

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE
Département de Génie de l'environnement
Laboratoire des sciences et techniques de l'environnement



MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :
IKERMOUD DALILA

Ingénieur d'état en chimie industrielle, option génie de l'environnement
de l'université SAAD DAHLEB - Blida

Thème

Contribution à l'étude des interactions
contenant/contenu dans le cas des poches à sang

Président :	M ^r R.KERBACHI	Professeur à l'ENSP, Alger
Examineurs :	M ^{me} B.ALAMIR	Professeur au CNT, Alger
	M ^r T.AHMED-ZAID	Professeur à l'ENSP, Alger
	M ^{me} C.ZEDDAM	Chargée de cours à l'université SAAD DAHLEB, Blida
Directrice de mémoire :	M ^{me} N.BELHANECHÉ	Professeur à l'ENSP, Alger
Invité :	M ^r H.BENAISSA	Ingénieur au laboratoire de la police scientifique, Alger

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A la mémoire de ma grand-mère

A mes parents

A ma sœur Fatima et son mari

A ma sœur Kahina et son mari

A ma petite nièce Amina

A mes frères

A mon oncle et toute sa famille

A toute ma famille

A mes amis (es)

A tous ceux qui me sont chers.

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 Supérieure Polytechnique et au Centre National de Toxicologie. Durant toute cette période j'ai rencontré plusieurs personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

- ◆ Je tiens d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et le témoignage de mon respect envers ma promotrice, madame N.BELHANECHÉ-BENSEMRA, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique d'Alger (ENSP), pour les conseils avisés qu'elle m'a prodigués le long de cette étude, pour la confiance ainsi que pour le sérieux, la gentillesse et la patience dont elle a fait preuve à mon égard.
- ◆ Je présente l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à madame B.ALAMIR, professeur et directrice du Centre National de Toxicologie (CNT), pour m'avoir permis de continuer mes études tout en travaillant au sein de son organisme et d'effectuer des analyses par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Je vous remercie encore une fois madame pour avoir accepté d'être parmi les membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail.
- ◆ Je présente mes remerciements à madame R.HARITI, professeur au Centre de Transfusion Sanguine du CHU de Bab El Oued, pour avoir mis à ma disposition les poches à sang nécessaires à la réalisation de ce travail.
- ◆ Je remercie monsieur R.KERBACHI, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.
- ◆ Je remercie monsieur T.AHMED-ZAID, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, pour m'avoir fait l'honneur d'être parmi les membres du jury.
- ◆ Je remercie M^{me} C.ZEDDAM, chargée de cours à l'université SAAD DAHLEB – Blida, pour m'avoir aussi fait l'honneur d'être parmi les membres du jury.
- ◆ Je remercie également monsieur H.BENAISSA, responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) au laboratoire de chimie de la police scientifique, pour avoir accepté de participer au jury, en tant qu'invité, ainsi que pour l'aide qu'il m'a fournie pour la réalisation de l'analyse par spectroscopie IRTF.
- ◆ Je remercie monsieur M.RABIE, ingénieur au Centre National de Toxicologie, pour m'avoir aidée à effectuer les analyses par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Qu'il trouve ici le témoignage de mon respect.
- ◆ Je remercie Dr M.E.SOUTTOU pour le sérieux et la patience dont il a fait preuve à mon égard afin de réaliser les essais de migration dans les conditions réelles, ainsi que Mr R.IDJEUR. Qu'ils trouvent ici mes remerciements et ma reconnaissance pour leur aide.
- ◆ Je tiens à remercier mes amis et mes camarades de l'ENSP, particulièrement, Rachida, Nadia Gallouze, Nadia Lardjane, Soraya, Nabila et Idir ainsi que toute personne qui m'a aidée. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Vu que la liste est longue, qu'il me soit permis de remercier mes collègues du Centre National de Toxicologie (CNT), ainsi que toute personne de la pharmacie centrale du CHU de Bab El Oued et de l'Agence Nationale du Sang qui m'a aidée à réaliser ce travail. Qu'ils trouvent tous ici mes vifs remerciements et le témoignage de ma gratitude.

ملخص

مضمون هذا البحث يتمثل في دراسة التفاعلات محتوي-حاوي للحاويات البلاستيكية المستعملة لحفظ الدم و مشتقاته. دراسة ظاهرة النزوح النوعي لأحد مكونات هذه الحاويات، تم بعد أن حفظت في الظروف الطبيعية المعمول بها من درجة الحرارة ومدة الحفظ، أخذت خلالها عينات في فترات زمنية متفاوتة وحللت باستعمال تقنيات نذكر منها التحليل الطيفي لأشعة ما تحت الحمراء (IRTF)، التحليل الطيفي الذري (SAA) والكروماتوغرافيا الغازية مقترنة بالتحليل الطيفي الكتلي (CG/SM).

الدراسة الأولية أمكنت التعرف على أن مضَعف كلور الفينيل (PVC) هو اللدينة المستعملة لصنع هذه الحاويات. النتائج المتحصل عليها أثبتت أن هناك نزوح نوعي لمكونات الحاويات البلاستيكية إلى مشتقات الدم تحت تأثير عدة عوامل منها: درجة الحرارة ومدة الحفظ.

كلمات المفاتيح: حافظه الدم، النزوح النوعي، التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء، التحليل الطيفي الذري، الكروماتوغرافيا الغازية مقترنة بالتحليل الطيفي الكتلي.

RESUME

Cette étude porte sur les interactions contenant-contenu dans le cas des poches en plastique utilisées pour conserver le sang et ses dérivés (globules rouges, plaquettes, plasma).

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 conditionnées 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) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

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 sang.

Les résultats ont mis en évidence la migration des additifs présents dans la poche dans le cas des trois dérivés considérés (globules rouges, plaquettes, plasma).

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

Mots clés: poche à sang, migration, PVC, IRTF, SAA, CG/SM.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the interactions between plastic packaging which is used to store blood and plasma, red globules and platelets.

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), atomic absorption spectrometry (AAS) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS).

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

The results showed the migration of the blood bags additives in the three mediums considered (red globules, platelets and plasma).

This migration depends on temperature and time of contact.

Key words: blood bag, migration, PVC, FTIR, AAS, GC/MS.

Liste des abréviations

ABO : Groupes sanguins A, B, O
ABS : Acrylonitrile-butadiène-styrène
CGR : Concentré de globules rouges
CG/SM : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
CHU : Centre hospitalo-universitaire
CNTS : Centre national de transfusion sanguine
CP : Concentré de plaquettes
CPD : Citrate, phosphate, dextrose
CTS : Centre de transfusion sanguine
CVM : Chlorure de vinyle monomère
DEHP : di (2-ethylhexyl) phtalate
DIDP : Diisodécyle phtalate
DINP : Diisononyle phtalate
DIOP : Diisooctyle phtalate
DOP : Dioctyle phtalate
DRIFT : Reflectance infrared Fourier transform
HATR : Horizontal attenuated total reflectance
HB_s : Antigène s de virus B
HCV : Virus C humain
HF : Haute fréquence
HSE : Huile de soja époxydée
IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MBS : Methacrylate-butadiène-styrène
MDS : Médicaments dérivés du sang
PE : Polyéthylène
PFC : Plasma frais congelé
PP : Polypropylène
PPS : Polyphénylène sulfone
PSL : Produits sanguins labiles
PSS : Produits sanguins stables
PTFE : Polytetrafluoroéthylène
PU : Polyuréthane
PVC : Polyvinyl chloride
SAA : Spectrométrie d'absorption atomique
SAG-Mannitol : NaCl, adénine, glucose, mannitol
SIDA : Syndrome de déficit immunitaire acquis
ST : Sang total
THF : Tetrahydrofuranne

Liste des tableaux

Tableau I.1: Eléments de comparaison des diverses méthodes de polymérisation	06
Tableau I.2 : Les charges, leurs propriétés, leurs utilisations et leur taux d'incorporation.....	10
Tableau I.3 : Propriétés du PVC rigide et plastifié.....	13
Tableau I.4 : Avantages et inconvénients du PVC souple et rigide.....	13
Tableau II.1 : Formulation typique d'une poche à sang en PVC.....	23
Tableau V.1 : Type de solutions stocks et la gamme de concentrations préparées.....	43
Tableau V.2 : Caractéristiques du plastifiant DOP.....	44
Tableau VI.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul.....	47
Tableau VI.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques des bandes dues aux additifs.....	47
Tableau VI.3 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact des globules rouges en fonction du temps.....	53
Tableau VI.4 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact des plaquettes en fonction du temps.....	58
Tableau VI.5 : Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact du plasma en fonction du temps.....	64
Tableau VII.1 : Teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnant les globules rouges en fonction du temps de contact.....	67
Tableau VII.2 : Teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnant les plaquettes en fonction du temps de contact.....	70
Tableau VII.3 : Teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnant le plasma en fonction du temps de contact.....	73
Tableau VIII.1 : Surfaces du pic spécifique du DOP (DEHP) dans l'extrait de la poche témoin et dans celui des poches ayant subi les essais de migration.....	81
Tableau VIII.2 : Concentrations résiduelles du DOP dans les extraits de la poche témoin et ceux des poches ayant subi les essais de migration.....	81
Tableau VIII.3 : Pourcentage du DOP ayant migré.....	82
Tableau VIII.4 : Surfaces des pics de l'antioxydant à base de phénol dans l'extrait de la poche témoin et dans celui des poches ayant subi des essais de migration.....	86
Tableau E : Calcul des limites de détection de Pb, Cd, Ni.....	103

Liste des figures

Figure I.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle monomère.....	04
Figure I.2 : Réaction de déshydrochloruration du PVC.....	11
Figure II.1 : Les produits sanguins.....	20
Figure III.1 : Pénétration d'un polluant à travers la barrière fonctionnelle.....	26
Figure III.2 : Diffusion en régime transitoire.....	27
Figure IV.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	31
Figure IV.2 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.....	33
Figure IV.3 : Couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse.....	38
Figure V.1 : Schéma d'une poche à sang triple.....	39
Figure VI.1 : Spectres infrarouges du PVC, de la poche non purifiée et de la poche purifiée.....	46
Figure VI.2 : Spectres infrarouges globaux du témoin et des poches contenant le concentré globulaire prélevées au bout de différents temps de contact (en jours).....	49
Figure VI.3 : Zoom de la figure VI.2 entre 1800-1650 cm^{-1}	50
Figure VI.4 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1680 – 1750 cm^{-1} dans le cas des poches ayant été en contact avec les globules rouges pendant (10 j, 20j, 30j, 40j, 45j)	51
Figure VI.5 : Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact avec les globules rouges en fonction du temps.....	54
Figure VI.6 : Spectres infrarouges globaux du témoin et des poches contenant les plaquettes prélevées au bout de différents temps de contact.....	55
Figure VI.7 : Zoom de la figure VI.6 entre 1780-1680 cm^{-1}	56
Figure VI.8 : Traitement par déconvolution de la zone entre 1680 – 1750 cm^{-1} des spectres IRTF des poches conditionnant les plaquettes en fonction du temps de contact.....	57
Figure VI.9 : Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact avec les plaquettes en fonction du temps...	59
Figure VI.10 : Spectres infrarouges globaux du témoin et des poches contenant le plasma prélevées au bout de différents temps de contact en jours et en mois.....	60
Figure VI.11 : Zoom de la figure VI.10 entre 1800-1650 cm^{-1}	61
Figure VI.12 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1680 – 1750 cm^{-1} des spectres IRTF des poches conditionnant le plasma en fonction du temps de contact (10j, 2 mois, 6 mois, 7 mois).....	62

