

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'environnement

Laboratoire des sciences et techniques de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études

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

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

Présenté par :

➤ RAHMANI Aicha

Sous la direction Mme. N.BELHANACHE Enseignante a l'école nationale polytechnique
d'Alger présentée et soutenue publiquement le (13/06/2016)

Composition du Jury :

Président : Pr A.CHERGUI	MCA, ENP
Examineurs: Mr H.BALOUL	MAA, UMBB
Mme B.BOUBEKEUR	MCA, UMBB
Promoteurs : Mme N.BELHANACHE	Pr, ENP
Mlle D.IKERMOUD	Doctorante à l'ENP
Invités : Mr H.BENAISSA	Ingénieur au laboratoire de la Police Scientifique
Mr M.FERKIWI	Directeur du contrôle de qualité a IMC

ENP 2016

ملخص:

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

دراسة النزوح النوعي لمكونات هذه الحاويات, 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 كلورير للفينيل " هي اللدينة المستعملة في صنع هذه الحاويات.

النتائج المحصل عليها من خلال التحليل الطيفي الذري أثبتت أن هناك أربع معادن ثقيلة وهي: النحاس, الكروم, المغنيزيوم و الزنك وأن هناك نزوح نوعي لهذه المعادن.

كلمات مفتاحية: أكياس المصل, الهجرة, المعادن الثقيلة, البولي كلورير للفينيل, التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء, التحليل الطيفي الذري

ABSTRAC

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

To study any possible migration of additives, the tests were carried out in real conditions of storage by respecting the temperatures and the time of conservation. 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 serum bags polymer which is the polyvinyl chloride (PVC).

The results showed the migration of the serum bags additives in the serum.

This migration depends on temperature and time of contact.

Key words: serum bag, migration, PVC, FTIR.

RESUME :

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

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 poches ainsi conditionnés ont été prélevés au bout de différentes durées de contact et analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

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

Les résultats ont mis en évidence la migration des additifs présents dans la poche.

Cette migration dépend de la température et de la durée de contact.

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

Dédicaces

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

A mon très chère papa MOHAMED et ma précieuse maman FATIHA, que j'aime tant pour leur encouragement et leur grand soutien, que dieu vous protège et vous prête longue vie.

A ma sœur AMEL et ses enfants MOHAMED et YAHIA.

A ma sœur NADIA.

A ma sœur Amina et sa petite fille NADA.

A ma sœur CHERIFA et ses enfants SERINE et YASSER.

A mon petit frère ABDENOUR.

A ma chère tante SOUAD et ses enfants.

A tous mes amis.

A toute personne ayant contribué de près ou de loin à ce travail.



Remerciements

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

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

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

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

Je remercie madame B. BOUBEKEUR, MAA à Université de Boumerdès, d'avoir accepté d'être membre de jury.

Je remercie monsieur H. BENAÏSSA, responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) au laboratoire de chimie de la

police scientifique, d'avoir accepté de participer au jury en tant qu'invité, ainsi que pour l'aide qu'il m'a fourni pour la réalisation de l'analyse par spectroscopie IRTF.

Je remercie monsieur **M.FERKIWI**, Directeur du contrôle de la qualité ainsi que madame **F.HIRECHE**, Directrice adjointe du contrôle qualité de la société des Industries médico-chirurgicales, d'avoir accepté de participer au jury en tant qu'invité, ainsi que pour l'aide qu'il m'a fourni pour compléter ce présent travail.

Résumé	
Dédicace	
Remerciement	
Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION GENERALE.....	13
Chapitre 1 : Emballage et plastique	
1.2 Matières plastiques.....	17
1.3 Classes de matières plastiques.....	17
1.3.1 Les thermoplastiques.....	17
1.3.2 Les thermodurcissables	17
1.3.3 Les élastomères.....	18
1.4 Marché des matières plastiques	18
1.5 Production mondiale des matières plastiques.....	19
1.6 Emballage, définition et rôle	19
1.7 Concurrence entre les matériaux d'emballage.....	20
1.8 Matière plastique dans le domaine de l'emballage.....	20
1.9 Caractéristiques des matières plastiques	22
1.9.1 Les avantages	22
1.9.2 Les inconvénients	22
1.10 Emballage et l'environnement	23
Chapitre 2 : Le polychlorure de vinyle et le sérum salé	
2.1 Introduction	26
2.2 Historique	26
2.3 Définition	26
2.4 production du pvc	27
2.4.1 Processus de production :.....	27
2.4.2 Techniques de polymérisation du CVM.....	28
2.5 Additifs de transformation :.....	29
2.5.1 Les stabilisants.....	30
2.5.2 Les plastifiants	31
2.5.3 Les lubrifiants	31
2.5.4 Les charges	32
2.5.5 Les pigments et les colorants	32
2.5.6 Les ignifugeants.....	32
2.6 Propriétés du pvc.....	33
2.6.1 Propriétés physiques et mécaniques.....	33
2.6.2 Propriétés chimiques	33
2.6.3 Propriétés électriques.....	33
2.6.4 Propriétés thermiques.....	33

Table des matières

2.6.5 Propriétés dimensionnelles.....	34
2.7 Domaines d'application du PVC	34
2.7.1 Santé - Biens de Consommation.....	34
2.7.2 Bâtiment.....	34
2.7.3 Emballages.....	34
2.7.4 Electricité et électronique.....	35
2.8 Effets sur la santé et l'environnement	35
2.9 Le sérum salé.....	35
2.9.1 Définition	36
2.9.2 Usage :.....	36

Chapitre 3 : Les interactions contenant/contenu

3.1 Introduction	39
3.2 La sorption	39
3.3 La perméabilité.....	40
3.4 La migration.....	41
3.4.1 La migration globale.....	41
3.4.2 La migration spécifique :.....	41
3.5 Facteurs influençant la migration.....	42
3.5.1 Conditions de contact et de conservation	42
3.5.2 Nature du contenu	42
3.5.3 Nature du contenant	42
3.6 Les migrants potentiels.....	43
3.7 Limites de migration	43
3.7.1 Limite de migration globale (LMG)	43
3.7.2 Limite de migration spécifique (LMS)	44
3.7.3 La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM)	44
3.7.4 La concentration maximale par unité d'emballage (QMA).....	44
3.8 Principe d'inertie et de migration.....	45
3.9 Surveillance et contrôle.....	46
3.10 Lois régissant le phénomène de migration.....	46

Chapitre 4 : Les méthodes d'analyses

4.1 Introduction	49
4.2 Spectroscopie infrarouge.....	49
4.3 Spectromètres a transformée de fourrier.....	50
4.3.1 Fonctionnement du spectromètre FT-IR.....	50
4.3.2 L'interféromètre	51
4.3.3 Génération du spectre FT-IR	53
4.3.4 Avantages de la spectroscopie FT-IR	53
4.3.5 Réflexion totale atténuée (ATR)	53
4.4 Spectrométrie d'absorption atomique.....	55

Table des matières

4.4.1 Principe.....	56
4.4.2 Instrumentation de base	57

Chapitre 5 : Matériel et produits utilisés

5.1 Description des poches	63
5.2 Essais de migration.....	63
5.2.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	63
5.2.2 La spectrométrie d'absorption atomique	64

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

6.1 Introduction	67
6.2 Identification du polymère et des additifs utilisés	67
6.3 Etude du phénomène de migration a partir des poches contenant le sérum sale a 0.9%.....	69
6.4 Conclusion.....	73

Chapitre 7: Etude des interactions basée sur la SAA

7.1 Introduction	75
7.2 Détermination de la teneur résiduelle en métaux dans les flacons conditionnant le sérum sale	75
7.3 Conclusion	77

CONCLUSION GENERALE.....	79
---------------------------------	-----------

Références bibliographiques	80
-----------------------------------	----

Annexes.....	86
--------------	----

Tableau 1.1 : La matière plastique et leurs applications	21
Tableau 3.1 : Limites de migration de quelques substances toxiques	45
Tableau 5.1 : Type de solutions stocks et la gamme de concentrations préparées.....	65
Tableau 6.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul	68
Tableau 6.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques des bandes dues aux additifs	68
Tableau 6.3 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact du sérum salé en fonction du temps.....	71
Tableau 7.1 : Teneurs résiduelles en métaux dans les flacons conditionnant le sérum salé en fonction du temps de contact.....	75

Figure 1.1 : Consommation des différentes matières plastiques dans les principaux secteurs d'utilisation.....	18
Figure 1.2 : La production mondiale des matières plastiques.....	19
Figure 2.1 : Schéma du processus de production du PVC.....	27
Figure 2.2 : Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM).....	28
Figure 3.1 : Schéma des différentes interactions possibles entre l’emballage, son contenu et le milieu extérieur	39
Figure 3.2 : Principales interactions contenu/contenant	40
Figure 3.3 : Migration spécifique et migration globale	41
Figure 3.4 : Interaction simulateur / polymère.....	46
Figure 4.1 : Domaines de l’IR dans le spectre électromagnétique	49
Figure 4.2 : Schéma de principe d’un spectromètre FT-IR	51
Figure 4.3 : L’interféromètre de Michelson et le chemin optique dans le spectromètre FTIR.....	52
Figure 4.4 : Principe de la réflexion totale atténuée (A.T.R).....	54
Figure 4.5 : Cristal multi-réflexions	55
Figure 4.6 : Absorption d'un photon par l'électron de la couche externe d'un atome	56
Figure 4.6 : La lampe à cathode creuse	57
Figure 4.6 : La flamme – atomisation	58
Figure 6.1 : Identification du polymère et des additifs utilisés	67
Figure 6.2 : Spectres infrarouges globaux des flacons contenant le sérum salé	70
Figure 6.3 : Variation des rapports d’absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact du sérum salé en fonction du temps	72
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.....	75

Liste des abréviations

CVM : Chlorure de vinyle monomère.

DEHP : di (2-ethylhexyl) phtalate.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

PVC : Polyvinyl chloride.

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique.

PEBD : Polyéthylène basse densité.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PP : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

PET : Polyéthylène téréphtalate.

NaCl : Clorure de sodium.

PPI : Pour préparation des injectables.

QS : Quantité suffisante.

***INTRODUCTION
GENERALE***

Depuis les années 50 et la découverte des plastiques, le monde de l'industrie des polymères n'a cessé de prendre de l'ampleur vu que les plastiques ont pris une place importante dans notre quotidien et ont quasiment remplacé presque toutes les matières premières qui étaient chères et difficiles à exploiter. Ses domaines d'utilisations sont très variés, mais le secteur de l'emballage reste néanmoins le plus dominant avec plus de 35 % du marché mondiale, vu leur coût peu élevé, leur légèreté et le fait qu'ils sont résistants au choc et faciles à mettre en œuvre [1].

Les plastiques occupent une part importante dans le conditionnement des produits médicaux, vu les propriétés que ces derniers présentent et les avantages qu'ils offrent comme une diminution du poids qui permet un meilleur transport, une bonne résistance au choc, une isolation thermique remarquable et surtout une grande possibilité de déformation et de couleur qui fait de lui un emballage de choix. Leur rôle le plus important, est de protéger le contenu en question en formant une barrière contre l'environnement extérieur.

Cependant, les emballages médicaux en plastiques suscitent la méfiance de tous et leur utilisation ne cesse d'être remise en cause. Ils contiennent en effet des additifs et autres adjuvants susceptibles de migrer vers les produits médicaux emballés. En plus de la migration, d'autres phénomènes d'interaction peuvent se produire et peuvent tantôt altérer les propriétés organoleptiques des produits pharmaceutiques, tantôt influencer sur l'inertie de l'emballage. Ainsi, le risque de contamination est omniprésent, en particulier lorsque nous consommons des produits dont on ne connaît ni la provenance, ni les conditions d'entreposage depuis leur fabrication [2].

Le PVC est la troisième matière plastique la plus utilisée au monde. Il est fabriqué à partir de sel et de dérivés de pétrole, à hauteur de 43 %. Ces dérivés sont des résidus issus de la transformation du pétrole brut en carburant. L'ensemble des matières plastiques utilisées dans le monde ne représente que 4 % de la consommation mondiale de pétrole dont 0.6 % pour le PVC.

Suivant les additifs et les traitements qu'on lui applique, le PVC peut être rigide ou souple, opaque ou transparent, mat ou irisé, anti-dérapant ou lisse. Sa palette de couleurs et de reliefs est infinie. Résistant à l'eau, au feu et aux UV, il ne casse pas, est d'un entretien facile et a une grande longévité. Matériau inerte, donc sans danger pour la santé, il embellit notre vie quotidienne : il est utilisé pour les 2/3 dans le bâtiment – fenêtres, revêtements de sols, canalisations, revêtements muraux, plafonds tendus, membranes d'étanchéité synthétiques [3].

Le problème majeur du PVC est sa dégradation sous l'action de certains paramètres physico-chimiques et la migration de ses additifs comme les plastifiants, les lubrifiantsqui causent des problèmes de santé chez les enfants et les adultes.

Notre travail s'inscrit dans l'optique d'identifier les différents constituants rentrant dans la formulation des poches à sérum et de mettre en évidence les interactions susceptibles d'avoir lieu entre ces dernières et le sérum salé isotonique stocké dans celles-ci. Ces poches sont fabriquées par La société des Industries Médico-Chirurgicales, zone industrielle voie A, B.P 26, Rouiba. Alger, Algérie [4].

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de la formulation du PVC à l'aide des techniques d'analyse suivantes: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Le présent travail est constitué de sept chapitres :

Les quatre premiers chapitres comportent des rappels bibliographiques sur le PVC, les emballages en plastique, l'interaction contenant/contenu et les méthodes d'analyse, le cinquième chapitre traite la méthodologie expérimentale et les deux derniers chapitres regroupent l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation. Enfin, une conclusion générale est donnée.

SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1
EMBALLAGE ET PLASTIQUE

INTRODUCTION :

Les plastiques sont nés en 1868 avec l'invention du celluloid. Malgré les quelques découvertes importantes comme la bakélite, ils sont restés une soixantaine d'années sans qu'il y ait un grand intérêt à leur égard jusqu'à ce que les chercheurs disposent de bases physico-chimiques suffisantes pour se lancer dans toutes les voies possibles de la polymérisation. Maintenant, rigides ou souples, transparents ou opaques, prenant les formes les plus complexes, isolants, résistants aux intempéries, ils ont envahi tous les secteurs [5].

MATIERES PLASTIQUES :

Dans un sens général, on dit qu'une matière est plastique lorsqu'elle peut se déformer sous l'action d'une force sans perdre sa cohésion. Dans le langage usuel, le terme plastique désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulée ou qui a été moulée. La matière de base est en général un mélange de macromolécules caractérisées par un très grand nombre de répétitions du même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Ce dernier diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du polymère qui résulte le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polymérisation ou de polycondensation [5,6].

CLASSES DE MATIERES PLASTIQUES :

Selon le mode de polymérisation, la structure des polymères peut prendre plusieurs formes. La polymérisation par addition entraîne la formation de macromolécules linéaires, qui peuvent se ramifier alors que la polycondensation engendre en général un réseau tridimensionnel.

