectres infrarouges globaux des flacons contenant le sérum salé.

Chapitre 6 : Application de la spectroscopie IRTF à l'étude de la migration spécifique

Pour une estimation semi-quantitative, des rapports d'absorbance ont été estimés. Le calcul de ces derniers est fait par rapport à une bande fixe, dans notre cas on a considéré la bande correspondant à la vibration de déformation du groupement $-CH_3$ (1376 cm^{-1}) comme la bande la plus stable.

La diminution d'intensité des bandes est associée à la diminution des additifs dans les flacons suite à une éventuelle migration qui a lieu dans le milieu au contact.

Les rapports d'absorbances calculés ne sont pas associés seulement aux additifs, mais il y a certaines bandes qui sont confondues avec celle du PP, c.à.d des bandes relatives aux additifs de même intensité que les bandes du polymère telle que ($1360, 1455, 2869\text{ cm}^{-1}$).

Les variations des rapports d'absorbances, en fonction du temps, des bandes caractéristiques issues des spectres des flacons ayant été en contact avec le sérum salé sont regroupées dans le tableau 6.2.

Selon la figure 6.3 regroupant la variation de ces rapports en fonction du temps de contact, une allure décroissante est observée pour les rapports d'absorbances (**A2869/1376** ; **A1455/1376** ; **A1360/1376** ; **A1166/1376**). Donc, on peut dire que ces rapports correspondent à des additifs présents dans la formulation de ces flacons, leur diminution indique la migration d'une certaine quantité de ces additifs vers le sérum salé.

Tableau 6.2 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des flacons ayant été au contact du sérum salé en fonction du temps.

Temps (mois)	A1166/1376(add)	A1360/1376(add)
1 ^{er} mois	0.1321	0.1072
4 ^{eme} mois	0.1315	0.1066
8 ^{eme} mois	0.1311	0.1060
12 ^{eme} mois	0.1306	0.1055
16 ^{eme} mois	0.1301	0.1050
20 ^{eme} mois	0.1295	0.1044
24 ^{eme} mois	0.1290	0.1039

Chapitre 6 : Application de la spectroscopie IRTF à l'étude de la migration spécifique

28 ^{eme} mois	0.1283	0.1033
32 ^{eme} mois	0.1280	0.1030
36 ^{eme} mois	0.1274	0.1029
Temps (mois)	A1455/1376(add)	A2869/1376(add)
1 ^{er} mois	0,4995	0.4902
4 ^{eme} mois	0,4988	0.4800
8 ^{eme} mois	0,4982	0.4711
12 ^{eme} mois	0,4976	0.4600
16 ^{eme} mois	0,4962	0.4502
20 ^{eme} mois	0,4938	0.4400
24 ^{eme} mois	0,4934	0.3633
28 ^{eme} mois	0,4924	0.3003
32 ^{eme} mois	0,4899	0.2458
36 ^{eme} mois	0.4935	0.2100

Chapitre 6 : Application de la spectroscopie IRTF à l'étude de la migration spécifique