Liste des figures

Figure VI.13: Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact avec le plasma en fonction du temps.....	65
Figure VII.1 : Variation de la teneur résiduelle de Mn, de Cr et de Cu dans les poches conditionnant les globules rouges en fonction du temps de contact.....	68
Figure VII.2 : Variation de la teneur résiduelle de Sn et de Zn dans les poches conditionnant les globules rouges en fonction du temps de contact.....	69
Figure VII.3 : Variation de la teneur résiduelle de Mn, de Cr et de Cu dans les poches conditionnant les plaquettes en fonction du temps de contact.....	71
Figure VII.4 : Variation de la teneur résiduelle de Sn et de Zn dans les poches conditionnant les plaquettes en fonction du temps de contact.....	72
Figure VII.5 : Variation de la teneur résiduelle de Mn, de Cr et de Cu dans les poches conditionnant le plasma en fonction du temps de contact.....	74
Figure VII.6 : Variation de la teneur résiduelle de Sn et de Zn dans les poches conditionnant le plasma en fonction du temps de contact.....	75
Figure VIII.1 : Chromatogramme des additifs de la poche témoin.....	77
Figure VIII.2 : Chromatogrammes : -a- de l'extrait de la poche à sang témoin; -b- de l'étalon DOP.....	78
Figure VIII.3 : Spectres de masse : -a- de l'extrait de la poche à sang témoin ; -b- de l'étalon DOP ; -c- du DOP (DEHP) selon la littérature.....	79
Figure VIII.4 : Schéma de défragmentation du DEHP.....	80
Figure VIII.5 : Chromatogrammes représentatifs du pic spécifique des phtalates dans: -a- l'extrait de la poche à sang témoin; -b- l'extrait de la poche à sang mise en contact des globules rouges ; -c- l'extrait de la poche à sang mise en contact des plaquettes ; -e- l'extrait de la poche à sang mise en contact du plasma.....	83
Figure VIII.6 : Chromatogrammes : -a- de l'extrait de la poche à sang témoin ; -b- du phénol pur pour analyse.....	84
Figure VIII.7 : Spectres de masse : -a- du phénol dans la poche à sang témoin ; -b- du phénol pur pour analyse ; -c- du phénol selon la littérature.....	85
Figure VIII.8 : Chromatogrammes représentatifs du pic spécifique du phénol dans: -a- l'extrait de la poche à sang témoin ; -b- l'extrait de la poche à sang mise en contact des globules rouges ; -c- l'extrait de la poche à sang mise en contact des plaquettes ; -d- l'extrait de la poche à sang mise en contact du plasma.....	87

Liste des figures

Figure A : Spectre infrarouge caractéristique du phénol.....	98
Figure B : Traitement par Curve fit d'une bande localisée entre 1680 -1780 cm^{-1}	99
Figure C1 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1680 – 1750 cm^{-1} , dans le cas des poches ayant été en contact des globules rouges pendant (5j, 15j, 25j, 35j)....	100
Figure C2 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1680 – 1750 cm^{-1} , dans le cas des poches ayant été en contact du plasma pendant (20 jours, 1 mois, 3 mois, 5 mois).....	101
Figure D : Courbes d'étalonnage des métaux analysés.....	102
Figure F1 : Chromatogrammes : -a- Chloroforme (Blanc) ; -b- de l'étalon DOP (2 ppm) ; -c- de l'étalon DOP (4 ppm) ; -d- de l'étalon DOP (8 ppm).....	104
Figure F2 : Courbe d'étalonnage du DOP.....	104
Figure G.1 : Chromatogramme représentatif du pic spécifique du stabilisant thermique (HSE) dans l'extrait de la poche à sang témoin.....	105
Figure G.2 : Chromatogramme représentatif du pic spécifique du stabilisant thermique (HSE)....	105

Liste des photos

Photo n°1 : Constituants du sang.....	19
Photo n°2 : Sang total.....	21
Photo n°3 : Concentré de globules rouges.....	21
Photo n°4 : Plasma frais congelé.....	21
Photo n°5 : Concentré de plaquettes.....	22
Photo n°6 : Produits sanguins stables.....	22

Sommaire

Résumés.....	i
Liste des abréviations.....	ii
Liste des tableaux.....	iii
Liste des figures.....	iv
Liste des photos.....	vii
Introduction générale	01

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE POLYCHLORURE DE VINYLE

I.1. Introduction.....	04
I.2. Présentation du PVC.....	04
I.3. Préparation du PVC.....	05
I.3.1. Polymérisation en émulsion	05
I.3.2. Polymérisation en suspension.....	05
I.3.3. Polymérisation en masse.....	05
I.3.4. Polymérisation en solution.....	05
I.3.5. Comparaison entre les différentes méthodes de polymérisation	05
I.4. Gélification	07
I.5. Les additifs de transformation	07
I.5.1. Les stabilisants et les anti-oxydants.....	07
I.5.2. Les plastifiants.....	08
I.5.3. Les lubrifiants.....	08
I.5.4. Les pigments et les colorants.....	09
I.5.5. Les antichocs	09
I.5.6. Les charges et les renforts	09
I.6. Dégradation et stabilisation thermiques du PVC.....	11
I.6.1. Dégradation au cours de la mise en œuvre.....	11
I.6.2. Stabilisation thermique du PVC.....	11
I.7. Propriétés du PVC.....	12
I.7.1. Propriétés physiques.....	12
I.7.2. Propriétés chimiques	12
I.7.3. Propriétés mécaniques.....	12
I.7.4. Propriétés thermiques.....	12
I.8. Propriétés distinctives et limites d'utilisation du PVC souple et rigide.....	13
I.9. Applications du PVC.....	14
I.9.1. Applications du PVC rigide.....	14
I.9.2. Applications du PVC souple.....	14
I.10. Aspects toxicologiques du PVC, du monomère et des additifs.....	14

Sommaire

I.10.1. Toxicité du polymère.....	14
I.10.2. Toxicité du monomère.....	15
I.10.3. Toxicité des additifs.....	15
I.10.4. Impacts sur l'environnement.....	17
I.11. Réglementation sur le polychlorure de vinyle et ses additifs.....	17

CHAPITRE II : LE SANG, LA TRANSFUSION SANGUINE ET LES POCHEs A SANG

II.1. Introduction	18
II.2. Les différentes étapes de la transfusion.....	18
II.3. Généralités sur les éléments figurés dans le sang.....	19
II.4. Les produits sanguins.....	20
II.4.1. Les produits sanguins labiles	21
II.4.1.1. Le sang total (ST).....	21
II.4.1.2. Le concentré de globules rouges (CGR).....	21
II.4.1.3. Le plasma frais congelé (PFC).....	21
II.4.1.4. Le concentré de plaquettes (CP)	22
II.4.2. Les produits sanguins stables (PSS)	22
II.5. Indications et possibilités d'emploi du sang total et des différents produits labiles.....	22
II.6. La transfusion sanguine en Algérie.....	23
II.7. Description des poches à sang en PVC.....	23
II.8. Etudes d'interactions des poches à sang - produits sanguins.....	24

CHAPITRE III : THEORIE DE LA DIFFUSION DANS LES LIQUIDES

III.1. Introduction.....	25
III.2. Modes de transfert	25
III.2.1. Diffusion moléculaire.....	25
III.2.2. Diffusion turbulente.....	25
III.3. Théorie de la diffusion dans les liquides.....	25
III.3.1. Première loi de Fick.....	26
III.3.2. Deuxième loi de Fick.....	26
III.4. Processus de transfert de matière	28
III.4.1. Traversée de l'interface.....	28
III.4.2. Transfert au sein des phases.....	29

Sommaire

CHAPITRE IV: DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE UTILISEES

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
IV.1.1. Domaines d'applications.....	30
IV.1.2. Principe et appareillage.....	30
IV.2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	32
IV.2.1. Rappel théorique.....	32
IV.2.2. Appareillage.....	33
IV.3. Chromatographie en phase gazeuse (CG).....	34
IV.3.1. Historique.....	34
IV.3.2. Principe.....	34
IV.3.3. Appareillage.....	35
IV.4. Spectrométrie de masse (SM).....	35
IV.4.1. Principe.....	36
IV.4.2. Appareillage.....	36
IV.5. Couplage CG/SM.....	37
IV.5.1. Principe.....	37
IV.5.2. Appareillage.....	37

CHAPITRE V : PRODUITS UTILISES ET MODES OPERATOIRES

V.1. Etude des migrations spécifiques.....	39
V.1.1. Description des poches à sang de Baxter.....	39
V.1.2. Préparation des produits sanguins labiles au CTS de Bab El Oued	39
V.1.3. Essais de migration.....	40
V.2. Appareillages et méthodes d'analyse.....	40
V.2.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	40
V.2.2. La spectrométrie d'absorption atomique.....	41
V.2.3. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	43

CHAPITRE VI : APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER A L'ETUDE DE LA MIGRATION SPECIFIQUE

VI.1. Introduction.....	46
VI.2. Identification du polymère et des additifs utilisés.....	46
VI.3. Etude du phénomène de migration.....	48
VI.3.1. Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le concentré globulaire....	48
VI.3.2. Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant les plaquettes.....	55

Sommaire

VI.3.3. Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le plasma.....	60
VI.4. Conclusion.....	66

CHAPITRE VII : ETUDE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

VII.1. Introduction	67
VII.2. Détermination de la teneur résiduelle en métaux dans les poches à sang conditionnant les globules rouges.....	67
VII.3. Détermination de la teneur résiduelle en métaux dans les poches à sang conditionnant les plaquettes	70
VII.4. Détermination de la teneur en métaux dans les poches à sang conditionnant le plasma.....	73
VII.5. Conclusion.....	76

CHAPITRE VIII : APPLICATION DE LA CG/SM A L'ETUDE DE LA MIGRATION SPECIFIQUE

VIII.1. Introduction	77
VIII.2. Identification des additifs.....	77
VIII.3. Identification et étude de la migration du plastifiant à partir des poches à sang	78
VIII.4. Identification et étude de la migration de l'antioxydant à partir des poches à sang.....	84
VIII.5. Mise en évidence de la présence du stabilisant thermique.....	86
VIII.6. Conclusion.....	88

Conclusion générale.....	89
Références bibliographiques.....	92
Annexes.....	98

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les emballages, dont le rôle est d'assurer une bonne protection au produit contenu, sont devenus indispensables dans notre vie quotidienne. La multiplicité des produits, les contraintes de conservation, les commodités d'utilisation et aujourd'hui, les exigences liées à l'environnement, font qu'il existe une grande variété de matériaux. Parmi eux, les polymères synthétiques occupent une grande place. L'éventail actuel des polymères synthétiques est extrêmement large et leurs qualités très variées en font des matériaux de choix : ils sont légers, ne rouillent pas, faciles à mettre en oeuvre, résistants au choc, et leur faible densité permet de réduire les coûts de transport...

Toutefois, il faut reconnaître que toutes ces qualités nécessitent l'adjonction d'un certain nombre d'additifs. Ainsi, le polychlorure de vinyle (PVC) qui fera l'objet de cette étude aura des propriétés physiques très différentes selon le mode de synthèse ainsi que la nature des additifs ajoutés lors de la transformation. Stabilisants, plastifiants, lubrifiants, colorants, charges vont constituer une formulation qui donnera lieu à un type de matériau particulier. De ce fait, il sera possible de fabriquer un grand nombre de matériaux à base de PVC aux propriétés les plus variées, et c'est ainsi que le PVC pourra être utilisé dans des secteurs aussi différents : alimentaire, médical, cosmétique, agriculture, construction, automobile...

Pour les trois premières applications, la réglementation impose la protection de l'utilisateur ou du consommateur, car la mise en contact d'un contenant et d'un contenu dans des conditions définies de temps et de température entraîne inévitablement des interactions.

Ainsi, la réglementation envisage deux notions [1] :

- *La migration globale* : elle correspond à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants, ou en d'autres termes à l'évaluation de la masse des migrants perdus sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants.
- *La migration spécifique* d'un constituant donné vise à identifier et à estimer quantitativement chaque élément migrant. Cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

Au niveau des risques toxicologiques et/ou sensoriels, il est clair que seules les migrations spécifiques peuvent apporter des informations importantes.

Une des utilisations médicales la plus ancienne du PVC plastifié est la poche à sang. Le PVC reste le matériau de choix pour le stockage du sang et de ses produits. Les transfusions sanguines étaient devenues courantes pendant la deuxième guerre mondiale mais c'est le verre qui était utilisé comme récipient. La poche à sang en plastique apparut en 1949, depuis le PVC est devenu le matériau le plus populaire, avec des applications de plus en plus variées. Ce n'est qu'en 1970 que Jaeger et Rubin ont émis pour la première fois la possibilité de contamination du sang entreposé dans des poches en PVC [2]. Depuis, d'autres études ont été réalisées afin de confirmer cette possibilité de migration ainsi que les facteurs accentuant ce phénomène, et d'identifier les différents métabolites toxiques qui peuvent être formés par réaction du plastifiant avec le sang ou ses dérivés [3, 4].

Des études ont mis en évidence la dépendance de ce phénomène de migration avec la température du conditionnement, le temps de contact, l'agitation et le taux des lipides du fluide stocké dans ces poches [5, 6].

D'autres recherches par contre se sont orientées vers la possibilité de réduire la migration des additifs, ou carrément de développer des additifs plus stables et plus compatibles avec le polymère utilisé [7, 8].

Notre travail s'inscrit dans l'optique d'identifier les différents constituants rentrant dans la formulation des poches à sang et de mettre en évidence les interactions susceptibles d'avoir lieu entre ces dernières et les dérivés de sang stockés dans celles-ci. Ces poches sont fabriquées par la firme internationale mexicaine Baxter, utilisées au centre de transfusion sanguine du C.H.U de Bab El Oued. Ces poches sont fournies par la pharmacie centrale des hôpitaux sise à Dar El Beïda en quantités variant entre 1000 et 3000 poches triples par an, et les mêmes quantités sont fournies aussi en poches doubles et quadruples avec filtres [9].