Le comportement des matières plastiques dépend en grande partie du type de structure et de son degré de réticulation. Ainsi on distingue trois grandes classes [7,8]:

Les thermoplastiques : Ce sont des composés constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de molécules linéaires.

Les thermodurcissables : Ce sont des composés macromoléculaires s'étendant dans les trois directions de l'espace. Ils sont d'autant plus rigides que les réseaux

tridimensionnels qui les constituent sont plus denses. Les thermodurcissables se transforment chimiquement de façon irréversible en un objet fini, infusible et insoluble.

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

MARCHÉ DES MATIERES PLASTIQUES :

Les objets en matières plastiques peuplent notre vie quotidienne, qu'il s'agisse du matériel médical, des châssis des fenêtres dans le bâtiment, des éléments de carrosserie dans l'automobile, des moyens de transport...etc. Partout, l'utilisation des matières plastiques apporte des solutions de fabrication simples de réalisation, fiables et esthétiques, de prix de revient compétitifs, autant d'atouts qui concurrencent les autres matériaux tels que les métaux et le bois [9].

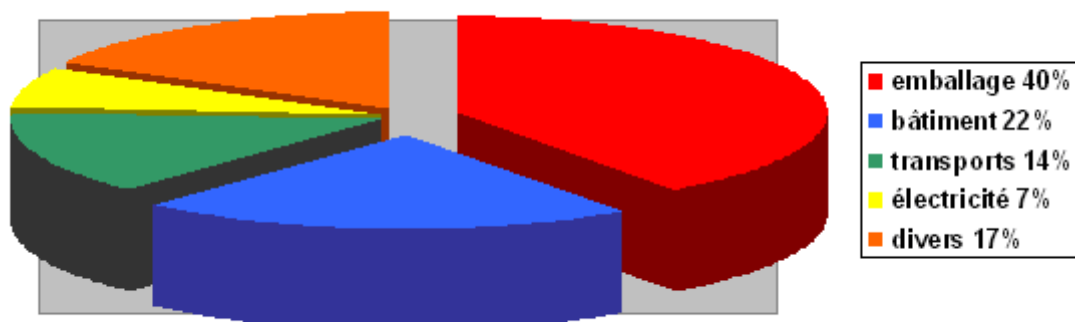


Figure 1.1 : Consommation des différentes matières plastiques dans les principaux secteurs d'utilisation [10].

PRODUCTION MONDIALE DES MATIERES PLASTIQUES :

A partir de 1970 la production mondiale des matières plastiques a connu une croissance très importante, supérieure à 300 %, pour atteindre un volume de 200 millions de tonnes en 2002 et 270 en 2010 [11].

Million de tonnes

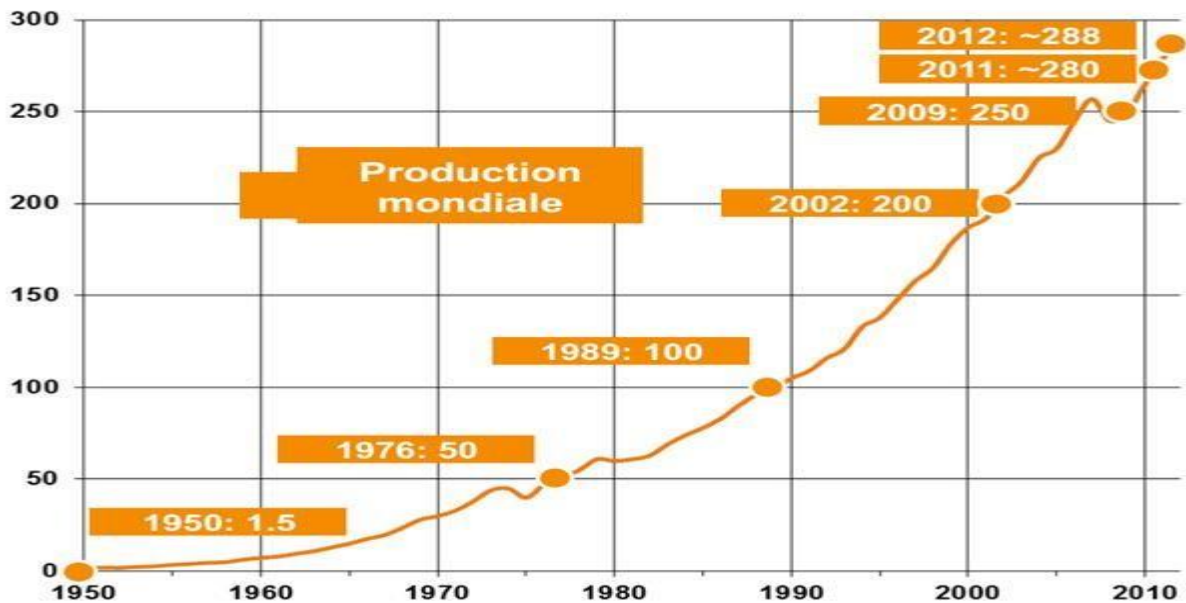


Figure 1.2 : La production mondiale des matières plastiques [11]

EMBALLAGE, DEFINITION ET ROLE :

Dans la réglementation algérienne, l'emballage est défini comme étant tout contenant constitué de matériaux de toute nature, destiné à conditionner, conserver, protéger, présenter et permettre la manutention, le stockage et le transport de tout produit de consommation et assurer l'information du consommateur [12].

La conception d'un emballage doit satisfaire à une particularité de fonctions [13] :

- Un conditionnement garantissant la conservation et le bon état du produit contenu.
- Une adaptation aux machines de conditionnement.
- Un Poids et un volume optimisés.
- La possibilité de marquage (mode d'emploi, impression, code barre).
- La conformité à la législation.
- La satisfaction des impératifs écologiques (recyclage ou élimination non polluante).
- Le prix de revient admissible.

CONCURRENCE ENTRE LES MATERIAUX D'EMBALLAGE:

Une concurrence et une complémentarité existent en permanence entre les matériaux d'emballage [13] :

- Le bois exigeant une main d'œuvre importante a perdu une partie du marché de la caisserie au profit de la caisse en carton et en plastique.
- Le carton plus léger, s'imprime plus facilement et offre des possibilités de stockage à plat, cependant les plastiques l'ont évincé pour les petits contenants.
- Le verre, bien qu'il soit inerte chimiquement, totalement imperméable, longtemps convoité mais lourd et fragile, se trouve concurrencé par le flaconnage et bouteille plastique.
- Dans le domaine de la conserverie alimentaire, le fer-blanc assez résistant, étanche, est concurrencé par l'aluminium qui est inoxydable et emboutissable mais son prix élevé en limite le développement à certaines boîtes, tubes et complexes.
- Le jute est aéré et résistant, mais son impression est difficile et les fluctuations de son prix sont importantes, d'où sa régression sur le marché au profit des plastiques qui ont de plus l'avantage d'imputrescibilité.

Ainsi, les matériaux plastiques complètent ou concurrencent les matériaux classiques.

MATIERES PLASTIQUES UTILISEES DANS LE DOMAINE DE L'EMBALLAGE:

Au cours des cinquante dernières années, l'emballage des produits de consommation a connu un développement lié à de profondes mutations tant technologiques que socio-économiques. Ses principales fonctions sont :

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

- Répondre aux attentes et aux exigences en termes d’ergonomie, d’usage et d’information des consommateurs.

L’activité de l’emballage représente environ le quart de la consommation des matières plastiques en volume [14,15]. Parmi la multitude de matières plastiques commercialisées, une douzaine seulement est utilisée pour les besoins du conditionnement dont quelques exemples sont donnés dans le tableau 1.1:

Tableau 1.1 : Les matières plastiques et leurs applications [16].

MATERIAUX	PROPRIETES	QUELQUES APPLICATIONS
PEBD (Polyéthylène basse densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Souplesse - Moulabilité - Déchirabilité - Transparence - Très bonne étirabilité 	Films- Sacs - Sachets - Boîtages - Tubes - Flacons - Embouts - Barquettes - Bouchons - Joints de bouchons.
PEHD (Polyéthylène haute densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Moulabilité - Rigidité pour essais mécaniques - Résistance aux chocs - Tenue au stress-cracking - Apte à la congélation (-40°C) - Opacité 	Bouteilles - Flacons - Tubes - Bidons - Fûts et conteneurs - Caisses et casiers réutilisables - Films pour routage - Bouchons
PP (Polypropylène)	<ul style="list-style-type: none"> -Rigidité - Résistance à la stérilisation et au froid -Transparence de contact - Faible densité - Tenue au stress-cracking - Résistance à la pliure - Résistance aux chocs - Inertie 	Barquettes - Caisses et casiers réutilisables - Alvéoles- Films et sachets transparents - Tubes - Bouchons - Pots – Seaux Flacons- Emballages réutilisables.
PVC (Polychlorure de vinyle)	<ul style="list-style-type: none"> -Transparence - Inertie - Bonne étirabilité - Machinabilité - Excellente mémoire - Tenue au stress-cracking 	Bouteilles - Flacons - Barquettes - Boîtes alimentaires - Feuilles pour thermoformage - Films alimentaires - Films pour le domaine médical.
PS (Polystyrène)	<ul style="list-style-type: none"> -Transparence - Brillance - Rigidité - Opacité - Résistance aux chocs 	Feuilles pour thermoformage - pots pour produits laitiers - gobelets - Bouchons - Boîtiers cosmétiques - Boîtes à œufs - Barquettes.

PET (Polyéthylène téréphtalate)	<ul style="list-style-type: none"> -Transparence - Compatibilité aux parfums - Brillance - Résistance aux chocs - Tenue pression interne - Tenue au stress cracking 	Boîtes alimentaires - Bouteilles - Flacons - Pots - Films - Barquettes - Couvercles -
--	---	---

CARACTERISTIQUES DES MATIERES PLASTIQUES :

Les avantages :

Aussi bien l'utilisateur industriel que l'utilisateur connaissent les avantages réels des plastiques. Aujourd'hui, leur utilité est difficilement contestable malgré les efforts à fournir du point de vue écologique [17]. De la série d'atouts que présentent les plastiques, nous citerons :

- La rigidité et la légèreté;
- La tenue au choc et à la déchirure et l'amortissement sous formes alvéolaires;
- L'allongement;
- La transparence;
- L'aspect agréable grâce à la variété de formes, des couleurs et de toucher possible;
- L'absence de traitement de surface;
- L'asepticité vu que la transformation s'opère à plus de 100 °C;
- Le comportement vis-à-vis des agents chimiques qui est généralement satisfaisant;
- Le prix réduit de logistique qui favorise une grande productivité.

Les inconvénients :

Les plastiques ont aussi certains défauts inhérents à leur constitution qui sont résumés ci-dessous [17] :

- Inflammabilité : les polymères apportent à la combustion le carburant et le combustible;
- Tenue thermique : aux fortes températures, certains plastiques peuvent se dégrader, comme il peut apparaître des cassures à basse température;
- Stabilité dimensionnelle : sous l'effet possible de la chaleur, l'absorption d'eau ou de contrainte de stockage, certains polymères peuvent fluer ou gonfler provoquant ainsi des déformations d'aspect visible;

- Electricité statique : après frottement, les poussières peuvent s'accumuler sur les plastiques favorisant ainsi un développement microbien;
- Vulnérabilité aux rayures;
- Vieillessement : dégradation dans le temps dues à des contraintes mécaniques et atmosphériques dont les mécanismes ne sont pas connus.

EMBALLAGE ET L'ENVIRONNEMENT :

L'emballage présente, d'un point de vue environnemental, deux contraintes majeures:

- Tout d'abord, il est produit à partir de ressources terrestres (matières premières et énergies) qui, pour la plupart ne sont pas renouvelables ou le sont de plus en plus difficilement, alors que l'explosion démographique mondiale et le développement des niveaux de vie entraînent une demande de plus en plus importante d'emballage;
- L'emballage, après utilisation, encombre la nature. S'il n'était pas traité, il pourrait à terme nuire définitivement par son volume et par d'éventuelles pollutions qu'il pourrait lui-même générer.

C'est afin de réduire ces inconvénients sur l'environnement que des législations ont été mises en place. Si elles sont spécifiques à chaque pays, elles expriment cependant trois priorités [18]:

- Réduire à la source les emballages en nombre et en poids tout en conservant les minima techniques requis pour leurs utilisations;
- Réutiliser les emballages, si cela est possible, en tenant compte des critères d'hygiène, sécurité, aspect pratique, usage et économie;
- valoriser les emballages, après utilisation, en récupérant tout ou une partie des matières utilisées (recyclage) ou de l'énergie consommée (incinération propre avec récupération de calories).

Ainsi en France, un marquage spécifique, dit Point vert, permet d'identifier les produits, destinés aux ménages, dont les metteurs sur le marché (fabricants ou importateurs) sont en conformité avec la réglementation. La révision de la directive 941621CE sur les déchets donne le ton : 22,5 % des «packagings» en plastique devront être recyclés d'ici à 2048, contre 15% aujourd'hui.

Une opportunité pour l'emballage biodégradable qui devrait prendre son essor. A une condition : l'amélioration des propriétés des bioplastiques, souvent moindres que celles des polymères classiques comme le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène (PP) ou le polyéthylène (PE), la différence se creuse encore avec les systèmes multicouches [19].

CHAPITRE 2
LE POLYCHLORURE DE
VINYLE
ET LE SERUM SALE

INTRODUCTION :

Le chlorure de polyvinyle (PVC) est un plastique polyvalent de grande consommation utilisé pour la fabrication de pièces rigides comme les canalisations et les revêtements de vinyle ou des pièces souples comme les tuyaux d'arrosage, les jouets, le simili-cuir et même l'encre plastisol pour impression textile.

Les additifs transforment les propriétés du PVC pour ses différentes utilisations. Les plastifiants comme les phtalates rendent le PVC souple, flexible et élastique. Des stabilisateurs à base de plomb ainsi que des composés organostanniques évitent la dégradation du PVC à la chaleur, à la lumière et apportent une meilleure résistance chimique et mécanique.

Ces additifs peuvent représenter jusqu'à 50 % de la masse des objets et peuvent facilement migrer de leur surface et se diffuser dans l'environnement [20].

HISTORIQUE :

Le polychlorure de vinyle a été découvert par accident au moins en deux occasions au cours du XIX^{ème} siècle, d'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugen Baumann. Dans les deux cas, le polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après exposition à la lumière solaire [19].

Au début du XX^{ème} siècle, les chimistes russes Ivan Ostromislensky et Fritz Klatte ont tous les deux tenté d'utiliser le PVC dans des produits commerciaux, mais leurs efforts ne furent pas couronnés de succès à cause des difficultés de transformation du polymère. En 1926, Waldo Semon, en collaboration avec la société B.F. Goodrich a développé une méthode de plastification du PVC en le mélangeant avec des additifs. Ceci a permis de rendre le matériau plus flexible et plus facile à fabriquer [21].