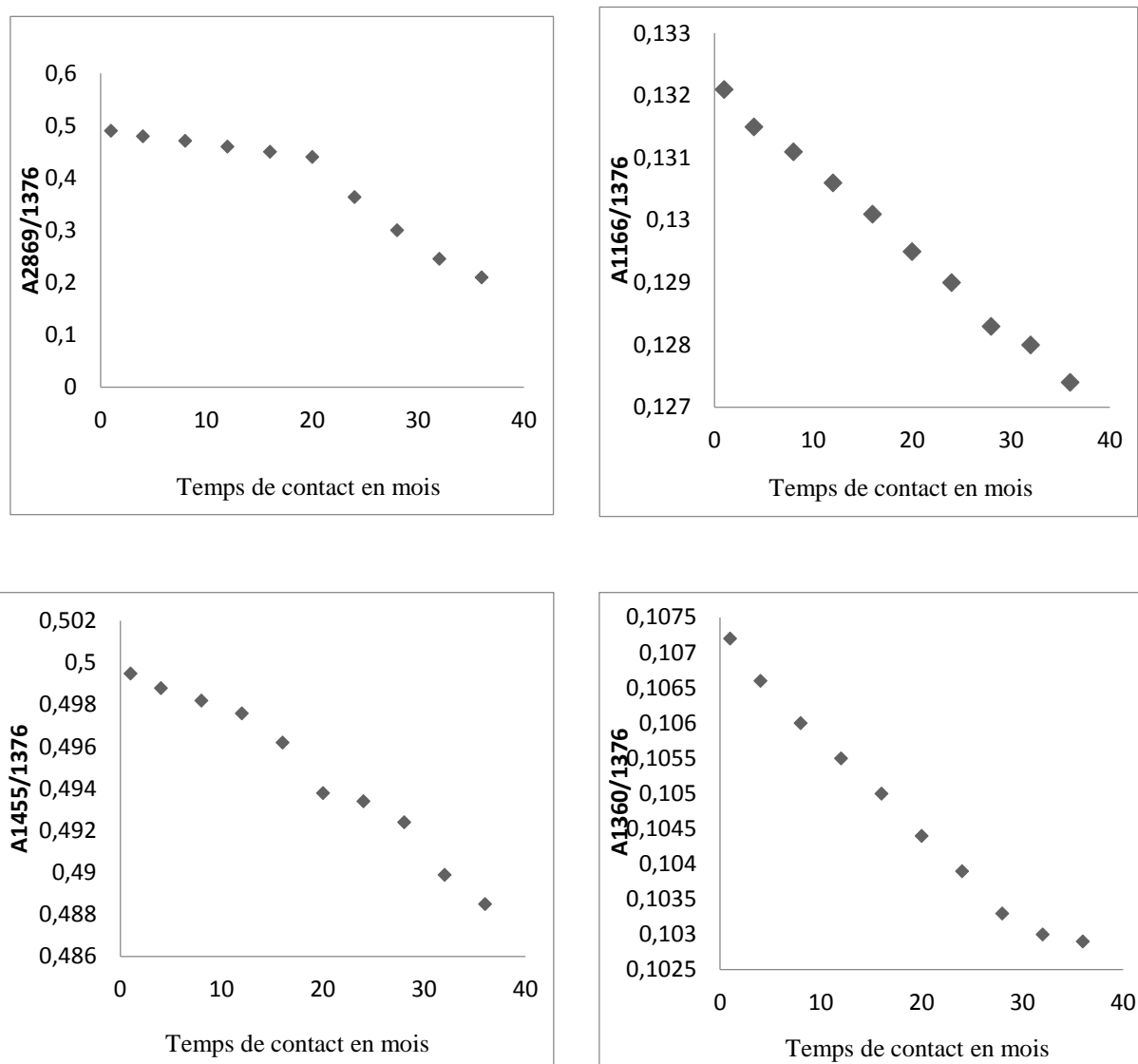


Figure 6.3 : Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des flacons ayant été au contact du sérum salé en fonction du temps.

6.4 Conclusion

L'analyse par la spectroscopie IRTF a permis d'identifier le PP comme étant le polymère constitutif des flacons utilisés.

Une estimation semi-quantitative basée sur des calculs de rapports d'absorbances des bandes caractéristiques d'additifs et a été effectuée a montré qu'un phénomène de migration de ces additifs a lieu.

Chapitre 7 Etude des
interactions basée sur la
spectrométrie
d'absorption atomique

7.1 Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) a été appliquée à la détermination de la teneur en métaux dans les flacons ayant été en contact avec le sérum salé pendant différentes durées de contact. Les éléments dosés sont : le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le chrome (Cr), le zinc (Zn), le cobalt (Co) et le sélénium (Se).

Le calcul des limites de détection de cobalt et de sélénium est donné en annexe B.

7.2 Détermination de la teneur résiduelle en métaux dans les flacons conditionnant le sérum salé

Les résultats des analyses effectuées sur les flacons conditionnant le sérum salé pendant 36 mois sont regroupés dans le tableau 7.1 et illustrés par la figure 7.1.

Tableau 7.1 : Teneurs résiduelles en métaux dans les flacons conditionnant le sérum salé en fonction du temps de contact.