Pour cela, des essais de migration ont été, d'abord, effectués dans les différents dérivés sanguins, en respectant les conditions et les durées réelles de conservation. Ces essais ont été réalisés au centre de transfusion sanguine de Bab El Oued. Les poches contenant les globules rouges ont été conservées dans le réfrigérateur pendant 45 jours, sachant que la durée maximale de conservation du concentré globulaire au CTS est de 42 jours, celles contenant le plasma frais congelé conservées dans le congélateur pendant 7 mois avec une durée habituelle de conservation de 6 mois et les poches conditionnant le concentré plaquettaire laissées dans un agitateur automatique thermostaté pendant 5 jours, la durée de conservation au CTS étant de 5 jours.

Afin d'identifier et de mettre en évidence une éventuelle migration des différents additifs présents dans ces poches, des prélèvements réguliers ont été réalisés et des analyses ont été effectuées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), par spectrométrie d'absorption atomique (SAA), ainsi que par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM).

Le présent mémoire est constitué de deux grandes parties :

Dans la *première* partie, les quatre premiers chapitres comportent des rappels bibliographiques incluant des notions sur le polychlorure de vinyle, le sang et la transfusion sanguine, la théorie de la diffusion dans les liquides et les techniques expérimentales d'analyse utilisées, alors que la *deuxième* partie traite la méthodologie expérimentale adoptée et les résultats ainsi que leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

SYNTHESE



BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

***Généralités sur
le polychlorure de vinyle***

I.1. Introduction

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

C'est un plastique très présent dans notre vie quotidienne car l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques ainsi que son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages.

La production industrielle du PVC remonte au début des années 1930, alors que l'existence du chlorure de vinyle monomère (CVM) a été connue dès 1838, période à laquelle on a supposé qu'il fut obtenu par synthèse pour la première fois par le chimiste français, V. REGNAULT, à partir du dichloréthylène ; la propriété de ce monomère de se polymériser n'étant pas connue à cette époque, bien que REGNAULT ait rapporté qu'une substance blanche s'était formée lorsqu'il mettait le monomère dans un tube bien bouché et qu'il l'exposait à la lumière du soleil [10, 11].

I.2. Présentation du PVC

Le polychlorure de vinyle (PVC) est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM), la synthèse est réalisée par voie radicalaire au moyen d'initiateurs appropriés (figure I.1).

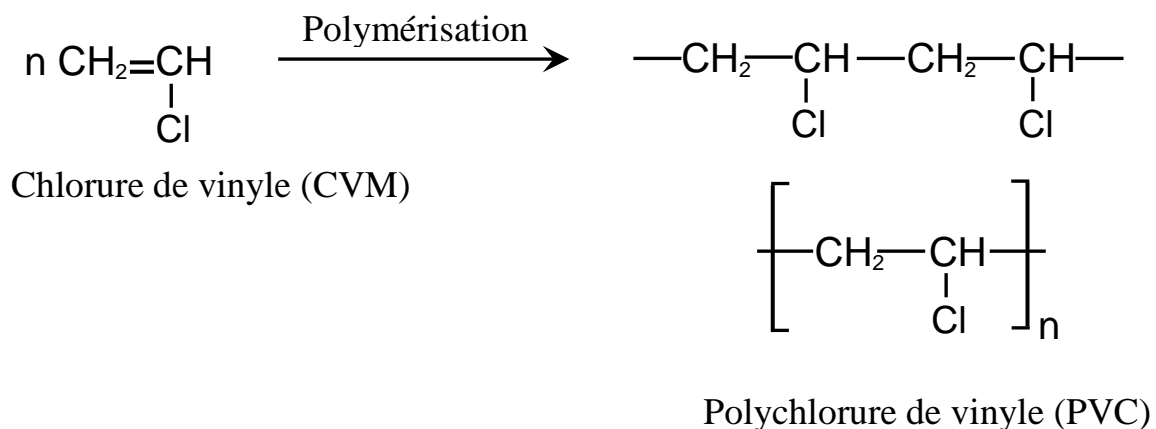


Figure I.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle monomère.

La fabrication du PVC s'opère dans un autoclave dans lequel on mélange le monomère CVM à des catalyseurs ou à des dispersants en milieu aqueux ou sec. La polymérisation s'effectue en circuit fermé suivie d'une opération de dégazage (récupération de CVM) et de séchage du PVC.

C'est une réaction chimique en vase clos qui additionne entre elles les molécules du gaz monomère CVM pour donner un polymère (macromolécule de poids élevé et ayant des caractéristiques différentes) [12].

I.3. Préparation du PVC

La polymérisation du CVM peut-être réalisée selon 4 procédés :

I.3.1. Polymérisation en émulsion

Dans ce procédé, le ou les composés organiques sont émulsifiés grâce à un tensioactif sous forme de gouttelettes de quelques dizaines ou centaines de microns. L'amorçage de la polymérisation se réalise en phase aqueuse, qui s'effectue essentiellement dans les particules, utilisant l'essentiel du tensioactif pour leur stabilisation. Après séchage de l'émulsion, on obtient des grains de PVC de 15 à 200 μm de diamètre [13, 14].

I.3.2. Polymérisation en suspension

Cette technique est utilisée pour les polymérisations radicalaires. Le monomère est dispersé dans un liquide (souvent l'eau), qui est non solvant aussi bien du monomère que du polymère. Les résines ont une forme d'une poudre dont la granulométrie est variable (diamètre compris entre 100 et 150 μm) [15].

I.3.3. Polymérisation en masse

Le monomère est introduit dans un autoclave en présence de catalyseurs de polymérisation, puis il est porté à une certaine température pour déclencher la réaction, le polymère qui apparaît sous forme de masse blanche, est alors sorti de l'autoclave, puis pulvérisé et tamisé soigneusement [16].

I.3.4. Polymérisation en solution

Ce procédé est pratiquement abandonné. Il consistait à ajouter au monomère une certaine quantité de solvant, dans lequel le polymère est insoluble. Le solvant le plus courant est le n-butène, mais bien d'autres sont possibles tels que le benzène, le cyclohexane ou les solvants aliphatiques chlorés. On séparait le polymère par simple filtration. Ce procédé présentait l'inconvénient de ne conduire qu'à des polymères de poids moléculaire trop bas [16, 17].

1.3.5. Comparaison entre les différentes méthodes de polymérisation

Le tableau I.1 rassemble quelques éléments de comparaison des diverses méthodes de polymérisation [18].

Tableau I.1 : Eléments de comparaison des diverses méthodes de polymérisation [18].

Méthode	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en émulsion	<ul style="list-style-type: none"> - Polymérisation rapide, conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevé. - Contrôle aisé du dégagement thermique. - Souplesse du procédé en copolymérisation. 	<ul style="list-style-type: none"> - Contamination du polymère par l'émulsifiant et l'agent de coagulation, d'où une coloration variable du polymère et une limitation des domaines d'applications.
Polymérisation en suspension	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle aisé du dégagement thermique. - Séparation aisée du polymère. 	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle critique de l'agitation. - Réaction relativement lente. - Contamination du polymère.
Polymérisation en masse	<ul style="list-style-type: none"> - Polymère contenant un minimum d'impuretés résiduelles. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté de contrôle des échanges de chaleur. - Difficulté de contrôle de polymérisation et distribution large des masses molaires moyennes pour les fortes conversions.
Polymérisation en solution	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle aisé du dégagement thermique. - Pureté du polymère. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté pour débarrasser totalement le polymère du solvant résiduel. - Equipement complexe et onéreux pour la récupération et la purification du solvant. - Réaction relativement lente.

I.4. Gélification

Quelle que soit la méthode de polymérisation, le PVC se présente comme une poudre blanche qui doit subir une gélification pour le rendre utilisable. On profite de cette gélification pour associer au PVC :

- Des stabilisants.
- Des lubrifiants.
- Des plastifiants.

La part des additifs varie entre 10 et 25% en poids par rapport à la résine, pour le produit rigide et peut atteindre 60%, pour le produit souple [19].

I.5. Les additifs de transformation

Les additifs de transformation sont toute substance organique ou minérale introduite dans le polymère pour en faciliter la synthèse ou pour améliorer les propriétés d'utilisation.

L'ensemble des données relatives à la nature et à la concentration de ces additifs constitue une partie fondamentale de la carte d'identité du matériau. C'est souvent à ce niveau que se distinguent les nuances d'un polymère donné pour une application donnée.

I.5.1. Les stabilisants et les anti-oxydants

Ils retardent la dégradation des polymères sous l'action de la chaleur, de la lumière et des agents oxydants de l'air. Les stabilisants thermiques sont plus spécialement destinés à empêcher la dégradation thermique du polymère au cours de sa mise en œuvre et à lui conserver ses propriétés physiques et mécaniques durant son utilisation. Les absorbeurs d'ultraviolets évitent la photodégradation, et les antioxydants s'opposent à la rupture des liaisons dans les macromolécules sous l'action de l'oxygène et des agents polluants [20].

L'efficacité des stabilisants dépend de leur nature chimique et de leur mode d'action ainsi que leur association provoquant souvent un effet de synergie. Ils sont généralement utilisés à un taux de 1 à 5%.

A titre d'exemple on peut citer :

- Les composés organiques : phénols, époxydes, phosphites...
- Les sels minéraux de métaux : les carbonates, les phosphates, les silicates, les sulfates de plomb, de baryum, de l'étain... ;
- Les sels organiques de métaux : stéarate de calcium, stéarate de zinc...

I.5.2. Les plastifiants

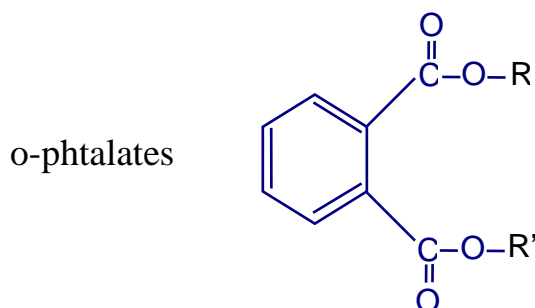
Dans les plastiques, les forces de liaison secondaires du type Van Der Waals, qui assurent la rigidité du matériau, donnent parfois un produit dur et cassant. On ajoute alors à cette matière des composés ayant pour but de la rendre plus molle et plus flexible, ce sont les plastifiants.

Les plastifiants doivent être stables, compatibles avec le polymère et miscibles avec ce dernier [21].

Parmi les plastifiants les plus utilisés on peut citer [22]:

- Les phtalates : les phtalates d'alcools en C_6 à C_{12} (nombre d'atomes de carbone des radicaux R et R' ci-dessous) peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils présentent le plus souvent un ensemble de propriétés requises acceptables.

Les plus courants sont le phtalate de dioctyle (DOP), le phtalate de diisooctyle (DIOP), le phtalate de diisononyle (DINP) et le phtalate de diisodécyle (DIDP).



- Les époxydes : l'huile de soja époxydée, les époxy stéarates...
- Les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques : les adipates, les azelates, les sébaçates.

I.5.3. Les lubrifiants

Ils empêchent la résine d'adhérer au métal des outillages lors de la mise en œuvre et facilitent ainsi le démoulage. Les lubrifiants à usage interne diminuent les frictions entre les grains au sein de la résine [23]. A cet effet, un lubrifiant doit réduire l'adhésivité de la résine sur l'outil et améliorer le glissement des molécules de cette dernière à l'état fluide.

Le rôle d'un tel corps incorporé à la dose d'environ 1% est donc complémentaire de celui du plastifiant, puisqu'il améliore la fluidité de la résine à la température de la mise en œuvre (extrusion ou moulage) ou la plasticité dans le cas du formage à chaud. D'autre part, le même lubrifiant, ou un autre lubrifiant, est à chaque moulage appliqué sur le moule, afin d'éviter le collage et d'améliorer l'aspect de l'objet moulé [24].

Les lubrifiants les plus couramment utilisés sont :

- Les stéarates métalliques ;
- Les acides gras ;

- Les cires de polyéthylène ;
- Les paraffines.

I.5.4. Les pigments et les colorants

Les premiers, insolubles, colorent et opacifient le polymère; les seconds, solubles et organiques, conservent à la résine sa transparence ou sa translucidité [25].

Les pigments les plus utilisés sont [26, 27] :

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

Pour les colorants :

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

I.5.5. Les antichocs

Les antichocs sont des polymères (polyéthylène ou polyéthylène chloré) et surtout des copolymères du type acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ou méthacrylate-butadiène-styrène (MBS) qui forment des systèmes multiphasés avec le polymère à renforcer et améliorent de ce fait sa résistance au choc. On les utilise en concentration de quelques pour cent, particulièrement dans le PVC [28, 29].

I.5.6. Les charges et les renforts

Tirés de substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques, ils sont utilisés afin de renforcer certaines propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques ou diminuent simplement le prix de revient du PVC.