DEFINITION :

Le polychlorure de vinyle, dont le symbole international PVC découle de l'appellation anglaise « polyvinyl chloride », est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène provenant du pétrole (43%) tandis que le chlore est originaire du sel de chlorure de sodium (57%).

La production industrielle du PVC remonte au début des années 1930. C'est un polymère qui occupe une place importante dans l'industrie des matières plastiques. Ses

propriétés mécaniques, physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages [22,23].

Le PVC de formule $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$, est obtenu par polymérisation radicalaire (réaction en chaîne) du chlorure de vinyle monomère (CVM) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ [37]. Une molécule de PVC contient 750 à 1500 monomères. Lors de sa production, des additifs lui sont ajoutés dans le but d'améliorer certaines de ses propriétés.

PRODUCTION DU PVC :

2.4.1 Processus de production :

Le processus de production comprend six étapes [24] :

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

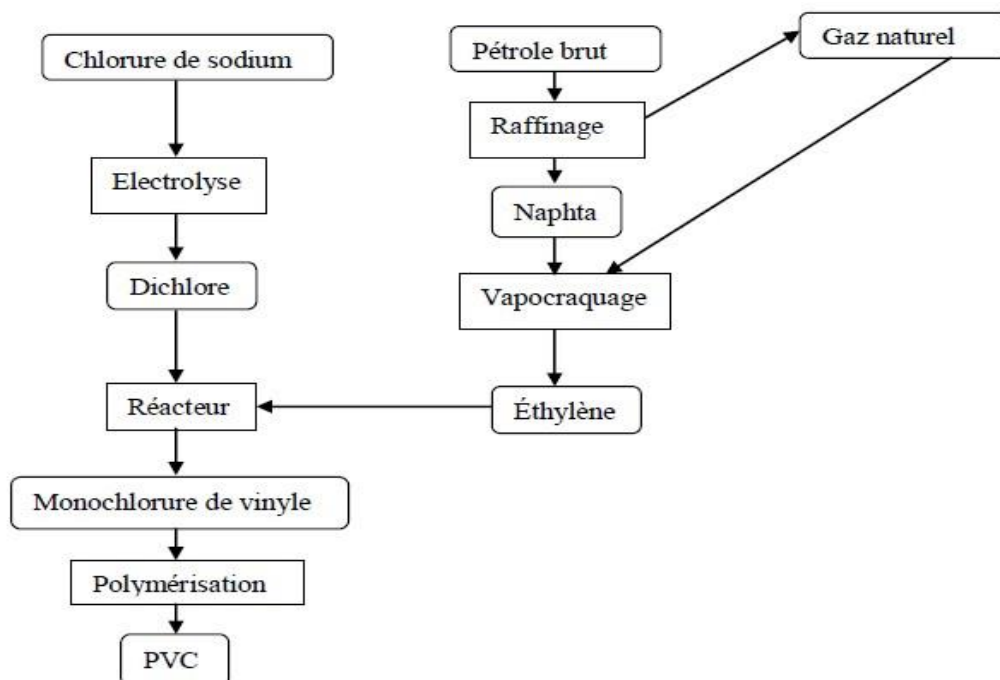


Figure 2.1 : Schéma du processus de production du PVC [25].

Techniques de polymérisation du CVM:

La réaction entre le chlore et l'éthylène permet d'obtenir le monomère chlorure de vinyle qui, par polymérisation donne le polymère PVC. La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur.

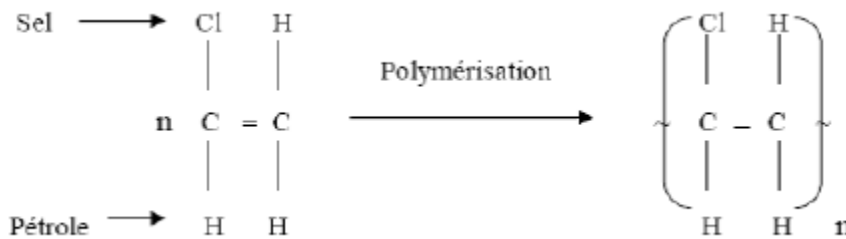


Figure 2.2 : Schéma de polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM).

La polymérisation du CVM peut être réalisée selon les trois procédés suivants représentant respectivement 80, 10 et 10% de la production mondiale [26] :

- Procédé en émulsion.
- Procédé en masse.
- Procédé en suspension.

Procédé en émulsion :

Le monomère est polymérisé au sein d'un milieu aqueux où il est maintenu en émulsion à l'aide d'un agent tensioactif. La réaction s'effectue en présence d'initiateurs solubles dans l'eau. Après séchage, on obtient des grains de PVC de 15 à 200 µm de diamètre. L'opération de séchage se fait par atomisation [26,27].

Procédé en masse :

La polymérisation en masse est réalisée en absence totale d'eau et d'agents dispersants. L'alimentation du réacteur comprend essentiellement le monomère (CVM) et un initiateur ou un catalyseur.

Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Cette méthode est très difficile à contrôler étant donné la nature très exothermique de la réaction. Le problème se pose donc lors de l'évacuation de la chaleur dégagée pour éviter la formation de points chauds au sein du milieu réactionnel. Néanmoins le PVC ainsi fabriqué présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre [28].

Procédé en suspension :

Des gouttelettes de monomère contenant le catalyseur sont dispersées dans une phase de suspension (eau). La suspension est maintenue à l'aide d'une agitation mécanique et d'agents stabilisateurs. La réaction de polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans le monomère. On obtient, en fin de réaction, des grains de PVC de 120 – 150 μm de diamètre. Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage [29].

Procédé en solution :

Un solvant organique dans lequel monomère et polymère sont solubles remplace l'eau des procédés en émulsion et en suspension. Le solvant le plus courant est le n-butane, mais bien d'autres sont possibles tels que le benzène, le cyclohexane ou des solvants aliphatiques chlorés. Le procédé de polymérisation en solution est surtout utilisé pour la production de copolymères du chlorure de vinyle. L'utilisation d'un solvant organique augmente en effet d'une manière considérable le coût de la production, ce qui explique le fait que ce procédé ne soit employé que pour des conditions spéciales et qu'il ne puisse pas être considéré comme compétitif pour la production de PVC à usage général [30].

ADDITIFS DE TRANSFORMATION :

La résine de PVC ne s'utilise jamais seule, sa transformation en produits finis nécessite l'ajout d'additifs. Le terme additif ou adjuvant peut désigner toute substance organique, incorporée généralement en faible concentration aux plastiques, de façon à modifier les propriétés physiques, chimiques ou électriques de la résine ou pour faciliter la mise en forme.

Le mélange physique du PVC et adjuvant, est appelé « prémix » ou « compound ». Le choix des adjuvants et l'opération de mélangeage de ces derniers avec le composant polymère constituent la préparation du compound [31,32].

En plus des stabilisants, les autres adjuvants renferment des plastifiants, des lubrifiants et des adjuvants destinés à modifier la résistance au choc, ou à faciliter la mise en forme. Les substances telles que les pigments, les teintures, les agents ignifugeants, les charges et les fongicides, peuvent être ajoutées pour répondre à des exigences bien précises [33].

Les stabilisants

Ils sont destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération, de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. Ils sont classés en :

Stabilisants thermiques du PVC :

Ces stabilisants spécifiques des polymères chlorés retardent le dégagement de l'HCl et la formation des structures conjuguées très colorées. Ils empêchent la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en œuvre à température élevée (de 150 à 300°C) et protègent la pièce finie contre le vieillissement lent, aux températures de services pendant de longues périodes [34,35].

Les stabilisants du PVC sont des mélanges d'additifs spécifiques dans leur mode d'action. Il s'agit de stabilisants primaires (métaux) qui sont des dérivés de baryum, de calcium, de plomb, d'étain et du zinc [35].

Antioxydants :

Ils sont utilisés dans la plupart des polymères hydrocarbonés susceptibles d'être exposés à l'extérieur pendant des périodes prolongées. Ils empêchent ou retardent la dégradation par oxydation aux températures normales ou élevées pendant la mise en forme, l'entreposage ou le service [34].

Stabilisants de lumière ou anti UV:

Les principales stabilisantes lumière appartiennent à quatre familles [35] :

- Les pigments tels que le bioxyde de titane et l'oxyde de zinc, qui réfléchissent le rayonnement (la chaleur et la lumière).
- Les absorbeurs UV, qui empêchent la pénétration des UV au sein du matériau.
- Les extincteurs qui désactivent les états excités créés par absorption de photons qui sont particulièrement intéressants dans les objets de faible épaisseur (<100µm) pour lesquels les absorbeurs UV sont inopérants.
- Les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes.

La teneur du stabilisant dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application à laquelle le produit est destiné.

Les plastifiants :

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique, facilite la mise en forme et réduit la fragilité du produit fini. Les plastifiants contribuent à changer les propriétés du PVC, il devient mou, souple et tenace alors qu'il était rigide, cassant et vitreux [35].

Les plastifiants sont abondamment utilisés dans le PVC à des concentrations pouvant dépasser 50% en poids de la résine. Ils sont souvent constitués d'esters organiques de haut poids moléculaire (de phtalates d'éthylhexyle, de butyle, d'octyle) [23]. Les principaux types de plastifiants sont [33] :

- Les phtalates dont les phtalates d'alcools en C₆ à C₁₂ qui peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils présentent le plus souvent un ensemble de propriétés requises acceptables. Le DOP (di-octylphtalate), DIOP(di-isononylphtalate), DINP(di-isononylphtalate), DIDP(di-isodecylphtalate), sont les plus courants.
- Les époxydes qui sont le plus souvent les dérivés époxydes d'acides gras dont les plus connus sont l'huile de soja époxydée et les époxy stéarates.
- Les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques, adipates, sébaçates, azélates etc....
- Les polyesters ou plastifiants polymériques.
- Les phosphates.

Les lubrifiants :

Les lubrifiants sont incorporés aux polymères afin d'assurer une lubrification externe et/ou interne; d'une part ils éliminent les frottements externes entre le polymère et la surface métallique des machines et, d'autre part, ils améliorent les caractéristiques d'écoulement interne du polymère [34]. Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires organiques, les alcools gras, les acides gras, les esters et les sels métalliques.

L'une des principales applications de la lubrification interne se trouve dans le PVC rigide où il est nécessaire d'éliminer le taux élevé de cisaillement qui se produit dans la masse fondue au cours de la mise en forme. L'absence de lubrification provoque la dégradation pendant la mise en forme; elle peut aussi réduire la durabilité à long terme ou à affecter la performance adéquate du produit plastique en service [34].

Les charges :

Les charges sont des substances relativement inertes, minérales ou organiques, ajoutées à certains polymères comme le PVC, en proportions 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. Certaines d'entre elles sont ajoutées aux polymères surtout dans le but d'en réduire le coût de revient. Les charges les plus couramment employées sont: le noir de fumée, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le talc, la terre à diatomées, la silice, l'alumine, la bentonite, l'argile, l'oxyde de fer, la sciure de bois et les poudres métalliques [34]. Les plus utilisées sont [36] :

- Les billes de verre;
- Les carbonates de calcium;
- Les céramiques;
- Les billes de bronze;
- Le sulfate de baryum;
- Le mica.

Le carbonate de calcium est le plus répandu dans l'industrie des matières plastiques du fait de ses propriétés physico-chimiques, son inertie, sa blancheur, sa faible abrasivité, sa granulométrie variable et son traitement de surface universel. On l'utilise dans l'industrie des PVC rigides [37].

Les pigments et les colorants :

Les colorants, qui peuvent être des teintures ou des pigments, sont ajoutés aux plastiques pour en rehausser les qualités esthétiques. Ordinairement, les teintures servent à produire les effets de transparence brillante dans les plastiques clairs tels que le polystyrène, ainsi que les résines acryliques et cellulosiques. Parfois, elles sont ajoutées en même temps qu'un pigment. Les noirs de carbone constituent un important groupe de pigments qui servent aussi de charge et sont de bons stabilisants contre la lumière UV [34].

Les ignifugeants :

Les ignifugeants peuvent avoir un effet sur les polymères, en augmentant la résistance au feu du produit fini. Les agents ignifugeants ordinaires utilisés, sont des composés qui contiennent des halogènes, des dérivés de l'antimoine, du phosphore, du bore et de l'azote.

Certains ont un effet inhibiteur sur l'oxydation radicalaire en phase gazeuse, d'autres ont un effet refroidisseur ou défavorisent les échanges gazeux entre l'atmosphère et le polymère [35].

PROPRIETES DU PVC :

Propriétés physiques et mécaniques :

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que localement, sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15 %. La masse volumique du PVC est de 1,38 g/cm³. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau.

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse. Les PVC offrent une excellente résistance à l'abrasion. Les PVC sont fragiles aux chocs à basses températures. L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse, ce qui permet de proposer un PVC souple à température ambiante [38].

Propriétés chimiques :

Le PVC non plastifié résiste bien (jusqu'à 60°C) aux acides et aux bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones qui occasionnent un gonflement. Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire [38].

Propriétés électriques :

Le PVC présente de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence [38].

Propriétés thermiques :

Le PVC a une température de transition vitreuse comprise entre 75° et 80° C, c'est dire qu'à température ambiante, il est rigide et qu'au-dessus de 90° C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation). Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est autoextinguible [38].

Propriétés dimensionnelles :

Le PVC présente une bonne stabilité dimensionnelle et un retrait limité dû à sa structure amorphe [38].

Domaines d'application du PVC :

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication des produits les plus variés. Des formulations peuvent, par exemple, être élaborées pour satisfaire aux exigences les plus strictes en matière de santé publique, d'emballages de produits pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques,...etc.

Santé - Biens de Consommation:

L'ensemble de ces deux secteurs consomme, 18 % du PVC dont il constitue le second débouché [39,40].

- Il est utilisé pour les poches à sérum physiologique et à sang;
- Les cathéters, les blisters pour médicaments;
- Les tubulures de perfusion, les gants chirurgicaux;
- Quant au secteur de biens de consommation on trouve quelques applications tels que : jouets, tissus enduits, bagages, chaussures, bottes...etc.

Bâtiment :

Le PVC est généralement employé dans des applications durables, comme les châssis de fenêtres, les canalisations d'eau, les gouttières, les membres d'étanchéité d'eau et des toits, les toiles de soubassements d'étangs, les revêtements de sols, de même que comme matière isolante pour les câbles et fils électriques [40].

Emballages

C'est le troisième débouché de ce polymère avec 9% de sa consommation [41].

Le PVC non plastifié: Se trouve dans :

- Les barquettes thermoformées pour denrées alimentaires fraîches;
- Les flacons pour produits d'entretien et cosmétiques;
- Les corps creux et blisters pour l'industrie pharmaceutique.

Le PVC plastifié: Se trouve dans :

- Les poches pour conservation du sérum physiologique et du sang;
- Les berlingots pour produits d'entretien;
- Les films rétractables pour palettes de transports;
- Les films de protection d'articles de quincaillerie.