Teneurs Temps (mois)	[Cu] µg/l	[Mn] µg/l	[Cr] µg/l	[Zn] mg/l	[Co] µg/l	[Se] µg/l
1	6,45	7,57	7,38	0,34	< 0,86	< 0,52
4	5,84	6,02	7,26	0,33	< 0,86	< 0,52
8	5,59	5,75	6,42	0,32	< 0,86	< 0,52
12	4,52	5,49	4,46	0,29	< 0,86	< 0,52
16	3,63	4,84	4,29	0,26	< 0,86	< 0,52
20	2,16	4,27	4,24	0,22	< 0,86	< 0,52
24	2,10	3,22	3,27	0,19	< 0,86	< 0,52
28	1,99	2,18	3,04	0,17	< 0,86	< 0,52
32	1,79	1,89	2,79	0,16	< 0,86	< 0,52
36	1,05	1,72	1,55	0,14	< 0,86	< 0,52

- Limite de détection de Co : 0,86 µg/l.
- Limite de détection de Se : 0,52µg/l.

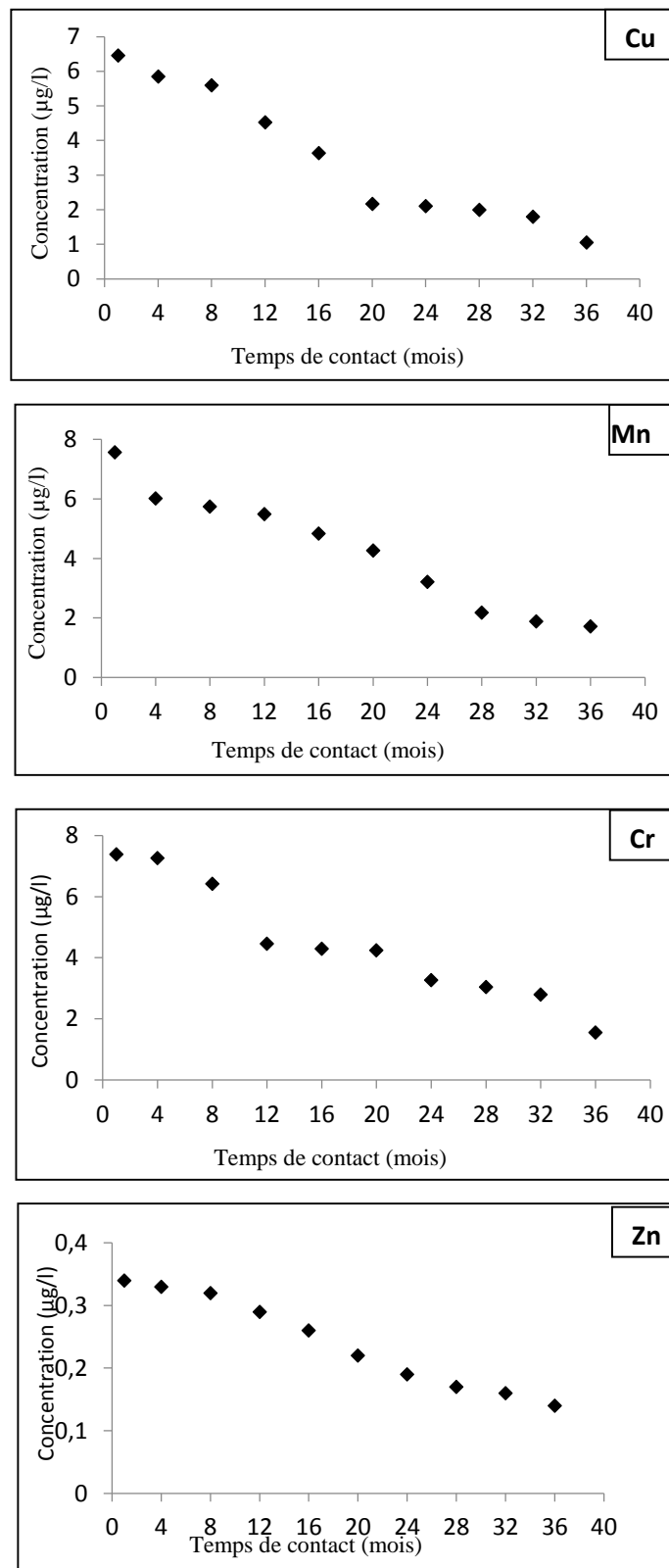


Figure 7.1 : Variation de la teneur résiduelle de Cu, de Mn, de Cr et de Zn dans les flacons conditionnant le sérum salé en fonction du temps de contact.