Les charges les plus répandues sont la craie, le talc et dans une moindre mesure, l'oxyde de magnésium. Le PVC peut contenir jusqu'à 50% de charges, celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement [25].

Les types de charges, leurs propriétés, leurs utilisations et le taux d'incorporation de ces additifs dans les matières plastiques sont donnés dans le tableau I.2 [30].

Tableau I.2 : Les charges, leurs propriétés, leurs utilisations et leur taux d'incorporation [30].

Type de charge	Propriétés	Utilisation dans les résines	Taux d'incorporation (% en masse)
Produit organique naturel : - farine de bois.	- Réduit le retrait au moulage ; - Confère de bonnes propriétés électriques et de résistance aux chocs.	Phénoliques, alkides, mélamine, polyesters insaturés, aminoplastes	4 à 5
- farine d'écorce de fruits.	- Améliore l'écoulement ainsi que la brillance. - Diminue l'absorption d'eau.	alkides, mélamine, polyesters insaturés, PP, PE, ABS, Phénoliques.	4 à 5
Carbone : - Noir de carbone (carbon black).	- Stabilisant aux ultraviolets, facilite la réticulation.	PVC, PE, PU.	Jusqu'à 50 (en volume)
- Graphite	- Améliore la rigidité et la résistance au fluage.	Epoxydes, PPS, PTFE.	
Oxyde métallique : - Oxyde d'aluminium	- Améliore la résistance au feu.	Polyesters insaturés, PVC.	/
- Quartz	- Améliore la résistance à l'humidité et la résistance à la fissuration.	Epoxydes phénoliques, polyoléfines, PVC, polyamides, polyesters insaturés, polymères fluorés.	/
- farine de diatomées (le tripoli)	- Agent glissant pour les films ; - Améliore l'isolation thermique, électrique et phonique.	Polyuréthanes, polyesters insaturés, PVC, époxydes.	/
- Silice thermique (ou de pyrogénéation)	- Augmente la viscosité, améliore la thixotropie.	Thermodurcissables et thermoplastiques.	/
Silicates : - Talcs	- Apportent une pigmentation blanche à gris clair. - Améliorent l'écoulement. - Accroissent la rigidité des pièces.	PU, polyesters insaturés, PVC, époxydes, PE ,PP.	/

I.6. Dégradation et stabilisation thermiques du PVC

I.6.1. Dégradation au cours de la mise en œuvre

Dès 80°C, le polychlorure de vinyle commence à se décomposer en libérant principalement des vapeurs d'acide chlorhydrique en quantités croissantes avec la température [31].

La figure I.2 illustre la réaction de déshydrochloruration du PVC.

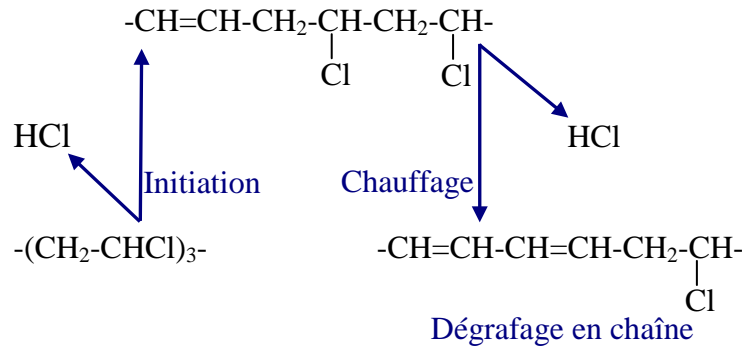


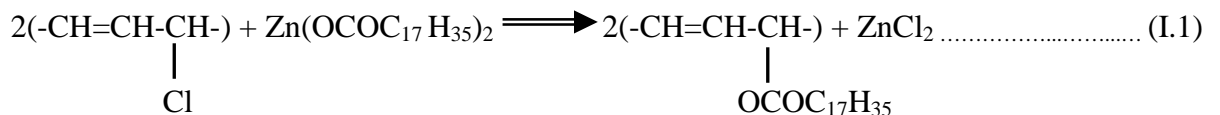
Figure I.2: Réaction de déshydrochloruration du PVC [31].

Des hydrocarbures aliphatiques et benzéniques peuvent également se former en plus faibles proportions [16]. Des traces de chlorure de vinyle monomère peuvent être libérées, si le polymère contient du monomère résiduel. D'autre part, certains adjuvants, en particulier les plastifiants peuvent se décomposer à partir de 150°C en libérant des aldéhydes.

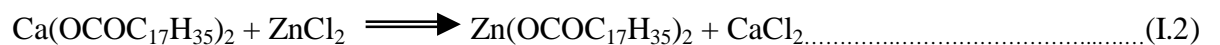
Pour un taux de départ d'HCl d'environ 1%, il y a perte des propriétés du matériau [31]. De plus, l'HCl libéré est nocif aussi bien pour les ouvriers que pour les machines.

I.6.2. Stabilisation thermique du PVC

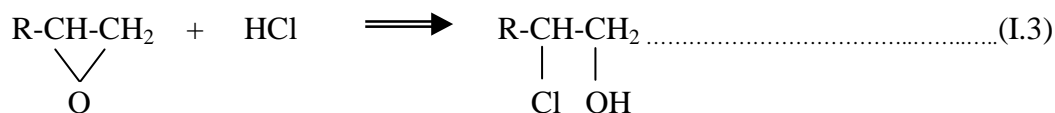
La faible stabilité thermique du PVC nécessite l'incorporation de stabilisants thermiques lors de la mise en œuvre. Les composés époxy sont connus comme stabilisants organiques du PVC, ils agissent en tant que capteurs de l'HCl libéré par le polymère et retardateurs de l'apparition d'une coloration visible. Ils sont utilisés en combinaison avec les carboxylates métalliques avec lesquels ils présentent des effets de synergie. Les stabilisants à base de stéarates de Ca et de Zn sont agréés alimentaires et leur action stabilisante vis-à-vis du PVC consiste à empêcher ou à limiter le départ d'HCl en chaîne [16, 32, 33] :



Le stéarate de Ca régénère le stéarate de Zn actif vis-à-vis de la substitution du PVC selon la réaction suivante :



Les stéarates de Zn et de Ca en présence des huiles de soja ou de tournesol époxydées ont présenté un excellent effet stabilisant. Cet effet peut être considéré comme résultat de la réaction facile de l'HCl avec le groupe époxy (réaction I.3), ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique [34].



I.7. Propriétés du PVC

Les différentes propriétés du PVC sont décrites ci-dessous [26, 35] :

I.7.1. Propriétés physiques

Le PVC est un polymère amorphe, mais il arrive, sur de courts segments de chaînes, qu'il puisse s'organiser en phases cristallines, le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15%.

Masse volumique :

- Mélanges non plastifiés : environ 1,4 g/cm³;
- Mélanges plastifiés : environ 1,2 à 1,3 g/cm³.

I.7.2. Propriétés chimiques

- Le PVC non plastifié résiste bien aux acides et aux bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques, par contre, il est très sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et aux cétones.
- Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Il peut poser des problèmes de migration de plastifiants.

I.7.3. Propriétés mécaniques

- Les PVC offrent une excellente rigidité jusqu'au voisinage de la température de transition vitreuse.
- Les PVC offrent une excellente résistance à l'abrasion.
- Les PVC sont fragiles au choc à basses températures (< -10°C).

I.7.4. Propriétés thermiques

Le PVC présente sa température de transition vitreuse entre 75 et 80°C, l'addition de plastifiants, diminue la température de transition vitreuse.

Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux. Il est prouvé que l'on ne retrouve pas de chlore à l'état libre. Les PVC plastifiés brûlent, en général, plus facilement. Le tableau I.3 illustre les propriétés du PVC rigide et plastifié [36, 37].

Tableau I.3 : Propriétés du PVC rigide et plastifié [36, 37].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC plastifié
Masse volumique	g/cm ³	1,4	1,16 – 1,35
Contrainte à la rupture	MPa	35 – 60	10 – 25
Allongement à la rupture	%	2 – 100	200 – 500
Dureté shore D	%	70 – 80	20 – 40
Température de fusion	°C	160 – 170	140 – 170
Température de transition	°C	75 – 105	(-50) – (-5)

I.8. Propriétés distinctives et limites d'utilisation du PVC souple et rigide

Le tableau I.4 récapitule les avantages et les inconvénients du polychlorure de vinyle souple et rigide [38, 39].

Tableau I.4 : Avantages et inconvénients du PVC souple et rigide [38, 39].

Polychlorure de vinyle	Avantages	Inconvénients
souple	<ul style="list-style-type: none"> - Souplesse comparable au caoutchouc ; - Soudure HF aisée. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tenue chimique réduite par l'adjonction de plastifiant ; - Nécessité d'antioxydants et d'agents de blocage.
rigide	<ul style="list-style-type: none"> - Bonne résistance chimique aux acides, bases, huiles, graisses, alcools ; - Bonne stabilité dimensionnelle; - Excellente résistance à l'abrasion 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilité au choc et au froid ; - Brunissement aux UV ; - Densité relativement élevée (1,4).

I.9. Applications du PVC

I.9.1. Applications du PVC rigide

Le PVC rigide peut être utilisé dans plusieurs domaines tels que [38] :

- tubes (adduction d'eau, bâtiment, assainissement, irrigation, drainage, gaine pour câble), raccords ;
- corps creux : bouteilles alimentaires (eau, huile, vin, vinaigre) ;
- emballages thermoformés (beurre, biscuits, confiseries, fruits, cachets pharmaceutiques...), blisters, couvercles ;
- profilés (volets roulants) ;
- cartes de crédit.



I.9.2. Applications du PVC souple

Les applications du PVC souple sont nombreuses et diverses : santé (poches à sang, équipements de dialyse...), agroalimentaire (films alimentaires), construction (câbles, revêtements pour toiture...), aménagement intérieur (revêtements de sol et de mur, câbles, rideaux de douche, tissus enduits...), automobile (protection pour carrosserie), bâches, tuyaux d'arrosage, textiles (toiles imperméables, cuir synthétique), chaussures (semelles), etc...[40].



I.10. Aspects toxicologiques du PVC, du monomère et des additifs

Le polychlorure de vinyle n'est pas considéré comme dangereux par lui-même à température ambiante. Du point de vue toxicologique, les risques sont beaucoup plus associés à la manipulation des monomères et des additifs.

I.10.1. Toxicité du polymère

L'importance du poids moléculaire du polychlorure de vinyle lui confère une inertie chimique et une insolubilité dans beaucoup de milieux réactionnels. Ainsi les enzymes digestives des parois intestinales ne dégradent pas les longues chaînes macromoléculaires, le polymère est rejeté en totalité. Dans l'ensemble, les macromolécules à poids élevé sont démunies de toxicité [41].

Néanmoins trois aspects doivent être surveillés au stade de la transformation dans les entreprises de plasturgie [21, 37] :

- La présence de poussières même inertes lorsque les résines et les additifs sont manipulés à l'état pulvérulent. Cependant, une étude fondée sur l'expérimentation animale et une observation sur l'homme évoquent la possibilité de lésions granulomateuses pulmonaires par inhalation des poussières fines de polymère.
- Les risques liés à une élévation de la température qui décomposerait le polymère et les additifs .
- L'éventuelle présence de monomère CVM car il est susceptible d'être libéré dans l'atmosphère au cours de traitements divers : manipulations ou pendant la première mise en œuvre à chaud.

I.10.2. Toxicité du monomère

Le chlorure de vinyle monomère (CVM) est gazeux à la température ambiante (le point d'ébullition du liquide est $-13,8^{\circ}\text{C}$). Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et les matières grasses. Lors de son élaboration le PVC contient toujours du monomère résiduel qui peut se désorber et migrer dans le milieu avec lequel il est en contact [37].

- **Toxicité aiguë**

Il provoque une irritation des muqueuses et en cas d'exposition massive une dépression du système nerveux central. Plusieurs cas d'intoxication aiguë sont survenus chez des travailleurs occupés au nettoyage des tanks ayant contenu du chlorure de vinyle ou se trouvant près d'une cuve de polymérisation ouverte. Les symptômes comportent : vertiges, désorientation, perte de conscience, mort ou amélioration rapide si le travailleur est amené promptement à l'air frais [42].

- **Toxicité chronique**

Il peut produire des lésions osseuses et dermites, cette lésion fut surtout observée parmi les travailleurs occupés dans le passé au nettoyage à la main des autoclaves de polymérisation du chlorure de vinyle. Le nettoyage automatique des autoclaves a fait disparaître ce risque.

En 1967, des manifestations digestives chez les travailleurs exposés au chlorure de vinyle : anorexie, nausées, pesanteur épigastrique ont été signalées.

Il est actuellement bien établi que, comme plusieurs hydrocarbures chlorés, le chlorure de vinyle peut attaquer le foie. Une exposition prolongée à une concentration de 300 ppm aboutirait déjà à la cirrhose [42].