Electricité et électronique:

Les principaux marchés concernent [41] :

- Les câbles et les fils électriques, les tubes lisses.
- Les cartes de crédits, les accessoires de bureautique.

Effets sur la santé et l'environnement :

Le PVC est un matériau inerte et non toxique. Il ne devrait donc pas présenter de danger pour la santé de l'homme et l'environnement. Cependant, certains additifs à base de plomb ou de cadmium et les phtalates, ainsi que le monomère chlorure de vinyle s'avèrent être très toxiques, voire cancérogènes [43]. Chaque type d'additif a sa propre action sur le corps humain.

En outre l'impact du PVC sur l'environnement suscite beaucoup d'interrogations étant donné sa non biodégradabilité. Une attention particulière est donc portée à sa destruction. Des solutions ont été adoptées comme : l'incinération avec récupération de chaleur et le recyclage thermomécanique. Le choix de la technique dépend des aspects économiques, technologiques, écologiques et énergétiques [42].

LE SERUM SALE :

Définition :

Constituée d'eau distillée et de chlorure de sodium (NaCl) dilué, la solution physiologique présente la particularité d'être une substance isotonique au sang. Si l'appellation

de liquide physiologique peut également être employée, celle de sérum physiologique est impropre car ce type de solution ne correspond pas à un sérum [44].

Usage :

En médecine, la solution physiologique a plusieurs fonctionnalités. Elle permet, notamment, de nettoyer les yeux, le nez et les oreilles des nouveau-nés. Elle est également utilisée comme liquide de remplissage des prothèses mammaires ou comme solution pour réhydrater les patients victimes de déshydratation [44].

Propriétés :

- 9 g de NaCl/L;
- Osmolarité = 308 mOsm/l : isotonique au plasma;
- 60% du volume administré en bolus quitte le secteur vasculaire dans les 20 minutes suivant la perfusion [44].

Pour la préparation :

- Mettre une quantité d'eau ppi correspondante à 80% du QS;
- Transvaser la quantité du principe actif;
- Agiter jusqu'à la totale dissolution;
- Ajuster le QS;
- Transférer vers les becs de remplissage;
- Remplissage et bouchonnage (placement des sites d'injection);
- Suremballage;
- Stérilisation.

Observation : pour le cas des poches, le produit est sous-dosé pour avoir un dosage à la libération correspondant à 0,873 %, afin de pallier la perte à l'évaporation à travers le film PVC qui est semi-perméable tout au long de la conservation du produit jusqu'à sa date de péremption.

Cette solution est certainement la plus simple et la moins chère. Toutefois, elle contient 154 mEq.l^{-1} d'ion de sodium et surtout évidemment la même quantité d'ion de 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 [45]. 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 [46]. 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.

Chapitre 3
Les interactions
contenants/
contenu

INTRODUCTION :

Les phénomènes d'échange entre le produit et son emballage sont la résultante des interactions existant entre la matrice, l'emballage et son environnement, entraînant des effets sur le produit et/ou l'emballage. Les principaux types d'interaction entre un produit et son emballage plastique sont [47-49] :

- Du matériau vers le produit: c'est le phénomène de **migration**.
- Du produit vers le matériau: c'est le phénomène de **sorption**.
- Du produit vers le milieu extérieur: c'est le phénomène de **perméation**.

Ces dernières sont illustrées dans la figure III.1 :

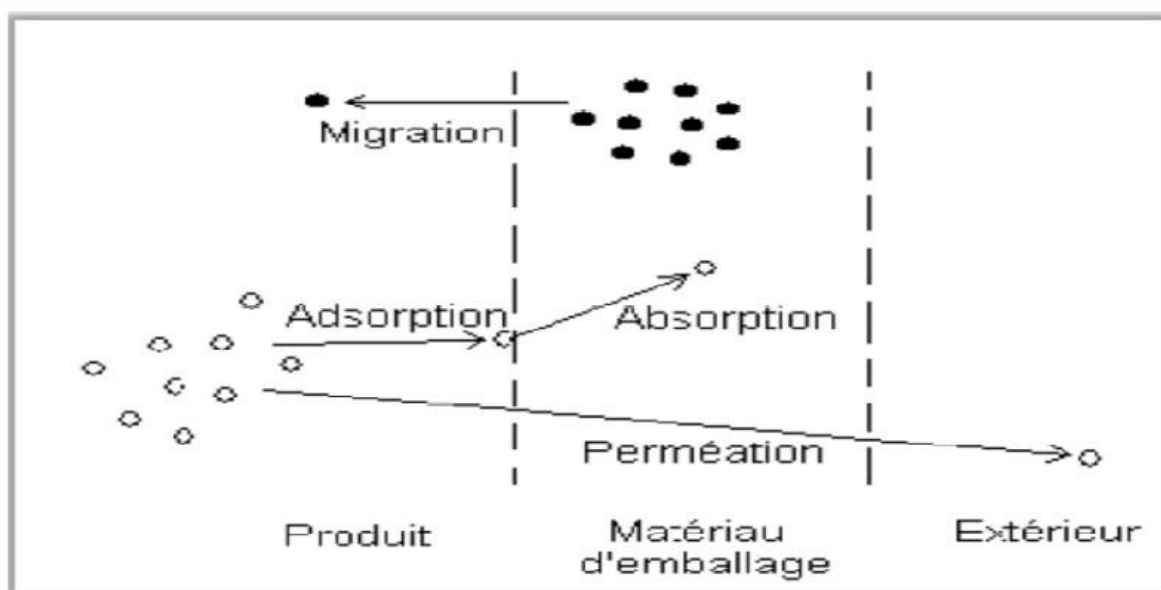


Figure 3.1 : Schéma des différentes interactions possibles entre l'emballage, son contenu et le milieu extérieur [49].

LA SORPTION :

La sorption est l'assimilation des constituants du contenu par la paroi de l'emballage en plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des constituants du produit conservé et entraîner une modification structurale du polymère [50]. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique [51]. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [52].

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

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

LA PERMEABILITE :

La perméabilité consiste en la diffusion de certains composés de contenu ou du milieu extérieur (vapeur, gaz, composés organiques volatils) d'une zone où le composé est à une certaine concentration vers une zone où la concentration est plus faible, ceci peut conduire à une détérioration physique ou chimique du produit emballé.

Les propriétés de perméabilité dépendent des caractéristiques du polymère (résine) et de la substance migrante ainsi que de la température du milieu [54,55]. Ces différentes interactions sont schématisées dans la figure III.2.

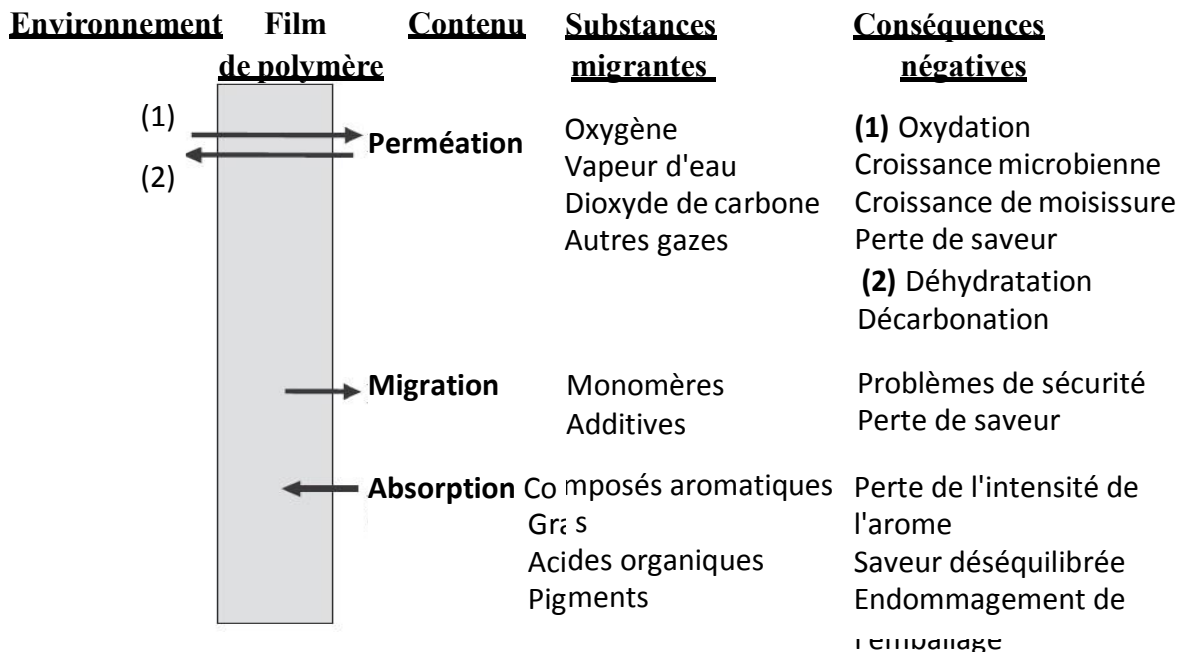


Figure 3.2 : Principales interactions contenu/contenant [56].

LA MIGRATION :

La fabrication des emballages thermoplastiques nécessite la présence de certains additifs. Ces additifs ont tendance à diffuser hors de l'emballage et à se retrouver dans le contenu, mais il n'y a pas que les additifs qui peuvent migrer on trouve aussi [59,60] :

- Des monomères résiduels;
- Des oligomères qui proviennent d'une polymérisation incomplète;
- Des adjuvants utilisés lors de la fabrication de l'emballage;
- Des produits issus de la dégradation du polymère ou de ses additifs sous l'action de la lumière, de l'oxydation ...etc.

La migration consiste en un transfert de produits constituant l'emballage vers le produit conditionné. Elle désigne la masse de ce qui migre dans le contenu par rapport à la masse du contenant, elle s'exprime en mg/kg ou en $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$ de surface en contact avec l'emballage. On envisage deux notions de migrations [57] :

La migration globale :

Elle est exprimée par la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migré.

La migration spécifique :

Elle est exprimée par la masse d'un constituant connu et bien identifié, simple ou combiné qui migre de la paroi dans le contenu avec lequel il est en contact [57].

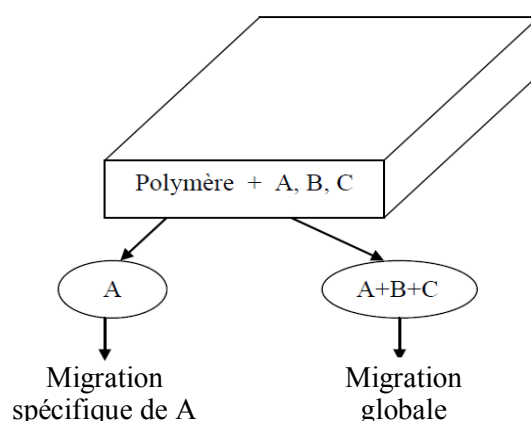


Figure 3.3 : Migration spécifique et migration globale [58].

Le phénomène de migration se présente sous divers aspects:

- Il peut s'agir uniquement d'une action de surface, c'est le cas d'un solide au contact d'une matière plastique ou encore d'un liquide qui ne pénètre pas dans la matière plastique; les faibles quantités d'adjuvants situés en surface migrent éventuellement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. S'il y a agitation du liquide, la migration peut être plus marquée puisqu'il y a renouvellement de la couche de liquide au contact des parois, mais il s'agit toujours d'une action de surface.
- Comme il peut y avoir pénétration du liquide dans la matière plastique, à la faveur d'une certaine solubilité par exemple; il y a alors un phénomène de double diffusion, l'un vers l'intérieur de la matière plastique, l'autre vers l'extérieur. Si ces phénomènes sont de faible intensité, la migration restera limitée mais si la pénétration du liquide se poursuit dans le temps, il peut y avoir gonflement de la matière plastique; nous sommes à la limite de la compatibilité contenu-contenant [59].

FACTEURS INFLUENÇANT LA MIGRATION :

Conditions de contact et de conservation :

Certains milieux au contact de leurs emballages peuvent montrer quelques affinités, ce qui peut causer des interactions entre ce contenu et l'emballage. Comme il y a aussi des conditions de stockage pour lesquelles il y a augmentation de ces interactions, par exemple, la migration augmente avec l'augmentation de la température ou la durée de conditionnement, elle est aussi fonction de l'épaisseur de l'emballage ou même de sa surface, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs [60].

Nature du contenu :

Certains phénomènes de migration se produisent à cause d'une certaine affinité entre l'emballage et le contenu. En effet, le caractère lipophile ou hydrophile du migrant va déterminer sa capacité à diffuser. Les monomères, stabilisants et adjuvants technologiques sont habituellement des molécules lipophiles. Ils migrent davantage dans les corps gras [60].

Nature du contenant :

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

(stabilisants et adjuvants technologiques) utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé. Ces réactions dépendent de la nature du polymère et de l'état de ce dernier. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfinés et le PVC plastifié est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi cristallin (PET, PVC, PA), par contre le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante [60,61].

Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu au contact. Prenons l'exemple du PVC rigide: pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration est importante.

LES MIGRANTS POTENTIELS :

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers le contenu. Une classification des migrants potentiels en trois catégories facilite l'évaluation du risque sanitaire [62,63].

- Les réactifs et les produits de polymérisation tels que les monomères et les catalyseurs présents à l'état de traces dans la matrice du polymère ou encore des sous-produits issus des réactions secondaires.
- Les additifs des polymères qui sont une source majoritaire des migrants potentiels.
- Les migrants à caractère non prévisible qui ne sont pas introduits de façon délibérée et proviennent généralement de plusieurs origines, exemple: dégradation du polymère sous l'action de la lumière, perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage...etc) ou encore pollution accidentelle avant le recyclage.

LIMITES DE MIGRATION :

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

Limite de migration globale (LMG) :

La LMG est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage. On la définit comme la masse totale cédée par l'emballage à son milieu en contact, appelé *migrat*. Elle est

fixée à 60 mg.kg^{-1} de denrée alimentaire ou 10 mg.dm^{-2} de matériau pour des contenants de taille moyenne.

Limite de migration spécifique (LMS) :

Basée sur des critères toxicologiques, la LMS concerne les migrants de façon individuelle. Cette limite est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT exprimée en mg.kg^{-1} de poids corporel). Si l'on admet qu'un individu moyen de 60 kg ingère au quotidien 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm^2 de surface, la LMS se calcule de deux façons comme suit :

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

$$LMS = DJT * 60 \text{ mg kg}^{-1}$$

Ainsi, la LMS peut s'exprimer en mg.kg^{-1} d'aliment ou en mg dm^{-2} de matériau.

La concentration maximale dans le matériau d'emballage (QM) :

Il s'agit de la quantité maximale en substances qui est autorisée dans l'emballage lors de sa mise en œuvre et pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette limitation est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses.

La concentration maximale par unité d'emballage (QMA) :

Elle fait référence à la quantité maximale exprimée par unité de surface de l'emballage. Elle est fixée pour des substances dont la migration est très faible ($< 50 \text{ ppb}$ dans l'aliment).