Les résultats obtenus dans le tableau 7.1 montrent l'absence du cobalt et du sélénium dans le polymère des flacons ayant contenu du sérum salé. Par contre on retrouve du cuivre, du manganèse, du chrome et du zinc. La présence de ces éléments serait liée aux additifs présents dans la formulation ou aux résidus de la polymérisation du PP (catalyseurs).

Selon les courbes illustrées par la figure 7.1 il peut être noté une diminution des teneurs résiduelles en fonction du temps de contact dans le cas des quatre éléments dosés. Cette diminution ne peut être expliquée que par un phénomène de migration d'une certaine quantité d'additifs ou de résidus de polymérisation contenant ces métaux dans le sérum salé.

Par comparaison entre ces valeurs et celles trouvés dans la partie master (sérum glucosé), on note qu'il y a un effet de salinité qui influence le phénomène de migration. La présence d'un sel tel que le NaCl même à des quantités minime (0,9%) a favorisé la migration des additifs dans le milieu au contact.

À une concentration plus élevée que la normale, ces métaux lourds peuvent entraîner des nuisances plus ou moins graves pour l'être humain.

7.3 Conclusion

La variation des teneurs résiduelles en métaux des flacons conditionnant le sérum salé 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 conforter ceux obtenus par spectroscopie IRTF.

Conclusion
générale

Conclusion générale

Au cours de cette étude, le phénomène de migration aux interfaces emballage-sérum salé étudié a été. Les essais de migration ont été effectués dans les conditions réelles de conservation du sérum.

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

L'application de la spectroscopie IRTF qui est une technique très simple et non destructive à l'analyse des échantillons des flacons ayant subi les essais de migration a permis d'identifier le PP comme étant le polymère constitutif de ces flacons. Le suivi de la variation des bandes caractéristiques de ces additifs en fonction du temps de contact entre les flacons et le sérum salé a montré qu'un phénomène de migration de ces additifs a eu lieu.

La SAA a permis de doser dans les flacons ayant subi les essais de migration certains éléments attribués aux additifs qui rentrent dans la formulation de ces flacons qui sont : le Cu, le Mn, le Cr et le Zn. Les résultats apportés par cette technique ont montré que cette formulation ne contient ni du Co, Ni du Se.

Le suivi de la variation des teneurs résiduelles en métaux des flacons conditionnant le sérum salé a mis en évidence la migration des additifs tout au long de la durée de conservation.

Globalement, cette étude a donc confirmé que le phénomène de migration a eu lieu à partir des flacons vers le liquide physiologique.

Comme perspectives à ce travail, on pouvait envisager :

*D'identifier les constituants des flacons par couplage CG/SM.

*De suivre la migration spécifique de ces additifs en fonction du temps.

Références
bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]Plastics in the classroom -France- Présentation des plastiques
http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100226115436-Full_BelgiumFR.pdf.
- [2] CENTRE (PAO), « Emballages alimentaires et sécurité du consommateur ,
CENTRE (PAO) », Septembre (1999) .
- [3] Fiche technique diffusée dans le site de l'**Industries médico-chirurgicales (IMC),
Algérie www.imc.dz**.
- [4] COOLS, "Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments",
Techniques de l'Ingénieur, (10/06/2004).
- [5] H.MARCEL, "Fonction emballage", Technique de l'ingénieur, 2003.
- [6] EuPC (la Confédération européenne de la plasturgie), EuPR (Association européenne
des recycleurs de plastiques), EPRO (Association européenne des organisations du
recyclage et de la valorisation des plastiques), Plastiques, 2009 : faits et chiffres
Analyse de la production, de la demande et de la valorisation des matières plastiques
en Europe en 2008, Octobre 2009.
- [7] [http : //www.planetoscope.com/petrole/989-production-mondiale-de-plastique.html](http://www.planetoscope.com/petrole/989-production-mondiale-de-plastique.html).
- [8] N. Lardjane, "Caractérisation et étude d'impacts de nouvelles formulations à base
de polychlorure de vinyle", thèse de doctorat ENP Alger, 2009.
- [9] A, M.RIQUET, "Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur,
Mars, 1998.
- [10] M. REYNE, "Les plastiques polymères : transformation et application", édition
N°2, DUNOD, Paris 1991.
- [11] R.FARHI, C.MOREL, J.CHERON, "Matières plastiques et adjuvants hygiène et
sécurité INRS , avec la participation du centre d'étude des matières plastiques »
Octobre 2006.
- [12] P.VAN DEWEGHE, "Cours polymères", 2012.
- [13] T.KAZAZIAN, M.HENRY, A.L.LESQUOY, S.BENBOUALI, H.SAPORTA, "Le
cycle de l'emballage",2000.
- [14] G. Natta, P. Pino, P. Corradini and e.al.,"Crystalline high polymers of α -olefins",
J.Am.Chem. Soc.77, 1708-10, 1955.