I.10.3. Toxicité des additifs

- **Toxicité des plastifiants**

Il serait difficile de donner une idée générale de la toxicité de substances aussi variées ; mais on peut néanmoins retenir certaines remarques :

- ◆ Pour le groupe des esters, c'est la fonction acide dont est issu l'ester qui imprime la réaction physiologique à l'ensemble des constituants de ce groupe. Ainsi, les phosphates sont plus toxiques que les phtalates et ces derniers présentent une toxicité plus forte que celle des adipates.
- ◆ A l'intérieur de chaque sous-groupe, c'est la fonction alcool de ces esters qui aura une influence sur le caractère toxicologique, celui-ci peut varier sensiblement suivant qu'il s'agit de phtalate de méthyle, d'éthyle ou de butyle.
- ◆ En dehors de l'action physiologique de leur sous-groupe, certaines substances possèdent des propriétés toxicologiques qui leur sont propres.

Les esters de l'acide phtalique ont une toxicité aiguë faible. Ils peuvent être détectés dans le sang stocké dans des sacs en PVC et aussi dans le sang circulant et les tissus transfusés.

Des lésions hépatiques ont pu être reproduites chez les singes recevant lors de transfusions répétées pendant un an, une quantité de phtalate de di(2-ethylhexyl) de 20 à 70 mg, similaire à celle que peuvent recevoir des patients chroniquement transfusés. Ce plastifiant provoque lors d'administration prolongée une prolifération des peroxysomes hépatiques chez le rat et la souris. Il a été révélé aussi que le DEHP exerçait une action promotrice du cancer hépatique.

La possibilité d'extrapolation à l'homme des observations effectuées chez les rongeurs à savoir prolifération des peroxysomes et induction de cancers hépatiques reste un sujet très controversé [42].

• Toxicité des antioxydants

Un grand nombre de dérivés phénoliques sont utilisés comme antioxydants. Les phénols dénaturent et précipitent les protéines cellulaires ; ce sont donc des toxiques cellulaires directs.

Dans le cas d'intoxication aiguë due à l'ingestion ou à l'application sur la peau ou sur les muqueuses de composés phénoliques, des signes locaux et généraux peuvent apparaître tels que : une pâleur, des sueurs profuses, une soif intense, des nausées, des vomissements, une hypotension artérielle, une hémolyse, un coma et un œdème pulmonaire suivi d'une pneumopathie.

Dans le cas d'intoxication chronique, l'utilisation répétée peut entraîner les mêmes symptômes décrits pour l'intoxication aiguë [43].

• Toxicité des stabilisants

Les métaux en général ont une toxicité systémique, tel est le cas du plomb et de cadmium, de même les dérivés organiques de l'étain qui sont considérés comme des neurotoxiques. Cette toxicité s'exprime essentiellement par l'intoxication chronique car ils sont des toxiques cumulatifs [44].

Dans le cas des huiles, on peut citer : l'huile de soja époxydée ou l'huile de tournesol époxydée, dont la toxicité est faible à cause de leur encombrement stérique qui réduit fortement leur diffusion et donc leur migration. Il faut toutefois préciser que la toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec leur indice d'époxy [45].

I.10.4. Impacts sur l'environnement

A la fin de sa vie, si on ne le recycle pas, la combustion du PVC génère des dioxines, extrêmement toxiques et cancérigènes. Parfois, la combustion du PVC se fait sans flamme, à cause de son contenu chloré qui empêche l'inflammation. Une fumée contenant beaucoup de dioxines se dégage alors.

On peut éviter que ces substances nocives ne se répandent dans l'environnement en brûlant le PVC dans des usines spécialisées à une température supérieure à 900°C. Il y a alors une formation de chlorure d'hydrogène HCl qui est un gaz qui se combine très facilement avec la vapeur d'eau pour former un liquide très corrosif, l'acide chlorhydrique [46].

I.11. Réglementation sur le polychlorure de vinyle et ses additifs

Selon la directive 67/548/CEE, le CVM est classé comme substance cancérigène de catégorie 1 et l'HCl comme substance corrosive irritante pour le système respiratoire [47, 48] :

- Les directives 78/142/CEE, 80/766/CEE et 81/432/CEE reprennent les limites maximales que l'on peut retrouver, ainsi que les méthodes pour les déterminer [49].

Concernant le PVC, les réglementations existantes sont [50]:

- La directive 80/766/CEE du 08/07/80 concernant la méthode pour le contrôle de la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle monomère ;
- La directive 81/432/CEE du 29/04/81 concernant la méthode pour le contrôle du chlorure de vinyle monomère cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires ;
- La directive 84/360/CEE relative à la lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles s'applique aux processus de production du PVC et du CVM.
- La directive 98/24/CE concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu du travail.

Chapitre II

***Le sang, la transfusion sanguine
et les poches à sang***

II.1. Introduction

La transfusion sanguine est une thérapie couramment appliquée aux sujets souffrant d'insuffisance d'un ou de plusieurs constituants du sang ; c'est un instrument essentiel des soins de santé, et l'organisation des services de transfusion devrait faire par conséquent partie intégrante de toute politique sanitaire nationale.

Les débuts de la transfusion sanguine se situent au début du siècle précédent, après que *Karl Landsteiner*, utilisant la réaction d'agglutination érythrocytaire, eut découvert les groupes sanguins du système **ABO**. Depuis cette époque, les composants sanguins sont devenus des éléments indispensables de la thérapeutique dans de nombreuses disciplines médicales et chirurgicales [51].

Le système transfusionnel repose sur le bénévolat, le volontariat des donateurs, le respect de l'anonymat des receveurs et l'absence absolue de profits.

Un peu arbitrairement, quatre époques sont à distinguer dans le domaine de la transfusion [52]:

- L'époque du bras à bras : utilisation du sang total frais.
- L'époque du flacon en verre : utilisation du sang total conservé et fractionnement du plasma.
- L'époque de la poche plastique : séparation ou fractionnement physique du sang et transfusion plus sélective (globules rouges, plasma, plaquettes), qui sont appelés produit sanguins labiles (PSL).
- L'époque des machines : séparation *in vivo* des composants sanguins, transfusion plus rationnelle et plus efficace, c'est le prélèvement à partir d'un donneur du produit PSL dont on a besoin et réinjection des autres produits.

La transfusion des produits sanguins labiles lorsqu'elle est indispensable, permet de corriger le manque de globules rouges, de plaquettes ou de facteurs de coagulation contenus dans le plasma, en médecine ou en chirurgie. Elle est rigoureusement contrôlée et répond à des normes de sécurité et de qualité : sélection des donateurs, tests de dépistage sur chaque don, règles pour assurer la qualité du produit depuis le don jusqu'à la transfusion [53].

II.2. Les différentes étapes de la transfusion

Les différentes étapes de la transfusion sanguine sont [54]:

➤ *Le don du sang :*

Il est bénévole, volontaire et anonyme, mais une action de sensibilisation est indispensable, en particulier, en ce qui concerne l'innocuité pour le donneur. Toute personne saine âgée de 18 à 60 ans peut donner son sang, le prélèvement en général se fait tous les trois mois pour les hommes et quatre mois pour les femmes, le plus souvent à jeun ou après une prise de boisson sucrée. Il a

lieu soit dans les centres de transfusion sanguine (CTS), soit dans les centres de prélèvement mobiles.

Avant tout prélèvement, l'interrogatoire, l'examen médical et la prise de tension du donneur permettent d'éliminer certaines contre-indications. Le contrôle de l'HBs, HCV, la sérologie de la syphilis, la recherche du syndrome de déficit immunitaire acquis (SIDA) permettent d'écarter certaines personnes du don du sang.

➤ *Recueil et conservation du sang :*

Le sang est prélevé dans des poches étiquetées ; 400 à 500 millilitres (ml) sont ainsi recueillis. Un tube de prélèvement contenant quelques ml de sang avec un anticoagulant sert à la détermination du groupe sanguin et aux épreuves de compatibilité, un 2^{ème} tube sans anticoagulant sert aux examens sérologiques. L'étiquette sur la poche comporte le nom du centre de prélèvement, le numéro du don, le groupage ABO, Rhésus, la date de prélèvement, la date de péremption. Le sang est ensuite stocké dans le réfrigérateur à +4 °C pour une durée qui peut atteindre 45 jours, dans les centres de transfusion.

La poche de sang est centrifugée, le culot globulaire est séparé du plasma dont ce dernier sert à différentes préparations (concentré plaquettaire, plasma frais congelé, etc...).

➤ *La distribution du sang :*

Tout produit sanguin labile doit être inscrit sur la carte du receveur : le numéro de la poche, ainsi que la quantité distribuée. Sur le registre du centre de transfusion doivent figurer le service demandeur, le nom du receveur, le numéro de la poche, le groupage.

➤ *La transfusion proprement dite :*

Le produit sanguin labile délivré doit être transfusé à la personne titulaire de la carte receveur qui a été présentée.

II.3. Généralités sur les éléments figurés dans le sang

Le sang est constitué de différents éléments figurés circulant, en suspension dans le plasma. On distingue trois catégories d'éléments : les globules rouges ou hématies, saturés en hémoglobine qui est une protéine nécessaire au transport d'oxygène et à l'hématose tissulaire, les globules blancs ou leucocytes, intervenant dans la lutte contre les agents microbiens et la réaction immunitaire, et les plaquettes ou thrombocytes, jouant un rôle fondamental dans l'hémostase. Ces éléments sont de nature cellulaire : l'hématie est une cellule anucléée, le leucocyte une cellule nucléée, la plaquette un fragment de cytoplasme [55].

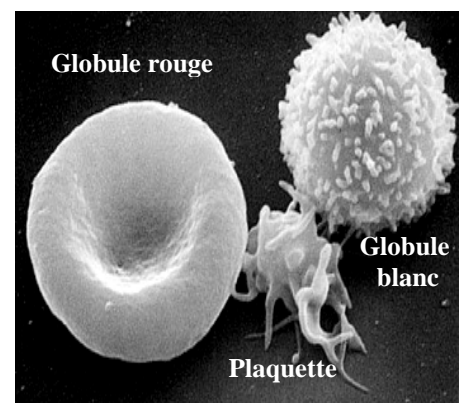


Photo n°1 : Constituants du sang [53].

Le plasma, élément liquide du sang, remplit les vaisseaux et véhicule de nombreuses molécules, parmi lesquelles des protéines (l'albumine, l'immunoglobuline, les protéines de coagulation) [56].

II.4. Les produits sanguins

Il existe deux catégories de produits sanguins [57] : les produits sanguins labiles et les produits sanguins stables (figure II.1).

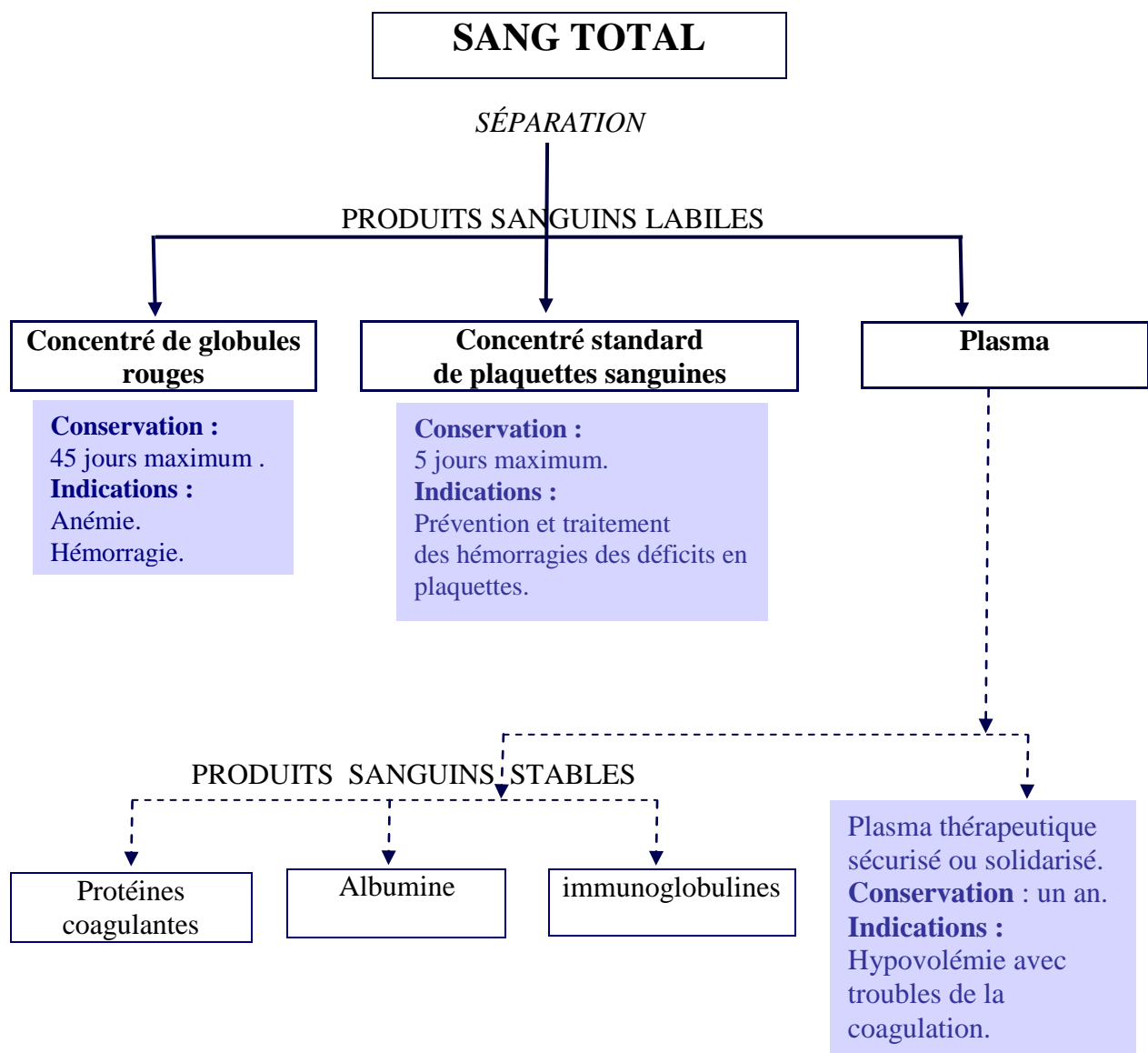


Figure II.1 : Les produits sanguins.