Le tableau 3.1 illustre quelques exemples de substances migrantes dans les emballages, ainsi que leur caractère toxique.

Tableau 3.1 : Limites de migration de quelques substances toxiques [64].

Espèce migrante	N°CAS	Fonction	LMS (mg/kg)	Caractère toxique
Ethylène glycol	107-21-1	Monomère	30	Atteinte cutanée et sur la moelle osseuse
Acide téréphtalique	100-21-0	Monomère	7.5	Convulsion et narcose
Irganox 1010	6683-19-8	antioxydant	60	Agent cancérogène
Zinc	74440-66-6	Catalyseur/stabilisant	10	Irritations et fortes douleurs
Plomb	7439-92-1	Stabilisant	4	Atteintes neurologiques
Irganox 1790	40601-76-1	Stabilisant UV	6	Agent cancérogène
Phtalate de dibutyle	84-74-2	Plastifiant	0,3	Agent cancérogène

PRINCIPE D'INERTIE ET DE MIGRATION :

L'emploi d'une matière plastique dépendra d'abord du polymère de base qui la constitue. C'est lui qui forme la trame du composé macromoléculaire et l'inertie chimique dont il est doué qui doit conférer à ce composé l'essentiel de sa résistance chimique [65].

La matière plastique est un mélange (polymère + adjuvants) et non une combinaison et si certains d'entre eux (catalyseurs, limiteurs de chaînes...) font partie intégrante de la macromolécule, tous les autres (plastifiants, stabilisants,...) peuvent se déplacer à l'intérieur de la matière plastique et parvenir alors au contact du milieu contenu; comme ce sont des substances à faibles poids moléculaires et généralement très réactives, elles pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact ou s'y solubiliser d'où la contamination éventuelle par la matière plastique.

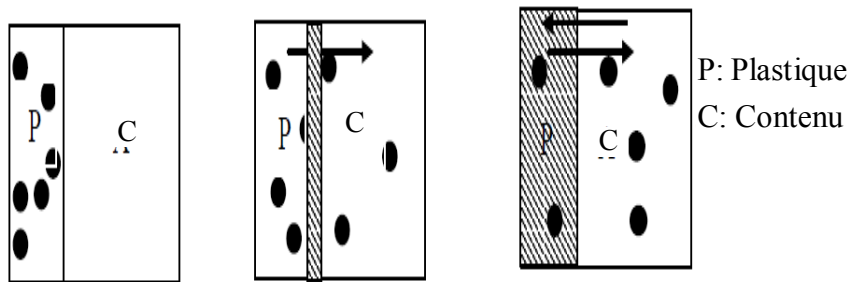


Figure 3.4 : Interaction simulateur / polymère [66].

SURVEILLANCE ET CONTROLE :

Devant le développement rapide des matériaux plastiques, le législateur a fait en sorte que les problèmes de salubrité soient résolus en imposant que le choix de ces matériaux soit basé sur deux objectifs principaux [67] :

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

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

LOIS REGISSANT LE PHENOMENE DE MIGRATION :

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

- La diffusion moléculaire explicitée par la 1^{ère} et 2^{ème} lois de Fick :

- 1^{ère} loi de Fick :

$$J = -D_p \nabla C \dots\dots\dots(1)$$

- 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \Delta C \dots\dots\dots(2)$$

Où :

J : Le flux par unité d'aire.

C : La concentration du diffusant.

t : Le temps.

D_p : Le coefficient de diffusion (ou diffusivité).

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

$$K_{P,F} = \frac{C_P}{C_F} \frac{\rho_P}{\rho_F} \dots\dots\dots(3)$$

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

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

ρ_F et **ρ_P** : masse volumique de l'aliment (contenu) et du polymère respectivement.

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

CHAPITRE 4 :
LES METHODES D'ANALYSES

INTRODUCTION :

L'analyse d'éléments à l'état de traces concerne des secteurs d'activité aussi variés que les technologies de pointe, les domaines de la santé, des produits de consommation alimentaire, des fluides biologiques, de l'environnement (eau, sol, air), la géochimie...etc.

La demande la plus communément formulée consiste en la détermination de la teneur globale en un ou plusieurs éléments dans des matrices de toutes natures, de toutes origines [68]. Les méthodes d'analyse utilisées dans le cadre de cette étude sont décrites dans le présent chapitre.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

L'infrarouge ou le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}).

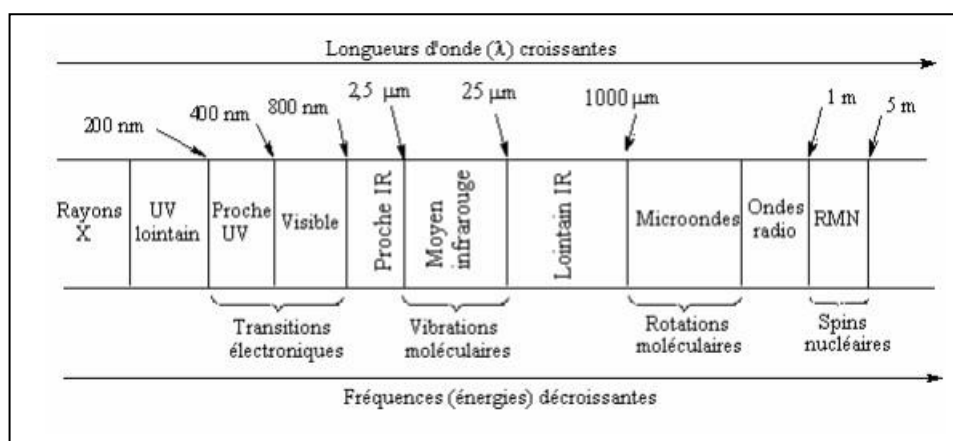


Figure 4.1 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique [69].

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et des peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques et à la déshydratation des fruits et légumes.

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé. Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement [69].

SPECTROMETRES A TRANSFORMEE DE FOURIER:

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre [70-72].

Fonctionnement du spectromètre FT-IR :

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment d'échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type : pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) ou photoélectrique (générant une différence de potentiel par absorption de photons).
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

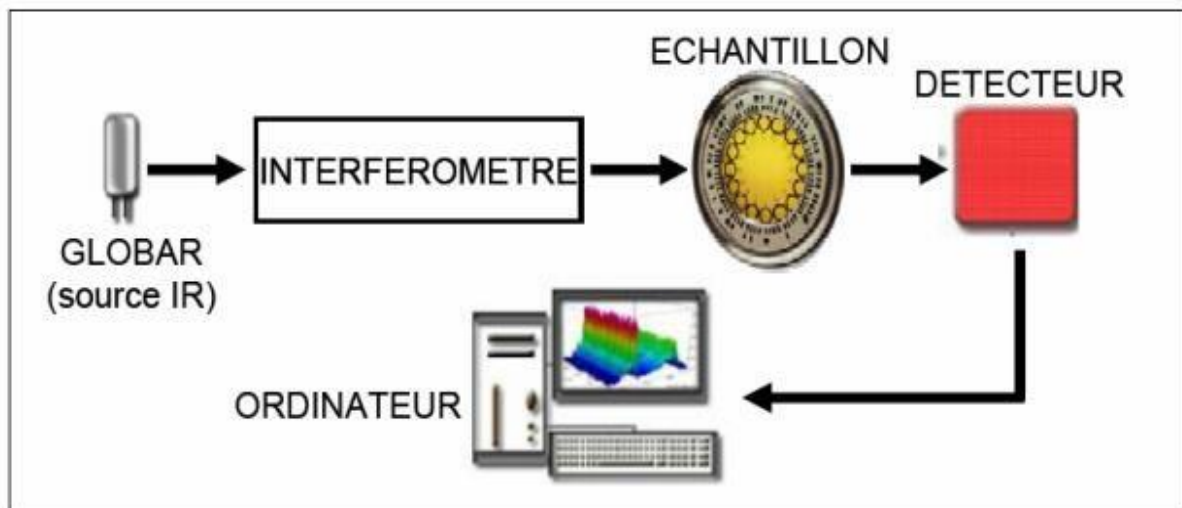


Figure 4.2 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [70].

L'interféromètre :

Cet instrument permet de mesurer les longueurs d'ondes par production d'interférences. L'interféromètre de Michelson (1891), utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile. Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe. Donc, un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause du miroir mobile. La phase des ondes sur ces deux trajets optiques est donc modifiée en déplaçant le miroir mobile.

Ces deux faisceaux se recombinent alors sur la séparatrice. Le signal sortant de l'interféromètre résulte en ces 2 faisceaux interférant entre eux (interférogramme) : quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. De manière générale, lorsqu'on fait varier x , on observe alternativement des maxima et des minima au niveau de l'intensité du faisceau résultant.

Pour une source monochromatique, l'interférogramme du faisceau résultant correspond à une courbe sinusoïdale : $I(\delta) = I_0 \cos(2\pi \nu \delta)$ où δ représente la différence de marche = $2x$. Pour une source continue, il faut faire la somme sur chaque fréquence :

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} (\nu) \cos(2\pi \nu \delta) d\nu.$$

Cet interférogramme possède la propriété que chaque point (fonction de la position du miroir mobile) qui constitue le signal possède une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. L'interféromètre produit un signal unique contenant toutes les informations requises pour produire un spectre. Il peut être mesuré très rapidement (de l'ordre de grandeur de la seconde) [70-72].

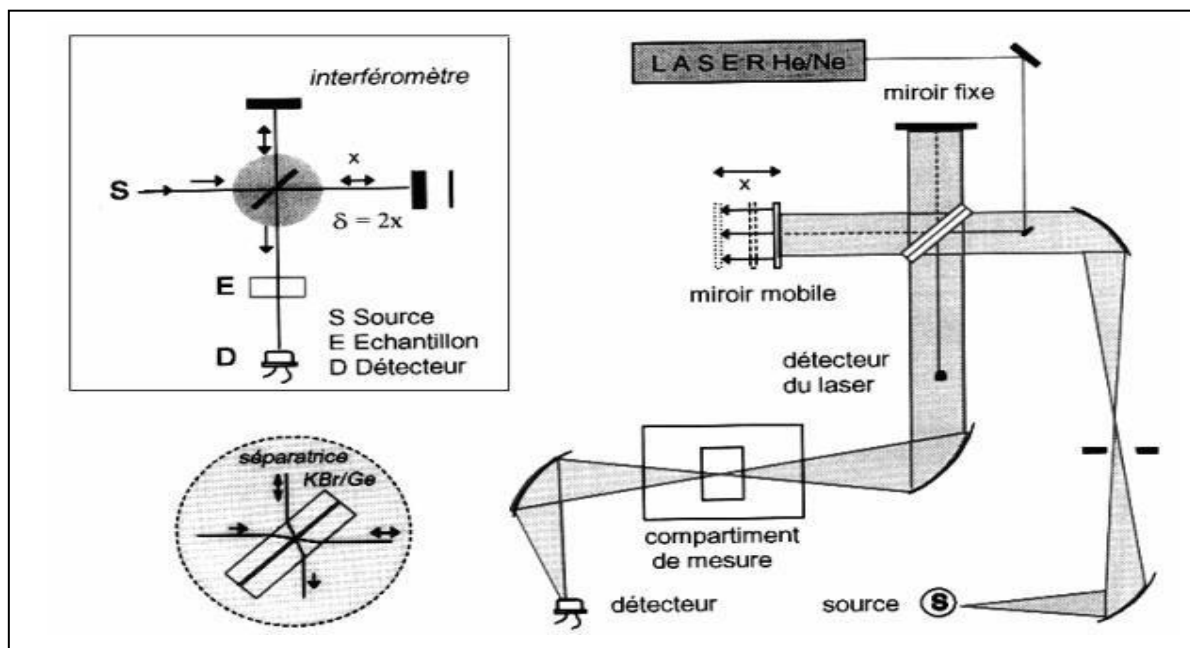


Figure 4.3 : L'interféromètre de Michelson et le chemin optique dans le spectromètre FT-IR [70].

Le faisceau sortant de l'interféromètre est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Il arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir $I=f(\delta)$. Cet interférogramme ne peut être interprété directement.

Le tracé $I = f(\nu)$ est obtenu à l'aide d'un traitement mathématique appelé transformée de Fourier. Cette dernière est calculée (Fourier Transform (FT) inverse de l'interférogramme) à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I = f(\nu)$.

L'intégration de l'interférométrie à la spectroscopie IR a été rendue possible par le développement de la transformée de Fourier rapide qui a permis la résolution en temps réel de l'interférogramme, par le perfectionnement des lasers améliorant la précision en fréquence de la mesure et par le couplage spectromètre microordinateur.

Génération du spectre FT-IR :

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes :

1. Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon.
2. Enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon.
3. Transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier.
4. Calcul du spectre d'absorbance ou de transmittance à partir des spectres simple faisceau.

Avantages de la spectroscopie FT-IR :

- Rapidité du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de 800-8000 cm^{-1} de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, qui sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.
- Reproductibilité et fiabilité.
- Haute résolution spectrale.
- Simplicité mécanique, la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Calibration interne: ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre.

Réflexion totale atténuée :

La réflexion totale atténuée est communément appelée A.T.R (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'A.T.R est détaillé sur la figure IV.4.

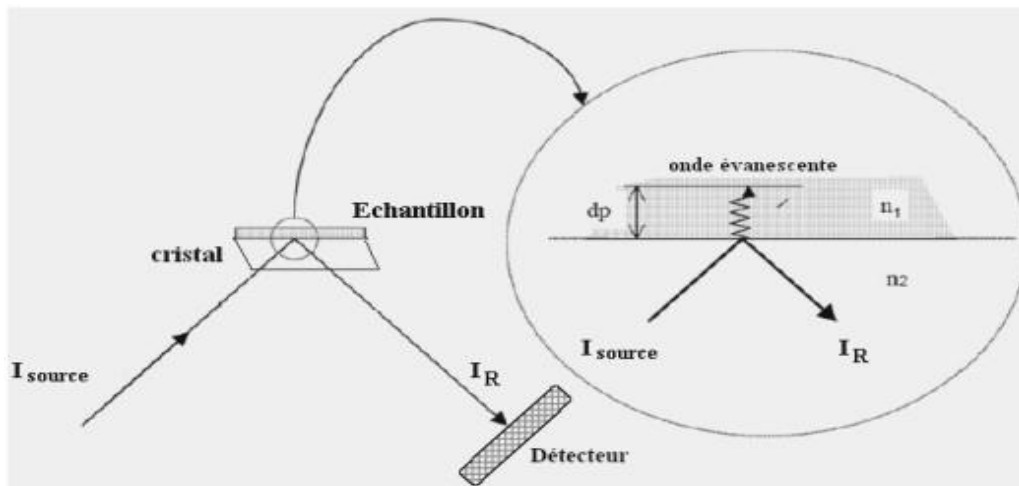


Figure 4.4: Principe de la réflexion totale atténuée (A.T.R).