Références bibliographiques

- [15] P.Svoboda, C.Zeng, H.Wang, L.James-Lee, DL.Tomasko, "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclaynanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 85(7), 1562-1570, 2002.
- [16] G.CHRETIEN, H.HATAT, "Initiation aux plastiques et aux composites", Paris, France, Ed.Lavoisier TEC & Doc, Paris, p174, 1990.
- [17] J-P.ARLIE, "Thermoplastiques de grand tonnage : caractéristiques techniques et économiques",.: Ed.Technip, Paris, 117 p,1987.
- [18] P-B.AURELIE, "Interaction vin/emballage/environnement", Thèse de doctorat en biochimie, chimie et technologie des aliments, Montpellier Sup Agro : Centre internationale d'études supérieures en sciences agronomiques, n°217, 2009.
- [19] M.MOSTO, M.BOUSMINA, "Les polymères dans l'emballage", Cours de chimie de l'ingénieur, Université LAVAL, Québec, Canada, capturé par mémo web <http://www.membres.multimania.fr/pmarcju/polymeres/plastique> 2000.
- [20] O.ZAKI, "Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène", thèse de doctorat, Université de Paris-Est, 2008.
- [21] J.Kissel, J.H.Han & J.A.Meyer, "Handbook of polypropylene and polypropylene composite", Marcel Dekker, New York, pp.15-37,1999.
- [22] M.Esteva, K.Pvelka, "Corrugated polypropylene : properties and its use in conservation", Technology and structure of records Materials, LIS 392.P5 2001.
- [23] T.SNINGER, "Catalyseur de polymérisation", Technique de l'ingénieur, J 1260, PP1-22,1998.
- [24] V.VIRKUNNEN, "Polymerisation of propene with heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst-Active site and corresponding polypropylene structures", PP 1-48, 2005.
- [25] E. P. J. Moore, "Polypropylene Handbook" , Hanser Publishers, New York, 1996.
- [26] F. Strcker, M. Brush, R. Mulhaupt, "Effect of reducible, properties of temperature and rate of Polymer", vol. 38,N°21, p.5347-5353, 1997.
- [27] School of polymers and high performance materials, University of southern university, the Macrogalleria-A cyber land of polymer fun, <http://www.psrc.vsm.edu/macrog>, Mars 2003.
- [28] M.Fantanille, Y.Gnanou, "Structure moléculaire et morphologique des polymères", Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, A 3 042 1999.

Références bibliographiques

- [29] S.Cosien Casus, "Investigation of polypropylene/clay composites", thèse de Master, Université de Crawfield, 2002.
- [30] C. Duval, "Polypropylène", Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3 320 2005.
- [31] G. Edward, M. O'shea, G. Peeters, K.Thomson, A.Postona and R. Rosu, "Creating new recycling options for post-consumer bottle grade HDPE", Cooperative Research Center for Polymers, Report N°CRC-P-TR-032, 2001.
- [32] G.Tetris, "Degradation of polyolefines during various recovery processes", Macromolecular symposia, vol.144, p.471-479,1999.
- [33] A. Colbeaux, "Compatibilisation de mélanges PP/PE par extrusion réactive", thèse de doctorat, Laboratoire des Matériaux Macromoléculaire de l'INSA de Lyon, 2001.
- [34] P.Miller, "Linearity and non linearity of mechanical properties in blends of virgin and recycled HDPE", Journal of Applied Polymer Science, vol 82(14), 3505 – 3512, 2001.
- [35] site internet www.soins.infirmiers.com/solutes_de_perfusion.php.
- [36] C.S.Wilcox J.Clin, "Regulation of renal blood flow by plasma chloride. Invest71, 726-35,1983.
- [37] Shaw AD, Bagshaw SM, Goldstein SL, Scherer LA, Duan M, Schermer CR, Kellum JA. « Major complications, mortality, and resourceutilizationafter open abdominal surgery: 0.9% Saline compared to Plasma-lyte. Ann Surg (in press) »
- [38] G.Bureau&J.L.Multon, « L'emballage des denrées alimentaire de grande consommation », Edition Tech & Doc - Lavoisier, Paris, 1989.
- [39] Norme Internationale ISO 175 – 198, « Plastiques – Détermination de l'action des agents chimiques liquides y compris l'eau » 2005.
- [40] P.Mafaat, « Génie industriel alimentaire », Tome 2, Edition Tec & Doc, Paris, 1992.
- [41] H.ZIMMERMANN, « Degradation and stabilisation of polyesters », Polymer Degradation and Stabilisation, Vol. 79-119, 1984.
- [42] F.PILATI, « Comprehensive polymer science: Step polymerisation », Pergamon Press, Vol. 5, 305-307, Wheaton & Co Ltd, Exeter,1989.
- [43] G.ALLEN, J.C.BEVINGTON, S.L.AGGARWAL, « Comprehensive Polymer Science.The synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers»,PergamonPress, Vol. 7, 253-256 1999.
- [44] L.CARETTE, R.DEFOSSE,Techniques de l'ingénieur, Vol. A3232, 1996.