II.4.1. Les produits sanguins labiles

Le sang est prélevé dans un système de poches multiples déjà connectées les unes aux autres, assurant un prélèvement en milieu fermé (meilleure sécurité d'asepsie).

Les produits sanguins labiles sont obtenus par séparation primaire des éléments du sang, chaque unité thérapeutique est issue d'un don de sang ; durée de conservation limitée (de quelques jours à un an) ; règles strictes de conservation, de transport et d'utilisation.

II.4.1.1. Le sang total (ST)

On appelle sang total le sang veineux recueilli directement dans la poche plastique contenant une solution anticoagulante et de conservation. Sans aucune manipulation, il doit être conservé à une température comprise entre $+2^{\circ}\text{C}$ et $+8^{\circ}\text{C}$, pour une durée de 7 jours à compter de la fin du prélèvement.

L'exsanguino-transfusion du nouveau-né par le sang prélevé moins de 2 à 3 jours auparavant reste encore actuellement une des seules utilisations du sang total (dans le cas de groupe sanguin *O rhésus négatif*) [58].



Photo n°2 : Sang total.

II.4.1.2. Le concentré de globules rouges (CGR)

Le sang (450 ± 10 mL) est prélevé dans une poche multiple, contenant une solution anticoagulante-préservatrice CPD (Citrate, Phosphate, Dextrose), centrifugé et séparé en globules rouges et plasma dans la 1^{ère} et la 2^{ème} poche. Les érythrocytes sont collectés dans une 3^{ème} poche contenant une solution additive de SAG-Mannitol (NaCl, Dextrose, Adénine, Mannitol, Glucose), qui permet la préservation des hématies et l'augmentation de la durée de stockage. Le produit est conservé à $+4 \pm 2^{\circ}\text{C}$, pour un maximum de 45 jours [58].



Photo n°3 : Concentré de globules rouges.

II.4.1.3. Le plasma frais congelé (PFC)

Le plasma frais congelé humain homologue est un plasma provenant d'un seul donneur, obtenu à partir d'une unité de sang par centrifugation et mis à congeler dès que possible, au maximum 2 heures qui suivent la fin du prélèvement de sang. Il est conservé à une température inférieure ou égale à -30°C pendant 6 mois au maximum à partir de la date de prélèvement [59].

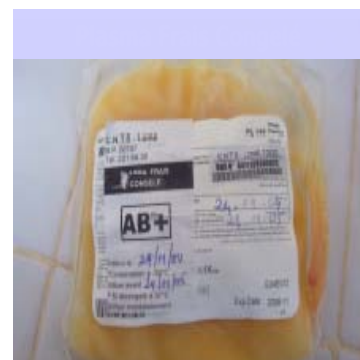


Photo n°4 : Plasma frais congelé.

II.4.1.4. Le concentré de plaquettes (CP)

Ce sont des suspensions de plaquettes extraites d'unités de plasma frais par double centrifugation. Dans l'attente d'utilisation, ils sont conservés au centre de transfusion à une température comprise entre +18°C et +22°C en agitation lente et continue pendant une durée maximale de 5 jours [57, 60].



Photo n°5 : Concentré de plaquettes.

II.4.2. Les produits sanguins stables (PSS)

Appelés aussi médicaments dérivés du sang (MDS), ils sont dérivés du plasma et produits par des techniques industrielles de fractionnement (Albumine, Immunoglobulines, facteurs de coagulation), leur durée de conservation est plus longue que celle des PSL, elle peut atteindre 5 ans [61].



Photo n°6: Produits sanguins stables.

II.5. Indications et possibilités d'emploi du sang total et des différents produits labiles

Elles sont indiquées ci-dessous [62]:

- ◆ *Sang total (ST) :*
 - exsanguino-transfusion ;

- ◆ *Le concentré de globules rouges (CGR):*
 - anémies aiguës et chroniques ;

- ◆ *Le plasma frais congelé (PFC) :*
 - déficit en facteurs de coagulation ;
 - coagulation intravasculaire disséminée aiguë ;
 - déficit de plusieurs facteurs de la coagulation, notamment dans les maladies du foie ou lors d'un déficit en vitamine K avec risque d'hémorragie.

- ◆ *Le concentré de plaquettes (CP):*
 - thrombopénie par production diminuée ou par destruction augmentée ;
 - thrombopénie lors de transplantation de moelle osseuse, lors de transplantation d'autres organes, lors d'une chimiothérapie qui diminue fortement le nombre de plaquettes.

II.6. La transfusion sanguine en Algérie

La transfusion sanguine est passée par trois étapes [63]:

- *La période post-coloniale (1962-1986) :*
Les établissements de transfusion étaient au nombre de trois : un centre national de transfusion sanguine (CNTS) à Alger et deux centres de transfusion sanguine (CTS) à Constantine et à Oran.
- *La période du Comité national de transfusion sanguine (1986-1994) :*
Cette période a été marquée par des tentatives d'organisation de la transfusion sanguine à travers tout le territoire national.
- *La période de l'Agence nationale du sang :*
L'Agence nationale du sang est un organisme administratif né en 1994 qui a pris en charge la restructuration du réseau transfusionnel, la coordination et la contribution à l'élaboration des textes de lois réglementant la transfusion sanguine.

II.7. Description des poches à sang en PVC

Le tableau II.1 décrit la composition générale d'une poche à sang en PVC [64].

Tableau II.1 : Formulation typique d'une poche à sang en PVC [64].

Composition	%
PVC	~ 55
Plastifiant (DEHP)	≤ 40
Octanoate de zinc	≤ 1
Stéarate de zinc	≤ 1
N,N'di-acyl ethylene diamine	≤ 1
L'huile de lin ou de soja époxydée	≤ 10

II.8. Etudes d'interactions des poches à sang - produits sanguins

Depuis que Jaeger et Rubin ont émis en 1970, la possibilité de contamination du sang entreposé dans des poches en PVC [2], beaucoup d'études ont été effectuées ultérieurement afin de mettre en évidence et de confirmer cette possibilité de migration des constituants que ce soit : des plastifiants, des stabilisants ou autres, à partir du plastique utilisé dans la fabrication des poches à sang et les différents facteurs accentuant ce phénomène [3, 4]. Ainsi, il été prouvé que le di (2-ethylhexyl) phtalate (DEHP) peut migrer de la paroi des poches en PVC et former des métabolites toxiques dans le sang et ses dérivés [5]. Ce phénomène de migration ou de lixiviation dépend de la température du conditionnement, du temps de contact, de l'agitation et du taux des lipides dans le fluide [6].

Des recherches ont été faites afin de réduire la migration du plastifiant à base d'ester de phtalate par irradiation UV, d'autres ont suggéré de développer des additifs plus stables et plus compatibles avec le polymère ou de traiter la surface afin de réduire le phénomène de migration [7, 8, 65].

Chapitre III

***Théorie de la diffusion
dans les liquides***

III.1. Introduction

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

En effet, au début de la migration des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre, le matériau est complètement pénétré et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux.

Ainsi, il est donc impossible de réduire tous les phénomènes possibles en matière de migration à un même dénominateur ni de les présenter dans une formule générale. Puisque la migration dépend, d'une part, du matériau dont est constitué l'emballage et, d'autre part, du milieu en contact avec celui-ci [66, 67].

Parallèlement à l'ensemble des études effectuées sur le phénomène de migration entre un contenu et son contenant, un certain nombre d'approches théoriques du processus ont été formalisées. Toutes issues des lois de Fick, elles sont également nombreuses et variées, suivies ou non d'une confrontation avec l'expérience [68].

III.2. Modes de transfert

La migration peut avoir lieu soit sous l'influence du mouvement brownien, on parle dans ce cas d'une diffusion moléculaire, soit sous l'influence d'une turbulence à l'intérieur du fluide qui est la diffusion turbulente [69].

III.2.1. Diffusion moléculaire

Se réalisant à l'échelle moléculaire, les molécules se déplacent les unes par rapport aux autres, dans le but d'homogénéiser le gradient de concentration dans le milieu. On observe ce type de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase au repos ou animée d'un mouvement laminaire.

III.2.2. Diffusion turbulente

On observe ce type de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase en mouvement turbulent, le déplacement dans ce cas peut être favorisé par un système extérieur tel qu'un système d'agitation.

III.3. Théorie de la diffusion dans les liquides

Le processus de diffusion aura lieu tant qu'un gradient de concentration sera présent. Ce processus de diffusion se termine lorsque pour un produit (par exemple un additif), un équilibre s'établit entre la concentration des deux phases (la paroi de l'emballage et l'espace à l'intérieur ou à l'extérieur de l'emballage).

Il est d'ailleurs plus correct de dire qu'une diffusion s'effectuera à partir du milieu de potentiel chimique le plus élevé jusqu'au moment où une valeur moyenne sera atteinte [70].

Le transfert de matière est la migration d'un constituant d'un système depuis une région où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre (figure III.1) [67].

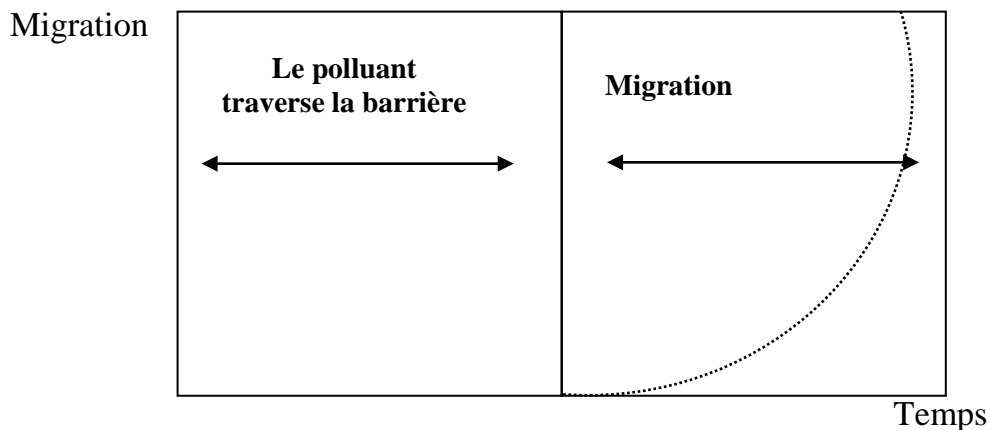


Figure III.1 : Pénétration d'un polluant à travers la barrière fonctionnelle.

III.3.1. Première loi de Fick

La mobilité des espèces migrantes est donnée par :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (\text{III.1})$$

J : Flux de matière ($\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

D : Coefficient de la diffusion de la substance considérée ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

C : Concentration de la substance dans la matière plastique (g.cm^{-3}).

X : Epaisseur de la matière plastique (cm).

La relation n'est expérimentalement linéaire que dans les écarts de concentrations faibles [71].

III.3.2. Deuxième loi de Fick

En régime transitoire, c'est-à-dire lorsque le flux varie avec le temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation bilan, pour les espèces conservatrices, c'est l'équation de continuité [72] :

$$\frac{\partial J}{\partial X} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{III.2})$$

Démonstration :

Considérons un cylindre parallèle à la direction de la diffusion et dont la section est l'unité. Soit un petit volume limité par les plans P et P' d'abscisses x et x+dx à travers lesquels les flux de particules dirigés de gauche à droite valent respectivement J(x) et J(x+dx) [70].