Le principe des dispositifs A.T.R est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon n_1 . En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal- échantillon puis dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée: une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchi I_R est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle I_0 l'intensité réfléchi par un matériau non absorbant pris comme référence. La réflectance R est $R=I_R/I_0$. % R : Pourcentage de réflexion [70-72].

En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption.

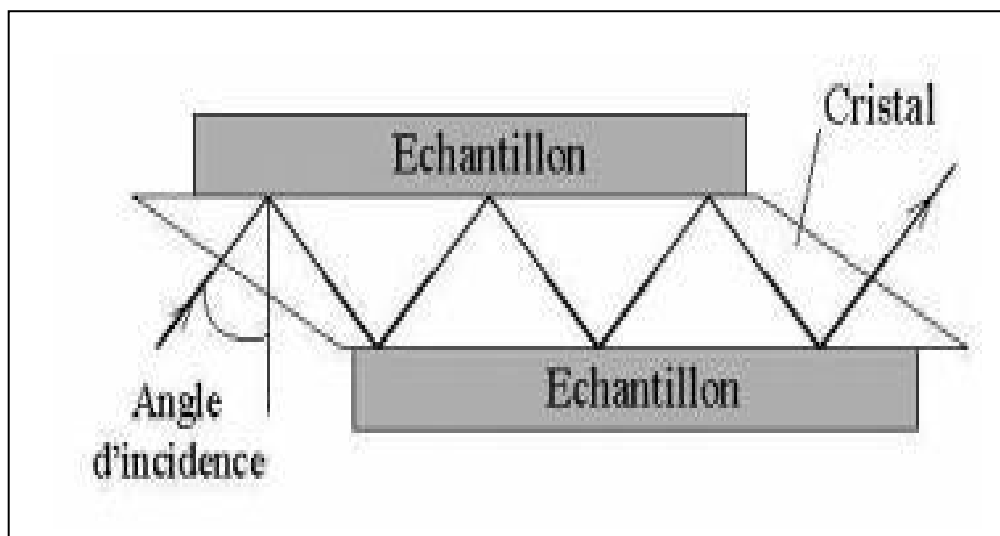


Figure 4.5: Cristal multi-réflexions.

La technique A.T.R est idéale pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal. Les solides pouvant être aisément étudiés sont : les matières plastiques, les peintures, les adhésifs, les solides pâteux et les liquides les plus fréquemment étudiés sont : les solutions aqueuses, les liquides visqueux, les liquides très absorbants, les solutions biologiques.

Les avantages :

- Préparation de l'échantillon minimale;
- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide, possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable);
- Technique très reproductible : analyse quantitative, à condition de ne pas réclamer des sensibilités très importantes;
- Cellules A.T.R capables de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...).

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE:

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1^{ère} fois par Walsh (1955). AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques

(métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm) [73].

Principe :

L'absorption atomique est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à des températures variant de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'un niveau énergétique plus bas à un niveau plus élevé de tel: $\Delta E = h \cdot \nu$

Où :

h : est la constante de Planck.

ν : est la fréquence du photon absorbé.

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

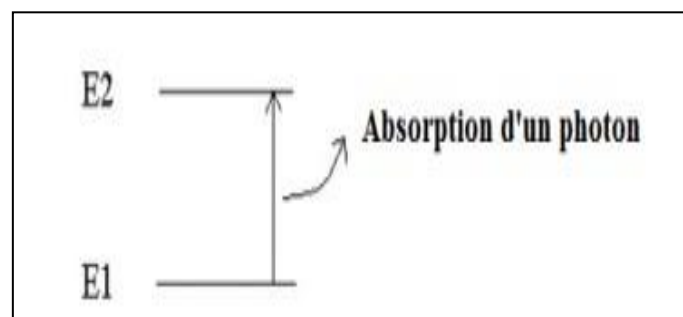


Figure 4.6: Absorption d'un photon par l'électron de la couche externe d'un atome.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter [73].

Instrumentation de base :

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source lumineuse qui peut être une lampe à cathode creuse, d'un brûleur, d'un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition [73].

➤ **La lampe à cathode creuse :**



Figure 4.6 : Lampe à cathode creuse.

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

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

➤ **Le nébuliseur :**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre

alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

➤ **L'atomiseur :**



Figure IV.6: Flamme – atomisation.

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant est éliminé, il reste les sels ou les particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ. A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

➤ **Le monochromateur:**

La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant les raies de l'élément à doser, du gaz de remplissage dans la source, d'éventuelles impuretés et celles de l'atomiseur. Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille..

➤ **Le détecteur :**

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur, ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice. Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

Quelques applications :

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...etc). Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions. Citons quelques exemples :

- Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os.
- L'analyse des éléments traces pour identification des pierres.
- La dégradation des verres.
- Dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier.
- L'analyse des eaux.
- L'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques.
- L'analyse des aliments et boissons.
- L'analyse des sols, engrais et sédiments.
- L'analyse des produits industriels.

***METHODOLOGIE
EXPERIMENTALE/RESULTAT
ET DISCUSSION***

CHAPITRE 5
MATERIEL ET PRODUITS
UTILISES

***Les essais de
migration***

DESCRIPTION DES POUCHES :

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



ESSAIS DE MIGRATION :

Une fois que toutes les poches conditionnant les constituants du sérum salé sont stockées à température recommandée (5-40°C), des prélèvements réguliers ont été effectués :

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

Avant de procéder à l'analyse, les poches contenant le sérum salé ont été vidées et rincées à l'eau distillée puis séchées à l'étuve à une température de +40 °C pendant 24 heures.

5.2.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier la nature et les constituants des poches à sérum salé et d'effectuer une étude qualitative et 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 : 2 cm^{-1} .
- Nombre de scans : 120.
- Gamme spectrale : $(4000-650) \text{ cm}^{-1}$.

b) Mode opératoire :

Avant de procéder à l'analyse, les poches - contenant le sérum salé - ont été vidées et rincées à l'eau distillée puis séchées 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 dimension 2 cm chaque côté. Les pastilles de plastique sont analysées directement par le spectroscope IRTF.

5.2.2 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 subis 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 V.1.

a) Matériel et réactifs utilisés

- Le spectromètre utilisé pour le dosage de : Cu, Mn, Se, Co et Cr est de type AAnalyst 800- Perkin Elmer (SAA Four) à effet Zeeman.
- Le spectromètre utilisé pour le dosage de Zn est de type AAnalyst 300- Perkin Elmer (Four et flamme).
- Une balance de type Kern 870, précision 10^{-4}
- 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 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) et de ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ont été utilisées pour diminuer les effets de matrice et améliorer les résultats.
- Acide nitrique supra pur à 69% (Panreac) à 15,45 mol/l.
- Eau distillée ($18 \text{ M}\Omega$).

b) Mode opératoire :

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [75] :

- 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.

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.

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

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 L'IRTF A
L'ETUDE DE LA
MIGRATION SPECIFIQUE

6.1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous allons caractériser la formulation du polymère des poches et ses additifs, ainsi que l'interaction entre le contenant (la poche) et le contenu (le sérum) en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF). Une étude qualitative et semi-quantitative a été effectuée afin de détecter les espèces migrantes.

6.2 IDENTIFICATION DU POLYMERE ET DES ADDITIFS UTILISES :

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge représentera la somme de tous les constituants, comme la formulation de l'emballage n'est pas connue, on se limitera à l'identification des groupements fonctionnels des additifs et de suivre leur évolution au cours du temps.

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 [76].

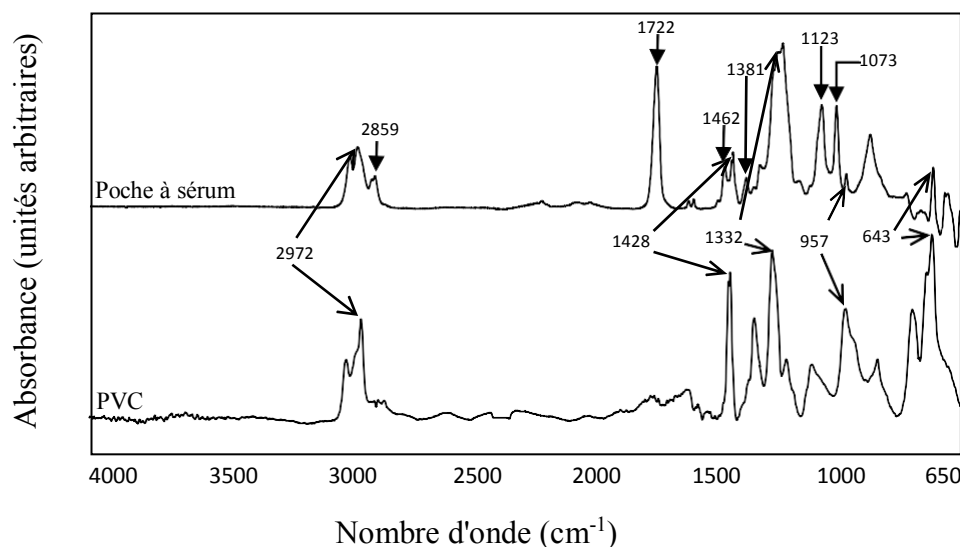


Figure 6.1 : Identification du polymère et des additifs utilisés.

Ces spectres permettent d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC, retrouvés dans la poche à sérum tels que 2972, 1428, 1332, 957 et 643 cm^{-1} , ce qui permet de dire que le PVC est le polymère qui rentre dans la composition de la formulation de ces poches à sérum.

Globalement, nous remarquons que les spectres infrarouges sont pratiquement identiques.

Le tableau 6.1 regroupe les principales bandes caractéristiques du PVC d'après la littérature [76].

Tableau 6.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [76,77].

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

D'autres bandes caractéristiques supplémentaires qui sont absentes dans le spectre du PVC ont été identifiées dans celui de la poche à sérum. Ces bandes supplémentaires, dues aux additifs présents dans la formulation de la poche à sérum et à l'amorceur de la réaction de polymérisation, sont résumées dans le tableau 6.2 [78].

Tableau 6.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques des bandes dues aux additifs [78].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
2859	Elongation de C–H
1722	Elongation C=O (ester)
1462	Déformation de C–H
1381	Déformation de C–H
1123
1073

La bande à 1462 cm⁻¹, déjà observée également dans les travaux d'Atek [79] et de Boussoum [80], serait liée à la présence de stéarate de Zn et de l'huile de soja époxydée. Cette combinaison est utilisée comme stabilisant thermique du PVC dans les applications alimentaires, pharmaceutiques et médicales [55]. Quant aux autres bandes observées à 2859, 1381, 1123 et 1073 cm⁻¹, leur présence est associée aux groupes alkyles qui sont

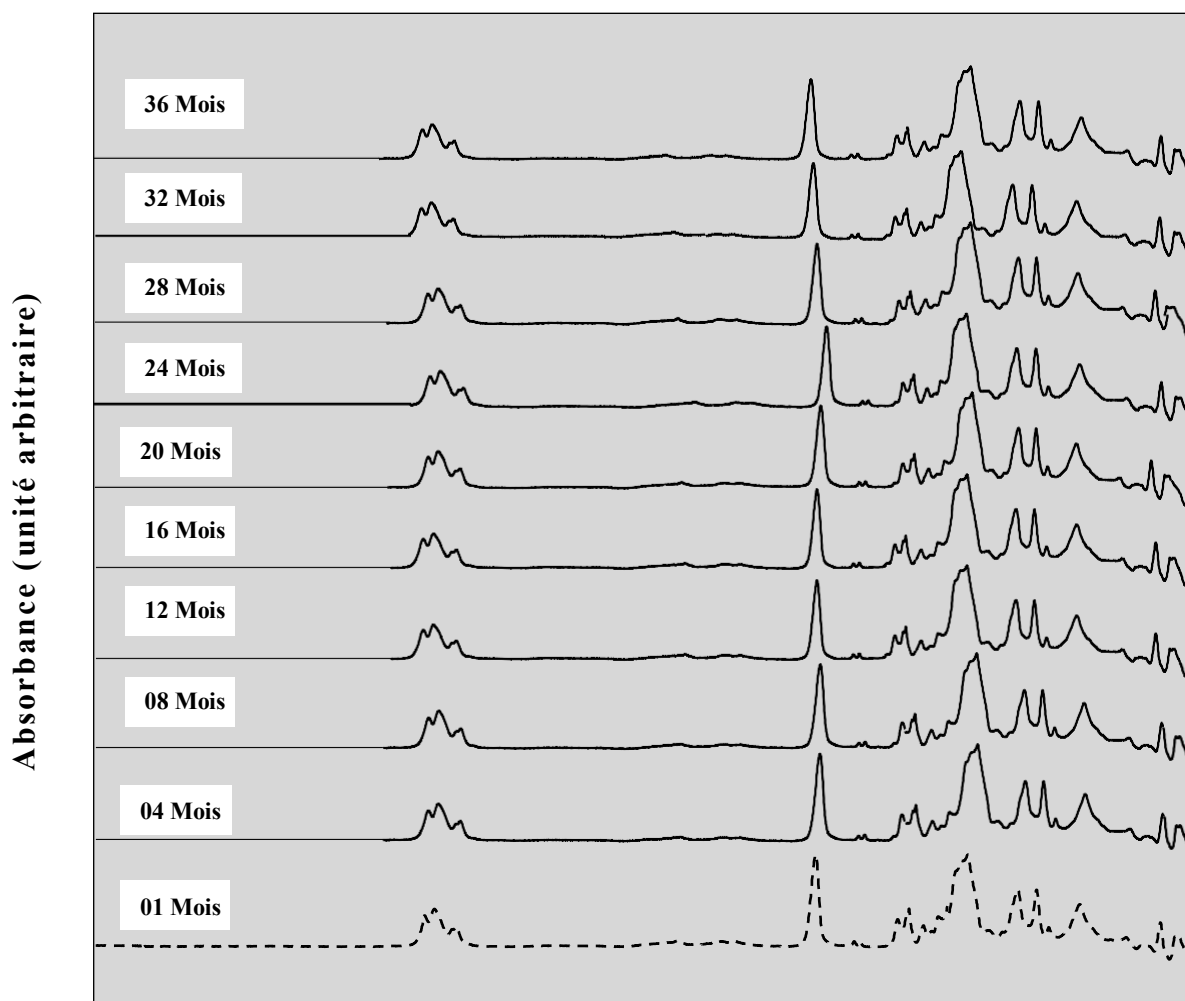
généralement présents dans la structure des différents additifs des polymères (plastifiants, antioxydants, stabilisants, colorants, lubrifiants, amorceurs,...).

ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION A PARTIR DES POCHES CONTENANT LE SERUM SALE A 0.9% :

L'étude des spectres IRTF des films de la poche témoin et des poches mises en contact du 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 poches. La figure 6.2 comporte la superposition des spectres infrarouges du témoin (juste à 1 mois de contact) et des poches mises en contact avec le sérum salé pendant 4 mois, 8 mois, 12 mois, 16 mois, 20 mois, 24 mois, 28 mois, 32 mois et 36 mois.