Références bibliographiques

- [45] A.REYNIER, « Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires », Thèse, Reims, 2000.
- [46] J.Y.MOISAN, « Diffusion des additifs du polyethylene-I, Influence de la nature du diffusant », *European Polymer Journal*, Vol.16, 979-987, 1980.
- [47] H.ZIMMERMAN and N.T.KIM, « Investigation on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate) », *Polymer Engineering Science*, Vol. 20, 680-683, 1980.
- [48] KIM H., GILBERT S.G., « Determination of potential migrants from commercial PET », *Frontiers of flavors, Proceedings of the 5th International Flavor Conference*, Porto Karras, Chalkidiki, Greece, Elsevier Science Publishers B.V.4, Amsterdam, 259 1987.
- [49] F.L.BAYER, « The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics », *Food Additives and Contaminants*, Vol.14, 661-670, 1997.
- [50] FEIGENBAUM, LAOUBI, VERGNAUD, « Kinetics of diffusion of a pollutant from a recycled polymer through a fonctionnal barrier: recycling plastics for food packaging », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.66, 597-607, 1997.
- [51] S.LAOUBI and J.M.VERGNAUD, « Process of contaminant transfer through a food package made of a recycled film and a functional barrier », *Packaging Technology and Science*, Vol.8, 97-110, 1995.
- [52] R.FRANZ, M.HUBER and O.PIRINGER, « Presentation and experimental verification of a physico-mathematical model describing the migration across functional barrier layers into foodstuffs », *Food Additives and Contaminants*, Vol.14, 627-640, 1997.
- [53] R.FRANZ, M.HUBER, O.PIRINGER, DAMANT, R.JICKELLS, L.CASTLE, « Study of functional barrier properties of multilayer recycled PET bottles for soft drinks », *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, Vol.44, 892-897, 1996.
- [54] C.E.ROGERS, « Solubility and diffusivity », *Physics and chemistry of the organic solid state*, Vol.2, Interscience Publishers, New York, 509-635, 1965.
- [55] T.NAYLOR, « Polymer properties: Permeation properties », *Comprehensive Polymer Science*, Eds Pergamon, Vol.2, 643-667, Wheaton & Co Ltd, Exeter, 1989.
- [56] J.CRANK, « The mathematics of diffusion », Clarendon Press, 2nd Edition, Oxford, 1975.
- [57] J.M.VERGNAUD, « Liquid transport processes in polymeric materials. modeling and industrial applications », Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey, USA. 1991.