La quantité de matière accumulée pendant l'intervalle de temps dt dans le cylindre limité par P et P' vaut :

$$[J(X) - J(X + dX)]dt = -\frac{\partial J}{\partial X} dX dt \quad (\text{III.3})$$

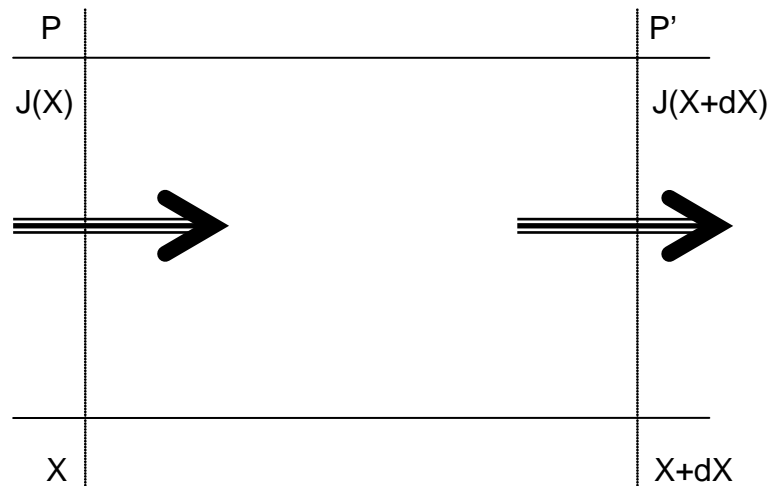


Figure III.2 : Diffusion en régime transitoire.

Par application de la formule des accroissements finis, cette quantité est égale à la variation du nombre de particules dans le volume $L \cdot dX$, soit :

$$[C(t + dt) - C(t)]dX = \frac{\partial C}{\partial t} dt dX \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial X} \quad (\text{III.5})$$

En injectant l'équation (III.1) dans (III.5), on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (\text{III.6})$$

C'est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Elle ne peut être résolue analytiquement tant que D dépend de la concentration et donc de X et t.

Mais dans le cas où D est indépendant de la concentration alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (\text{III.7})$$

où :

D : Coefficient de diffusion de la substance qui migre.

C : Concentration de la substance qui migre à l'abscisse X et au temps t.

Il existe des expressions analytiques différentes pour la résolution de l'équation (III.7), elles dépendent des conditions initiales et des conditions aux limites spécifiques au problème étudié.

III.4. Processus de transfert de matière

Lors du transfert de matière, une substance qui migre d'une phase A vers une phase B passe successivement par les étapes suivantes :

- Le transfert au sein de la phase A.
- La traversée de l'interface.
- Le transfert au sein de la phase B.

Il y'a donc deux processus distincts, le transfert au sein des phases et la traversée de l'interface.

III.4.1. Traversée de l'interface

Si le coefficient D gouverne l'étape de diffusion, la traversée de l'interface est régie par le coefficient de répartition K. Il sera donc un facteur déterminant dans l'étude de la migration des additifs du polymère vers le milieu au contact. Dans ce cas il est défini comme étant le rapport des concentrations de l'additif dans le polymère (P) et dans le milieu au contact (A) à l'équilibre (temps ∞) [45] :

$$K \frac{P}{S} = \frac{C_{i,\infty}^P}{C_{i,\infty}^S} \quad (\text{III.8})$$

Avec :

$K_{P/S}$: Coefficient de répartition de l'additif (i) entre le polymère et le milieu au contact.

$C_{i,\infty}^P, C_{i,\infty}^S$: Concentrations de l'additifs dans le polymère et dans le milieu au contact à l'équilibre, respectivement.

La valeur du coefficient K dépend de la polarité du milieu au contact ; ainsi, il a été constaté que le coefficient de répartition est élevé lorsqu'il s'agit des milieux aqueux, mais très faible dans le cas des corps gras. En effet, les additifs ont une polarité voisine de celle du polymère, or les corps gras présentent une polarité comparable à celle des polymères, par conséquent les solubilités des additifs dans le polymère et dans les corps gras sont alors proches [45].

III.4.2. Transfert au sein des phases

Le transport au sein des phases est dû à la diffusion moléculaire. Le déplacement des particules tend à homogénéiser le milieu en diminuant les gradients de concentration des divers constituants.

Comme en régime transitoire, le flux de diffusion n'est pas constant, il dépendra donc de la concentration, du temps et de l'espace ; par conséquent l'accès aux valeurs de D est souvent difficile, en particulier dans les systèmes polymères – liquides, la loi de Fick ne peut pas décrire la diffusion de façon adéquate [73].

Chapitre IV

***Description des techniques
expérimentales d'analyse
utilisées***

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

IV.1.1. Domaines d'applications

Après avoir vu sa position privilégiée menacée par d'autres méthodes comme la RMN ou la spectrométrie de masse, la spectroscopie infrarouge a connu grâce au développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), un nouvel essor qui lui permet d'occuper une place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères. Les possibilités offertes par la spectrométrie infrarouge dans le domaine des matériaux sont en effet multiples et donnent lieu à de nombreuses applications. La spectroscopie infrarouge permet ainsi d'obtenir des informations détaillées sur [74]:

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

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissement de diverses origines [75-78]. Elle est devenue une méthode d'analyse de routine des polymères dans de très nombreux laboratoires universitaires et industriels.

IV.1.2. Principe et appareillage

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

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [79].

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier est basé sur le principe de fonctionnement de l'interféromètre de *Michelson* qui, en 1881, a développé un appareil doté d'un miroir mobile appelé interféromètre; ce dernier, dans le but d'améliorer la sensibilité du dispositif, est utilisé comme élément optique qui permet la détermination de toutes les énergies de transmission à chaque instant [80].

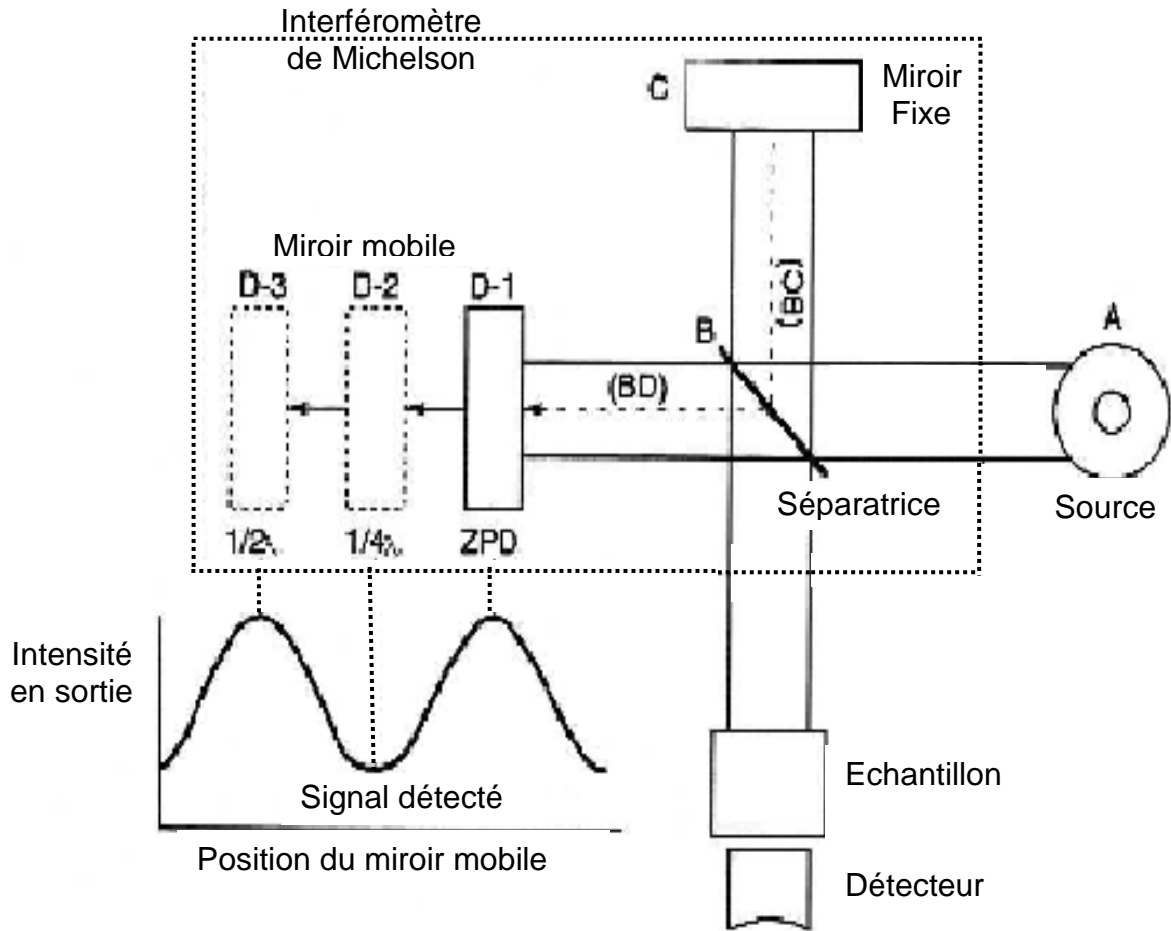
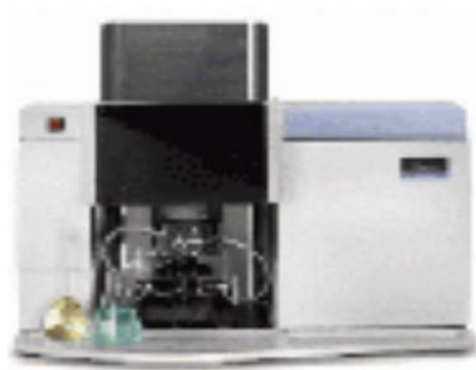


Figure IV.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [79].

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice, la moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice est dirigé sur le miroir mobile ; quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile, le faisceau modulé des deux miroirs est alors réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [74].

IV.2. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie par absorption, permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions. C'est une technique quantitative, simple, sélective, peu chère, très documentée (un COOK BOOK livré avec l'appareil) [81]. La SAA a un large domaine d'applications dans l'analyse des matières plastiques, elle permet de mettre en évidence la migration ou la non migration spécifique de différents additifs, ainsi que les métaux à l'état de traces [82, 83].



IV.2.1. Rappel théorique

Dans le processus d'absorption, l'électron passe de l'état énergétique fondamental à un état supérieur à la suite d'une excitation de photons, c'est-à-dire à la suite d'irradiation par la lumière avec une fréquence déterminée, satisfaisant la condition $E_k - E_o = h\nu$. Comme en spectrophotométrie d'absorption moléculaire, la loi de BEER-LAMBERT est valable en absorption atomique [84].

$$A = \lg(I_o / I) = kbc \quad (IV.1)$$

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

I_o : intensité incidente ;

I : intensité ayant traversé le nuage atomique ;

k : coefficient d'absorption ;

b : épaisseur de la couche absorbée ;

c : concentration de l'élément à déterminer.

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

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

$$N_k = N_o \cdot [g_k / g_o] \cdot \exp(-E_o/kT) \quad (IV.2)$$

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

N_o : nombre d'atomes du niveau fondamental (non excité) avec E_o=0 ;

g_k : poids statique au niveau k.

IV.2.2. Appareillage

Tout instrument d'absorption atomique (SAA Flamme, SAA Four, SAA FIAS), contient les mêmes éléments de base à savoir [85]:

- ◆ Une source de lumière qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ_0 , (lampe à cathode creuse ou lampe sans électrode) ;
- ◆ Un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- ◆ Un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental, (flamme, four ou cellule en quartz) ;
- ◆ Un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde λ_0 ;
- ◆ Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

A côté de ces éléments essentiels, nous trouvons l'un ou l'autre complément suivant le degré de perfectionnement de l'appareil, il peut s'agir :

- ◆ D'un diviseur de faisceau lumineux dans les appareils à double faisceau ;
- ◆ D'un correcteur d'absorbance non spécifique, (lampe au deutérium, champ magnétique) ;
- ◆ D'un système permettant la visualisation des signaux spécifiques et non spécifiques.