Il est à noter que pratiquement toutes les bandes du témoin et des poches mises en contact du sérum salé se situent dans les mêmes positions. La différence réside dans l'intensité de certaines bandes caractéristiques des additifs, notamment la bande carbonyle à 1722 cm^{-1} .

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



L'estimation semi-quantitative de la migration des additifs rentrant dans la formulation du plastique des poches à sérum a été en calculant les rapports d'absorbances dans le cas des bandes caractéristiques supplémentaires identifiées dans le tableau 6.2 : A_{2859}/A_{1428} , A_{1722}/A_{1428} , A_{1462}/A_{1428} , A_{1381}/A_{1428} , A_{1123}/A_{1428} , A_{1073}/A_{1428} , Sachant que la bande à 1428 cm^{-1} correspondant à la liaison CH_2 dans le PVC est prise comme bande de référence.

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

Selon la figure 6.3 regroupant la variation de ces rapports en fonction du temps de contact, une allure décroissante est globalement observée sur toutes les courbes, ce qui indique la migration d'une certaine quantité d'additifs présents dans la poche vers le sérum.

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

A l'échelle moléculaire, les forces de liaison secondaires du type Van Der Waals, qui assurent la cohésion des chaînes du matériau sont atténuées par la présence du plastifiant, ce qui fait diminuer l'adhérence des chaînes de PVC, en créant un volume libre important favorisant ainsi la migration des additifs.

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

Temps (mois)	A2859/A1428	A1722/A1428	A1462/A1428
1	0,7696	3,4543	0,6828
4	0,7666	3,4443	0,6667
8	0,7660	3,4179	0,6620
12	0,7586	3,4011	0,6545
16	0,7553	3,3924	0,6399
20	0,7514	3,32 36	0,6381
24	0,7346	3,2874	0,6340
28	0,7255	2,9608	0,6263
32	0,7084	2,8075	0,6022
36	0,7022	2,6613	0,5988
Temps (mois)	A1381/A1428	A1123/A1428	A1073/A1428
1	0,4913	2,4440	2,4367
4	0,4802	2,4263	2,4085
8	0,4744	2,4209	2,3943
12	0,4730	2,4114	2,3832
16	0,4511	2,3829	2,3664
20	0,4465	2,3427	2,3619
24	0,3995	2,3266	2,3554
28	0,3804	2,1510	2,3490
32	0,3558	2,0354	2,1394
36	0,3445	2,0051	2,1256

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

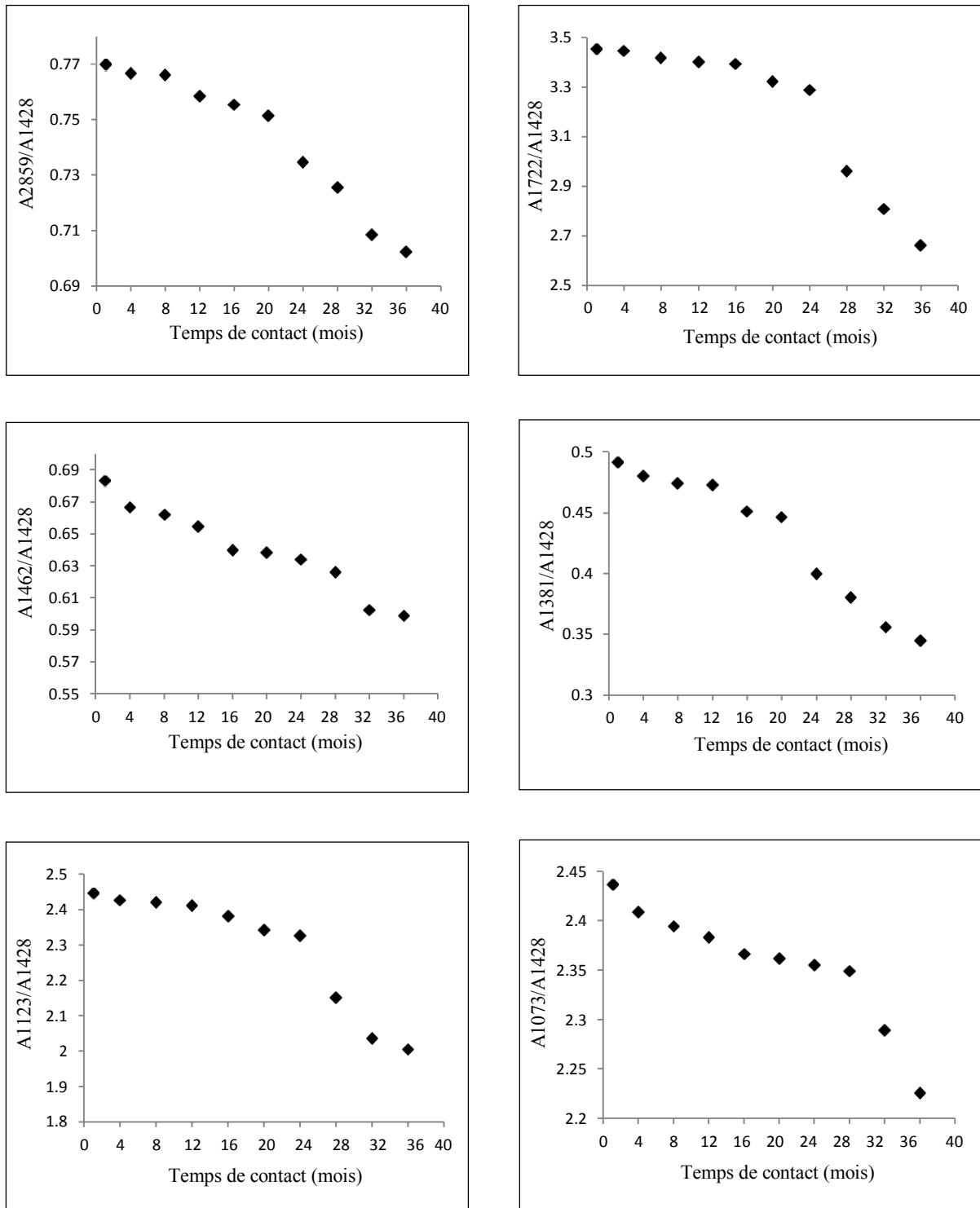


Figure 6.3 : Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact du sérum salé en fonction du temps.

CONCLUSION :

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

CHAPITRE 7 :
ETUDE DES
INTERACTIONS BASEES
SUR LA SAA

INTRODUCTION :

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) a été appliquée à la détermination de la teneur en métaux dans les poches 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).

Les courbes d'étalonnage des métaux analysés sont représentées en annexe A. Le calcul des limites de détection de cobalt et de sélénium est donné en annexe B.

DETERMINATION DE LA TENEUR RESIDUELLE EN METAUX DANS LES FLACONS CONDITIONNANT LE SERUM SALE :

Les résultats des analyses effectuées sur les poches 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 poches 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	3,55	9,32	3,52	0,68	< 0,86	< 0,52
4	3,48	9,25	3,25	0,65	< 0,86	< 0,52
8	3,40	9,03	3,12	0,63	< 0,86	< 0,52
12	3,22	8,82	3,06	0,55	< 0,86	< 0,52
16	2,74	8,54	2,85	0,42	< 0,86	< 0,52
20	2,52	8,46	2,70	0,36	< 0,86	< 0,52
24	2,36	8,18	2,38	0,31	< 0,86	< 0,52
28	2,01	7,83	2,22	0,28	< 0,86	< 0,52
32	1,55	7,50	1,66	0,25	< 0,86	< 0,52
36	1,35	7,36	1,41	0,21	< 0,86	< 0,52

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

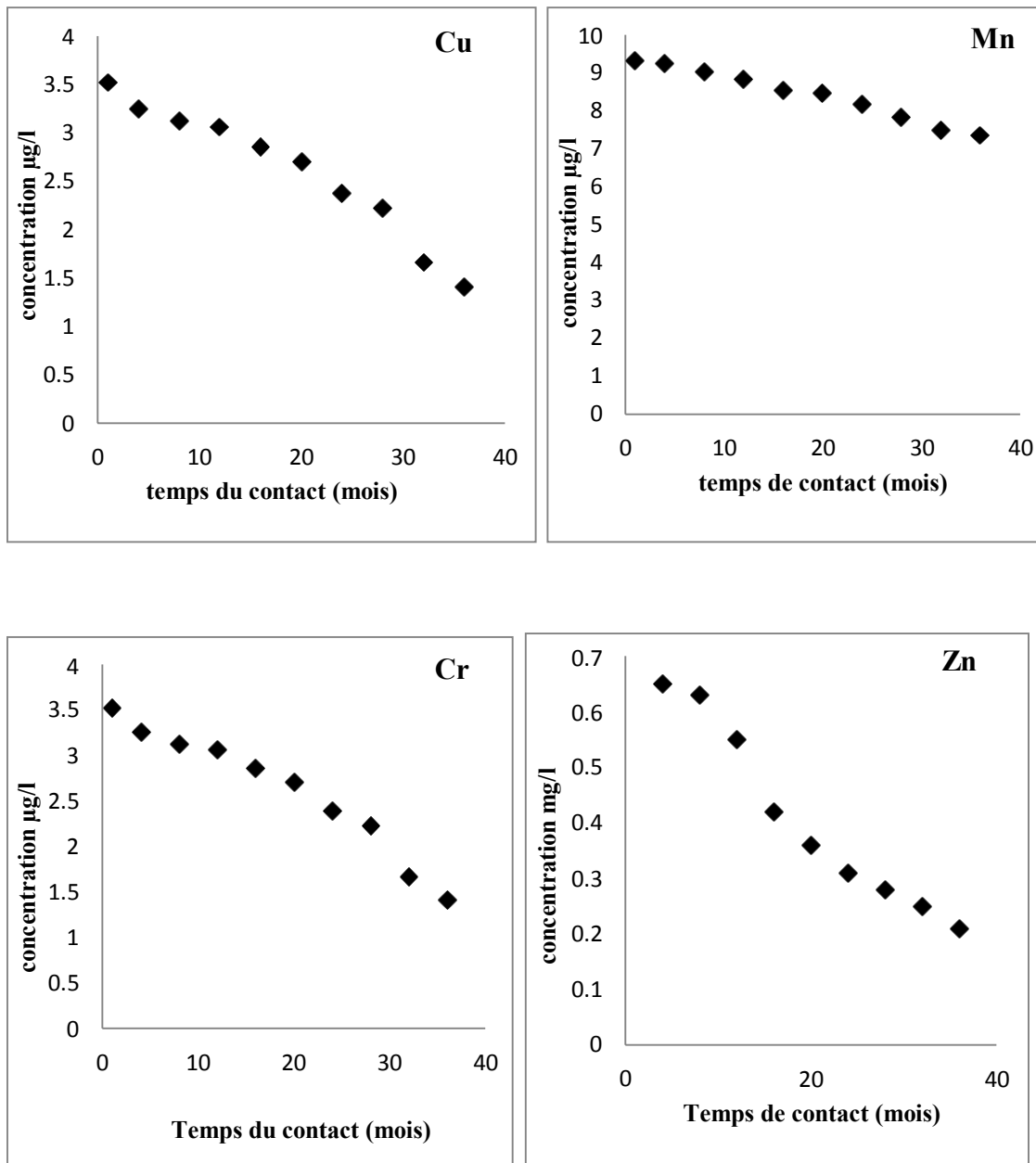


Figure 7.1 : Variation de la teneur résiduelle de Cu, de Mn, de Cr et de Zn dans les poches conditionnant du sérum salé en fonction du temps de contact.

Les résultats obtenus dans le tableau 7.1 montrent l'absence de 2 éléments qui sont le sélénium et le cobalt dans les poches de sérum salé par contre ils montrent l'existence d'autres métaux lourds tels que le chrome, le zinc, le cuivre et le manganèse.

La présence du zinc est due à l'utilisation des stabilisants thermiques lors de la fabrication des poches de sérum.

La présence des autres métaux lourds peut être due à l'ajout des sels métalliques comme lubrifiants lors de la fabrication des poches ou d'autres additifs ou même des impuretés lors de la manipulation des poches.

Les courbes illustrées dans la figure 7.1 présentent une diminution des teneurs résiduelles des métaux dans les poches en fonction du temps dans les 4 cas. Cette perte peut être expliquée par le phénomène de migration des additifs contenant ces métaux dans la solution du sérum salé.

La salinité est un facteur important qui influence la migration des métaux lourds, ils seront précipités dans le milieu de contact ou ils resteront en solution suite à la présence du sel dans le sérum (NaCl, 0.9%).

CONCLUSION :

La variation des teneurs résiduelles en métaux des poches conditionnant le sérum salé a mis en évidence la migration des additifs tout au long de la durée de conservation. Par ailleurs la tendance à la diminution a été observée clairement dans le cas des poches mises en contact du sérum salé à cause de la présence du sel Na Cl.

Ainsi les résultats de la spectrométrie d'absorption atomique viennent de conforter ceux obtenus par l'IRTF.

CONCLUSION GENERALE

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

Le présent travail a porté sur l'étude de la nature du polymère rentrant dans la fabrication des poches de perfusion, la migration des additifs du polymère et l'interaction entre le contenant (les poches de sérum) et le contenu (le 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 l'infrarouge à transformé de fourrier comme technique d'analyse a permis d'identifier le polychlorure de vinyle comme étant le polymère constitutif des poches à sérum salé utilisé sans modifier la structure ni détruire la formulation du PVC.
- Elle a permis aussi, suite l'analyse des échantillons des poches ayant subi des essais de migration de montrer l'existence de phénomène de transfert des additifs à partir des poches vers la solution de perfusion.

La SAA a permis de doser dans les poches ayant subi les essais de migration certains éléments attribués aux additifs qui rentrent dans la formulation de ces poches qui sont : le Cu, le Mn, le Cr et le Zn.

- Les résultats apportés par cette technique ont montré que cette formulation ne contient pas ni du Co, ni du Se.
- La variation des teneurs résiduelles des métaux a confirmé les résultats obtenus par l'IRTF et a mis en évidence la migration des additifs tout le long de la durée de conservation dans les conditions réels de stockage.

Cette étude a permis d'affirmer les hypothèses théoriques sur la migration des additifs et a donné des résultats concrets sur ce phénomène.