Références bibliographiques

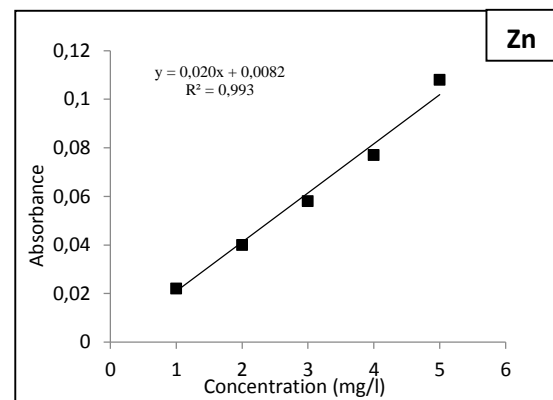
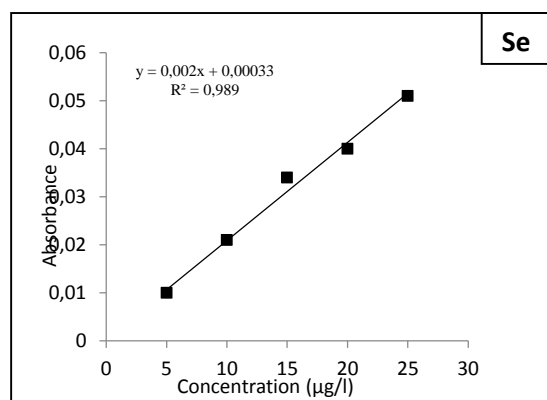
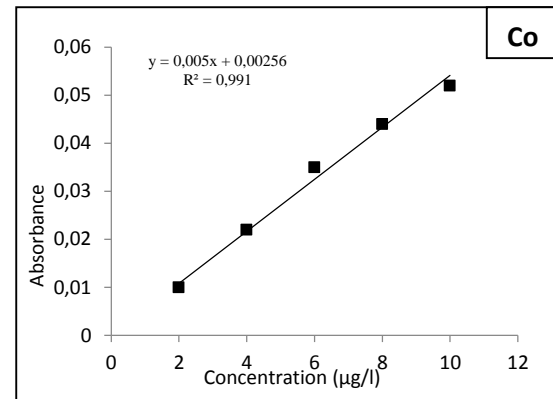
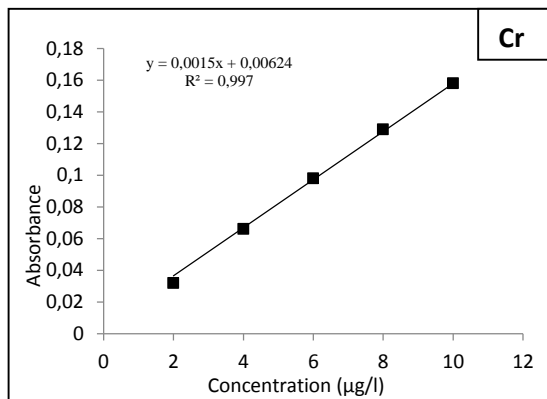
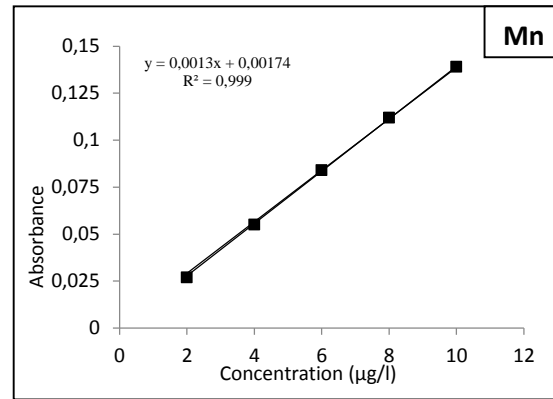
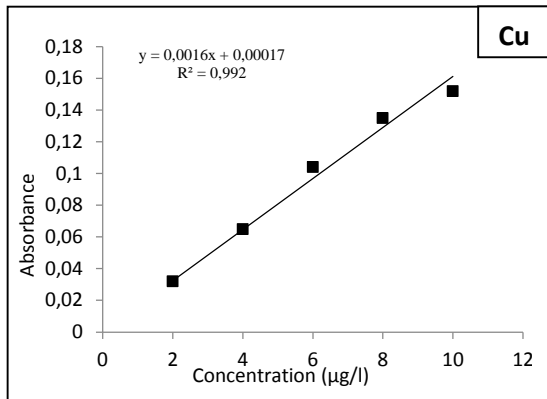
- [58] N.T.CROSBY, « Aspects of analysis and migration of contaminants », Applied Science Publishers LTD, LONDON, 108-149 2000.
- [59] A.L.PEROU, « Etude des transferts de matière et de chaleur dans des matériaux polymériques », Thèse Saint-Etienne, 1997.
- [60] I.D.ROSCA, J.M.VERGNAUD, « Transfer of contaminant into solid from a bottle made of bilayer polymers with a recycled and a virgin layer - effect of the thicknesses of these polymer layers », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66, 1291-1301, 1997.
- [61] A.REYNIER, « Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires », Thèse, Reims, 2000.
- [62] H.L.FRISCH, C.E.ROGERS, « Transport in polymers », Journal of Polymer Science: part C, Vol.12, 297-315, 1966.
- [63] A.R.BERENS, H.B.HOPFENBERG, « Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, Polystyrene and PMMA », Journal of Membrane Science, Vol.10, 283-303, 1982.
- [64] W.J.KOROS et D.R.PAUL, figure présentée au « Symposium on Synthetic Membranes », Midland, 1984.
- [65] A.T.DIBENEDETTO, D.R.PAUL, « An interpretation of gaseous diffusion through polymers using fluctuation theory », Journal of Polymer Science : Part A, Vol.2, 1001-1015, 1964.
- [66] O.PIRINGER, « Synoptic of migration models », Plastics for Packaging Food Conference, Prague 17-18, Juin 1997.
- [67] H.FUJITA, Advanced Polymer Science, Vol.3, 1961.
- [68] J.S.VRENTAS, J.L.DUDA, « Diffusion in polymer-solvent systems. Reexamination of the free-volume theory », Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol.15, 403-416, 1977.
- [69] J.S.VRENTAS, J.L.DUDA, « Diffusion in polymer-solvent systems. Reexamination of the free-volume theory », Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition, Vol. 15, 417-439, 1977.
- [70] P.MOLYNEUX, « 'Transition-site' model for the permeation of gases and vapors through compact films of polymers », Journal of Applied Polymer Science, Vol.79, 981-1024, 2001.
- [71] J.L.Gardette, "Caractérisation des polymères par spectrométrie optique", Techniques de l'ingénieur, traité « plastiques et composites », AM3271-6 2005.
- [72] D.Claudine, « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation », Ecole des Mines de Saint-Etienne, capture par mémo Web à partir de : <http://www.hiq.linde-gaz.fr>, 2006.

Références bibliographiques

- [73] A.Lagha, « Introduction à la théorie de l'émission et de l'absorption atomique », Office des Publications Universitaires, 03, 1998.
- [74] Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation : spectrométrie d'absorption atomique, Support de cours école des mines de saint Etienne.
- [75] J.Vandegans, A-M.Kersabie, M.Hoening,"Spectroscopie d'absorption atomique", Technique de l'ingénieur, (PE 2825, PP 1-48 1997).
- [76] D.Caudine, "Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation", capturé par mémo Web à partir de <http://www.hiq.linde-gaz.fr>.
- [77] Analytical methods for atomic absorption spectrometry, Perkin Elemer instruments, 2000.
- [78] H.J.Vandenburg, A.Cliffort, «Analytical extraction of additives frompolymer »,Analyst , page 122, (1997).
- [79] J.L GARDETTE «caractérisation des polymères par spectrométrie optique» technique d'ingénieur p2645 1996.
- [14'] S.Krimm « Infraredspectra of high polymers » page 135.1960.
- [81] P.Galez Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 — Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrométrie Infrarouge ,page 37 , 2011.

Annexes

ANNEXE A : Courbes d'étalonnage des éléments analysés



ANNEXE B : Définition et calcul de la limite de détection du cobalt et du sélénium.

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 ou le seuil de détection est estimée à partir des valeurs lues du blanc.

Procédure

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

Calculer l'écart type S_{blanc} [a] :

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

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 B : Calcul des limites de détection de Co et de Se

Élément	[Co] µg/l	[Se] µg/l
1 ^{ere} lecture du banc	- 0,409	- 0,225
2 ^{eme} lecture du banc	- 0,390	- 0,256
3 ^{eme} lecture du banc	- 0,535	- 0,231
4 ^{eme} lecture du banc	- 0,680	- 0,227
5 ^{eme} lecture du banc	- 0,263	- 0,235
6 ^{eme} lecture du banc	- 0,356	- 0,254
Moyenne	- 0,490	- 0,281
S_{blanc}	0,286	0,173
<i>L.D</i>	<i>0,86</i>	<i>0,52</i>

[a] J.Bouyer, « Méthodes statistiques », Edition INSERM, PP 16-30, (1996).