- [01] G.CHTIEN, D.HATAT, « Initiation aux plastiques et aux composites », Tec & Doc, Lavoisier, Paris pp1 -25, (1990).
- [02] J.GOSSOT, « Matières plastiques chimie applications » Lavoisier, Tec & Doc, Paris, pp 2-16 (1992).
- [03] M.REYNE, « Aspects Technico-économiques de l'utilisation des plastiques », Techniques de l'ingénieur, AM 3020, pp 1-10 (1998).
- [04] M.FONTANILLE, Y.GNANOU, « Chimie et physico-chimie des polymères », Dunod, Paris, pp1-5 (2002).
- [05] C.CORBET, « Mémothech matières plastiques » Castilla (Paris), pp 3-19 (2001).
- [06] Documents de PlasticsEurope France, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex.
- [07] PlasticsEurope market research group (PEMRG) / consultic marketing et industrieberatung.
- [08] Récupéré sur lachimie (2015), site web: <http://www.lachimie.fr>.
- [09] M.REYNE, « les plastiques dans l'emballage », édition HERMES, Paris (1991).
- [10] R.LEFAUX, « les matières plastiques dans l'industrie alimentaire », compagnie française d'Édition, paris (1972).
- [11] P.CAMUS, « emballages plastiques, recyclage et sécurité des aliments », Ind. Alim. Agr, pp1 91-194, (1996).
- [12] J.Pothen « Emballage et environnement » , Techniques de l'ingénieur. A 9730, (1998).
- [13] Tendence technologique. L'USINE NOUVELLE. N°2915.pp.56, (2004).
- [14] Encres de sérigraphie PVC et Phtalates, Patagonia, Inc (2012).
- [15] DC.Miles, J.H.Briston, « technologie des polymères », DUNOD, Paris (1968)
- [16] J.Bost, « les matières plastiques : chimie et applications », Technique et documentation, LAVOISIER, Paris (1982).
- [17] Z.HRUSKA, P.GUESNET, CH.SALLIN, J.J.COUCHOUD, « Polychlorure de Vinyle ou PVC », Techniques de l'ingénieur, AM3325 V2 , pp 1-14 (2007).
- [18] D.MESSADI, A.E.GHEID, « Etude des Transferts de Matière entre un Plastifiant Disperse dans un Disque de PVC et des Liquides Alimentaires », Eur. polym. J. .vol 30, N°2, pp 167-173., (1994).
- [19] J. Gossot, « Les matières plastiques : fabrication, technologie », Edition Dunod, Paris, (1968).
- [20] : Société française de chimie, « Les matières plastiques », site web : [http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast\[3\].htm7](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast[3].htm7).

- [21] J.Bost, « les matières plastiques : chimie et applications », Technique et documentation, LAVOISIER, Paris, (1982).
- [22] Z.HRUSKA, P.GUESNET, CH.SALLIN, J.J.COUCHOUD, « Polychlorure de Vinyle ou PVC », Techniques de l'ingénieur, AM3325 V2, pp 1-14, (2007).
- [23] D.MESSADI, A.E.GHEID, « Etude des Transferts de Matière entre un Plastifiant Disperse dans un Disque de PVC et des Liquides Alimentaires », Eur. polym. J. .vol 30, N°2, pp 167-173, (1994).
- [24] J. Gossot, « Les matières plastiques : fabrication, technologie », Edition Dunod, Paris, (1968).
- [25] Société française de chimie, « Les matières plastiques », capture par memo web à partir de : [http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast\[3\].htm](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast[3].htm).
- [26] M.Carrega, J-F. Agassant, M. Biron, C. Clozza, C. Duval, J-M. Haudin, C. Houdret, J-P. Marchon, J-P. Questel, B. Seguela, G. Villoutrex, R. Wirth, « Matériaux industriels : matériaux polymères », Edition Dunod, Paris, (2000).
- [27] J-P. Trotignon, J. Verdu, « Précis de matières plastiques », Edition Fernand Nathan, Paris, 1984
- [28] A. Feigenbaum, J-M. Vergnaud, « Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire », Ind. Alim. Agr, N° 4, PP 195-197, Avril (1996).
- [29] D.Ausseur, « Polychlorure de vinyle », Techniques de l'ingénieur, AM3325, pp 113, (2002).
- [30] J.P.Arlie, « Les thermoplastiques de grand tonnage », Technip, Paris, (1977).
- [31] D. Guillot, « Le PVC en question », capture par mémo web à partir de : http://www.arbez.com/pdf/pvc_quest.pdf, Paris, 1998.
- [32] Livre vert « problèmes environnementaux du PVC », Commission des Communautés européennes COM, (2000).
- [33] A.Blaga, « Les thermoplastiques », conseil national de recherche, Canada, (1975).
- [34] A.Blaga, « les matières plastiques », Conseil national de recherche, Canada, (1975).
- [35] J.P.Trotignon, M.Piperaud, J.Verdu, A.Dobrazynski, « Précis de matières plastiques structure, propriétés, mise en oeuvre », Paris, (1984).

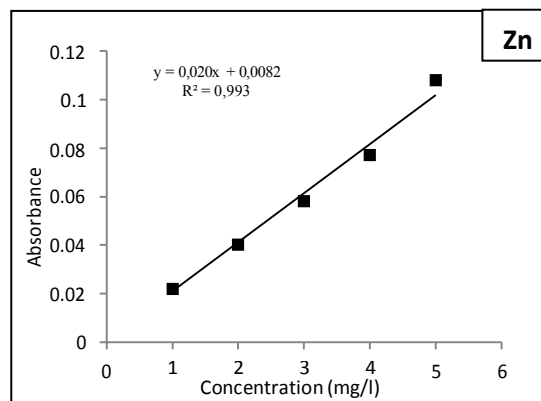
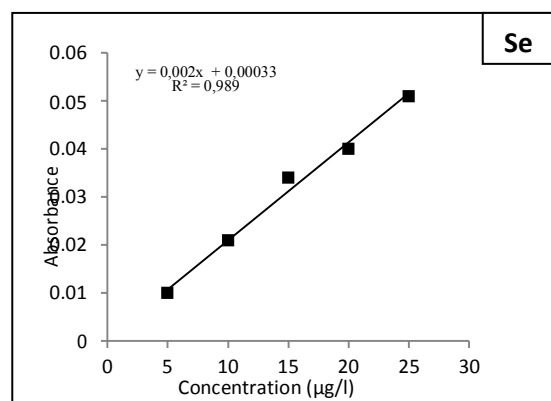
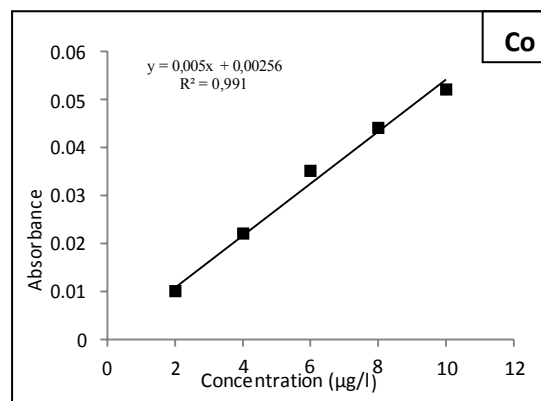
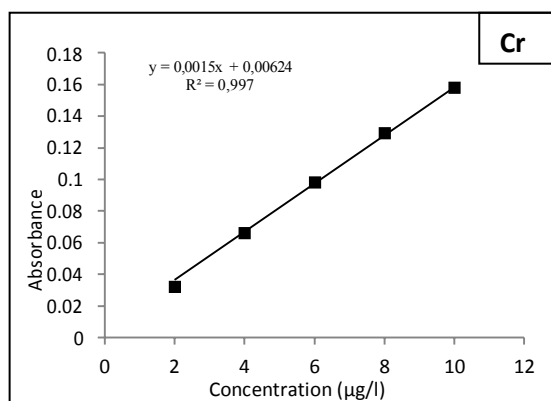
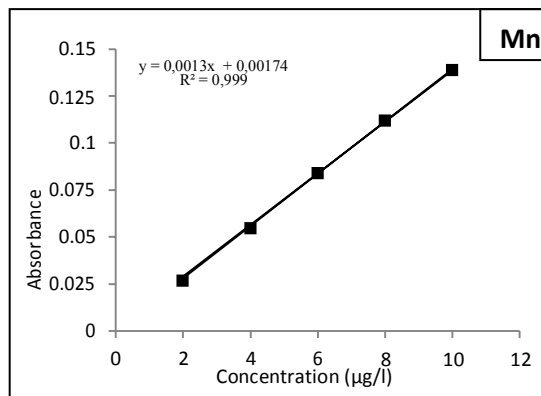
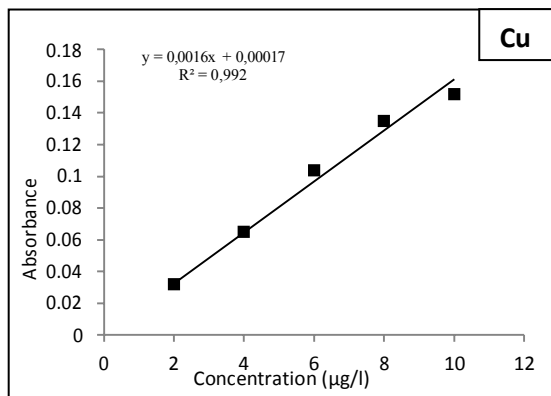
- [36] B.BISTSCH, « Amélioration des Thermoplastiques », Techniques de l'ingénieur, AM 3238, pp 1-12, (2003).
- [37] K.CAVALLIER, « Carbonate de Calcium, Additif multifonctionnel », Techniques de l'ingénieur, AM3222, pp1- 4, (2007).
- [38] Synthèse faite par GAGGIONE SAS Informations issues du Précis de « MATIERE PLASTIQUE NATHAN – SEPTEMBRE, (2007).
- [39] Syndicat des tubes et raccords en PVC, site web : <http://www.str-pvc.org/les-reseaux-pvc/ses-propr%C3%A9t%C3%A9s>.
- [40] J.HOUTMEYERS, « livre blanc de chlore », Belgochlor , Bruxelles, (2006).
- [41] Z.HRUSKA, P.GUESNET, CH.SALLIN, J.J.COUCHOUD, « Polychlorure de Vinyle ou PVC », Techniques de l'ingénieur, AM3325 V2 , pp 1-14, (2007).
- [42] C.Duval, « Matière plastique et environnement : recyclage, valorisation, biodégradabilité, Eco- conception », Edition Dunod, Paris, (2004).
- [43] D. Ausseur, « Polychlorure de vinyle », Techniques de l'ingénieur, AM 3325, pp : 1- 14, (2002).
- [44] P. HORDÉ, « Sérum physiologique - Définition » issu de Sante-Medecine.
- [45] C.S.Wilcox, J.Clin, «Regulation of renal blood flow by plasma chloride», pp 726, (1983).
- [46] A. BAGSHAW, S. 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) ».
- [47] M.REYNE, « Plastiques : polymères, transformation et application », Paris, France : Edition Hermès, PP 185-224, (1991).
- [48] L. KONKOL, « Contaminants levels in recycled PET plastic», Swinburne University of Technology, Victoria (Australia),(2004).
- [49] P-Y.PENNURUN, « Migration à partir des bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles », Thèse de doctorat en chimie, université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, (2001).

- [50] I.SEVERINA, A.RIQUETB, M.CHAGNONA , « Évaluation et gestion des risques- Matériaux d'emballage à contact alimentaire», Cahier de nutrition et diététique, 46, PP 59-66, (2011).
- [51] 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, Paris, (2008).
- [52] A.Feigenbaum,« Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives », l'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2^{ème} édition, BUREAU G. et MULTON J.L, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, pp 71-103, (1998).
- [53] J.Verdu , « Traité des matières plastiques: Vieillessement chimique ». Techniques de l'ingénieur, A3150, (1990).
- [54] 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 en génie de procédés, université de Paris-Est, Paris, , pp 185 (2008).
- [55] O.BOUSSOUM, « Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle ». Thèse de magister en génie de l'environnement, école nationale polytechnique, Alger, (2007).
- [56] T.Nielsen, M.Jägerstad , « Flavour scalping by food packaging». Trends in FoodScience &Technology , pp353-356, (1994).
- [57] F.DE « CHAMPS, Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé», Technique de l'ingénieur, PP 1-4, (1999).
- [58] V.Ducruet, A-M. Riquet, A. Feigenbaum, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigide avec des esters d'acide gras », Ann,Fals,Exp,Chim, N°936, Paris (1992).
- [59] A.L.Dostal, R.P.Weaver, « Transfert of Di (2-Ethylhexyl) phthalate through Rat Milk composition and the mammary Gland », Toxicol.Appl.Pharmacol, 91, 3, PP 315-325, (1987).
- [60] AFSSA, 2006. « Evaluation sanitaire des matériaux en polyéthylène téréphtalate recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson ».

- [61] Y.Pennarun, « Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers», University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France), 2001.
- [62] A-M.RIQUET, « Emballages alimentaires et sécurité du consommateur », INRA, (1998).
- [63] P-Y.PENNURUN, «Migration à partir des bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles», Thèse de doctorat en chimie, université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, , n°281, 2001.
- [64] LNE, « Laboratoire national de métrologie et d'essais » : Veille et Assistance sur la Sécurité Sanitaire des Matériaux et Emballages au contact des aliments, « Outils d'assistance à la mise en conformité et textes réglementaires», site web : <http://www.contactalimentaire.com>, (2012).
- [65] A.Wilmer, R.Kenton, « Packaging drugs and pharmaceuticals », Technomic Publication Company, (1993).
- [66] M.Hamdani, A.Feigenbaum, « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras », Ann.Fals.Exp.Chim., N° 936, PP 189-196, Paris, (1996).
- [67] Journal Officiel des Communautés Européennes, Commission Martin BANGEMANN, Paris, juillet (1997).
- [68] A.HAGEGE, A.LAMOTTE, M.LEROY, « Analyse de traces et l'ultra traces d'éléments Techniques de l'ingénieur », pp 860, (1998).
- [69] A. Rouessac « Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes».
- [70] <http://www.emse.fr/fr/transfert/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/general.pdf>
- [72]<http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/gbdocspedagogiques.html>
- [73] Um5a_fsr/Filière SMC/S4/Module 14/E2:Techniques Spectroscopiques/Chapitre I/A.
ELHAJJI
- [74] Quality Control Manager, Industries Medico-charurgicales (IMC).ZI, voie A, B.P. 26, 16012 Rouiba|Algiers|Algeria.
- [75] H.J.Vandenburg, A.Clifford, «Analytical extraction of additives from polymer», Analyst, 122: pp 101R-115R, (1997).

- [76] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, «Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson, Paris (1997).
- [77] S.Krim, V.L.Flou, J.J.Shipman, AR.Berens, « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », J.Polym. Sci.Part A, Vol1, (1997).
- [78] G.Socrates, « Infrared characteristic group frequencies », John Wiley and Sons, New York, (2002).
- [79] D.Atek, N. Belhaneche-Bensemra, « FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride) », Eur. Polym. J.Vol.41, pp 707-714, (2005).
- [80] M.O.Boussoum, D.Atek, N. Belhaneche-Bensemra, «Interactions between poly (vinyl chloride) stabilised with epoxidized sunflower oil and food simulant », Polym.Degrad.Stab.Vol.91, pp 579- 584, (2006).
- [81] J.Bouyer, « Méthodes statistiques », Edition INSERM, pp 16-30, (1996).

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} [80] :

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

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

Elément	[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
L.D	0,86	0,52