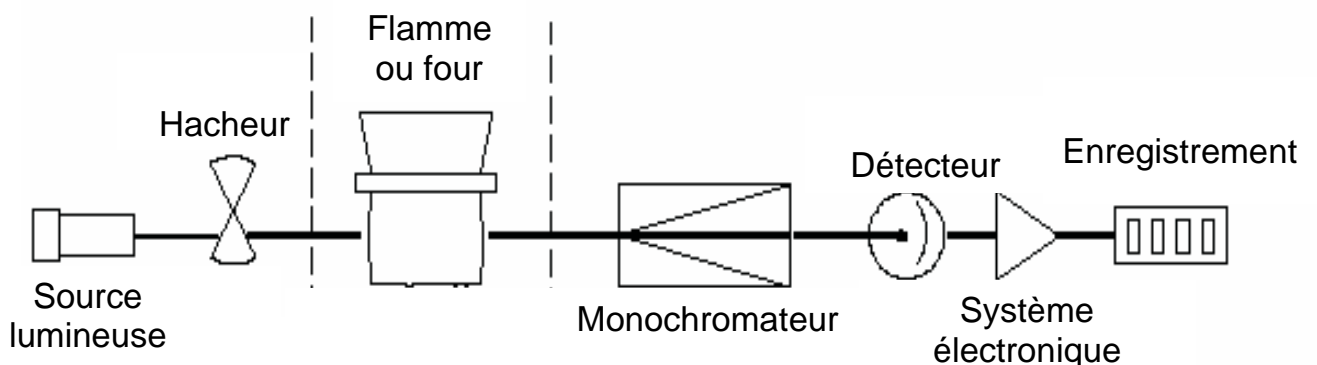


Figure IV.2 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [86].

IV.3. Chromatographie en phase gazeuse (CG)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des gaz et des composés susceptibles d'être vaporisés sans décomposition à une température appropriée.

Ainsi, la chromatographie en phase gazeuse conduit essentiellement à séparer un mélange complexe de solutés, dilué dans un gaz en une succession de mélanges binaires soluté-gaz porteur, elle a donné naissance à une méthode d'analyse au sens moderne du mot dans laquelle, l'instant de la sortie des pics conduit à l'identification des composés et l'aire délimitée par ces pics à l'évaluation quantitative de leurs concentrations dans l'échantillon [87].

IV.3.1. Historique

Bien que certains historiens fassent remonter l'origine de la chromatographie jusqu'à l'Antiquité, on revient généralement aux travaux du botaniste russe *Tswett*, qui en séparant les pigments de la chlorophylle sous la forme d'anneaux colorés sur une colonne remplie de carbonate de calcium a donné le nom de **chromatographie** (séparation selon les couleurs) à la méthode (1903).

Ont été rassemblées ici quelques grandes dates de l'évolution de la chromatographie [88]:

- 1903- Séparation des pigments (Tswett).
- 1931- Séparations préparatives (Kuhn et Lederer).
- 1938- Chromatographie sur couche mince (Ismailov et Shraiber).
- 1939- Chromatographie par échange d'ions (Samuelson).
- 1941- Chromatographie de partage (Martin et Synge).
- 1952- Chromatographie en phase gazeuse sur colonnes remplies (James et Martin).
- 1954- Séparation des acides aminés par chromatographie d'échange d'ions (Moore et Stein).
- 1959- Chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires (Golay).
- 1962- Chromatographie en phase supercritique (Klesper).
- 1968- Chromatographie en phase liquide à haute performance (Gidding et Kirkland).

IV.3.2. Principe

Comme toute méthode chromatographique, les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite *phase stationnaire*, l'autre en mouvement dite *phase mobile*. De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un très grand nombre de fois pour chaque espèce de manière continue, permettant ainsi l'exploitation de différences minimales du coefficient de distribution des espèces entre les deux phases. Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder ; il en résulte que les analytes

ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celle de la phase mobile, d'où la notion de la rétention et la possibilité de séparer [88].

IV.3.3. Appareillage

Il est constitué des parties suivantes [89] :

◆ **Source de gaz :**

Le gaz conservé dans des bouteilles métalliques, sous forte pression est introduit après passage par un détendeur dans le système chromatographique.

◆ **Chambre d'injection :**

L'échantillon à analyser préalablement mis en solution dans un solvant très volatil est injecté à l'aide d'une microsiringue, cette chambre possède une double fonction :

- Provoquer la volatilisation instantanée de l'échantillon introduit.
- Assurer le mélange homogène de la vapeur ainsi formée et du gaz vecteur.

◆ **Le four :**

Il est destiné à recevoir les colonnes et à les porter à la température désirée qui peut être ajustée au degré près.

◆ **La colonne :**

Cette colonne est un tube étroit destiné à contenir la phase stationnaire. De très nombreux matériaux sont utilisés : cuivre, aluminium, plastique ; cependant les colonnes les plus usuelles sont en acier inoxydable ou en verre.

◆ **Les détecteurs et enregistreurs:**

Placés à l'extrémité des colonnes, les détecteurs décèlent la présence des substances dans le gaz vecteur au fur et à mesure de leur élution. Ces substances modifient une propriété physique ou parfois chimique de ce gaz et ces variations sont transformées par le détecteur en signaux électriques, qui sont amplifiés et transcrits sous forme graphique par l'enregistreur.

IV.4. Spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse est un outil employé dans l'analyse d'un grand nombre de types d'échantillons. Sa haute sensibilité, associée à la fois à une bonne sélectivité et à une bonne spécificité, en a fait au cours des trente dernières années une technique d'analyse extrêmement puissante pour la caractérisation structurale des molécules organiques [90].

IV.4.1. Principe

Le principe de la spectrométrie de masse est le suivant : un composé organique introduit dans le spectromètre de masse, est ionisé par bombardement électronique. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques, puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport *masse/charge* (m/z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire [91].

Le signal obtenu est en 3 dimensions :

- Temps de rétention (t_r) ;
- Masse (m) sur charge (z) ;
- Intensité (I).

IV.4.2. Appareillage

Le spectromètre de masse se compose de quatre parties [92]:

- ◆ **Le système d'introduction de l'échantillon :** l'échantillon peut être introduit directement dans la source, ou encore par l'association à une méthode séparative (chromatographie en phase liquide, chromatographie en phase gazeuse, électrophorèse capillaire, etc...).
- ◆ **La source d'ionisation :** elle consiste à vaporiser les molécules et à les ioniser. Une source d'ionisation peut être utilisée soit en mode positif pour étudier les ions positifs, soit en mode négatif pour étudier les ions négatifs.
- ◆ **L'analyseur :** permet de séparer les ions en fonction de leur rapport *masse/charge* (m/z). Il existe des analyseurs basse résolution : le quadripôle ou quadrupôle (Q), le piège à ions 3D (IT) ou linéaire (LIT), et des analyseurs haute résolution, permettant de mesurer la masse exacte des analytes.
- ◆ **Le détecteur et le système de traitement :** le détecteur transforme les ions en signal électrique. Plus les ions sont nombreux, plus le courant est important, de plus, le détecteur amplifie le signal obtenu pour qu'il puisse être traité informatiquement.

IV.5. Couplage CG/SM

IV.5.1. Principe

La CG/SM permet d'obtenir pour les polymères dans le cadre de leur analyse et de leur caractérisation, en se basant sur l'ensemble des produits détectés et identifiés par SM [90, 93]:

- Un chromatogramme empreinte pour l'identification du polymère analysé, (à partir de la CG) ;

et à partir de l'exploitation des spectres de masse :

- Les séquences d'enchaînement des motifs monomères ;
- Les branchements, les nœuds de réticulation et de substitutions latérales des chaînes polymères ;
- Les séquences des copolymères et les modifications induites par les systèmes de polarisation ;
- Les additifs et les impuretés présents dans les matériaux.

IV.5.2. Appareillage

Selon les modèles de CG/SM compacts, plusieurs régions principales peuvent être distinguées [94]:

- ◆ **Le chromatographe** : toujours présent, constitue le dispositif d'introduction des échantillons dilués par le gaz vecteur ;
- ◆ **L'interface** : permet de raccorder le chromatographe au spectromètre de masse ;
- ◆ **La source** : dans laquelle les molécules sont ionisées. Pour le problème de vide, une distinction est faite entre la source d'ions proprement dite, ou « bloc de source » et l'enceinte du spectromètre de masse qui renferme cette source, désignée par « enveloppe de la source » ;
- ◆ **L'analyseur** : où les ions sont séparés en fonction de leurs rapport m/z ; les analyseurs les plus fréquents sont de deux types : les quadripôles et les trappes d'ions ;

- ♦ **Le détecteur** : qui transforme les courants d'ions en signaux électriques mesurables par une chaîne d'acquisition et de traitement.

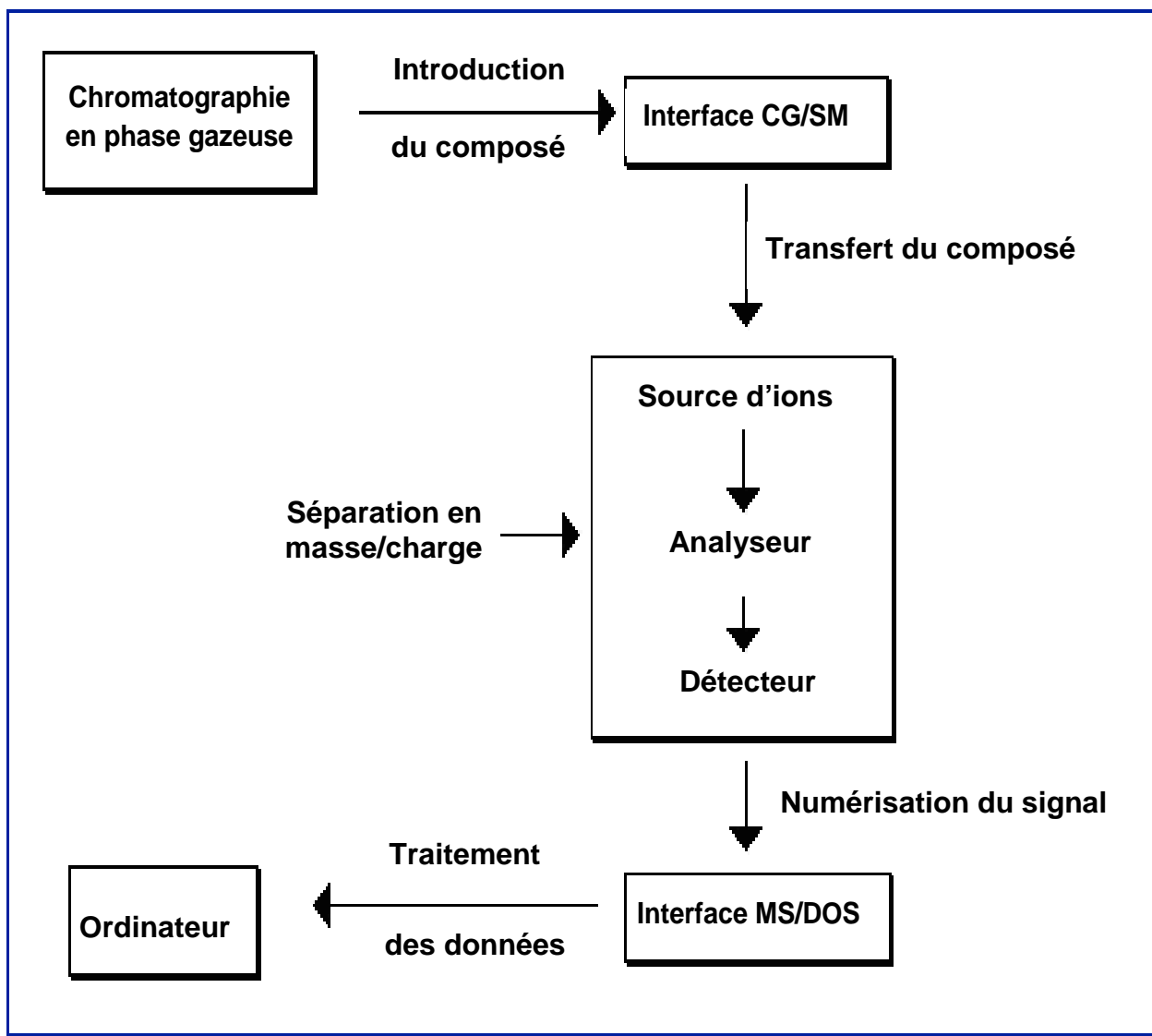


Figure IV.3 : Couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse [91].

***METHODOLOGIE
EXPERIMENTALE***

***RESULTATS
DISCUSSION***

Chapitre V

***Produits utilisés et modes
opérateurs***

V.1. Etude des migrations spécifiques

V.1.1. Description des poches à sang de Baxter

Les poches à sang utilisées dans cette étude sont des poches triples, chaque unité se compose d'une poche primaire contenant 63 ml de solution d'anticoagulant CPD pour le prélèvement de 450 ml de sang, d'une deuxième poche de transfert contenant 100 ml de solution SAG-M et d'une troisième poche de transfert sans solution. La composition des solutions de CPD et de SAG-M est donnée en annexe H.

Le plastique constituant ces poches est souple d'une couleur jaune pâle translucide.

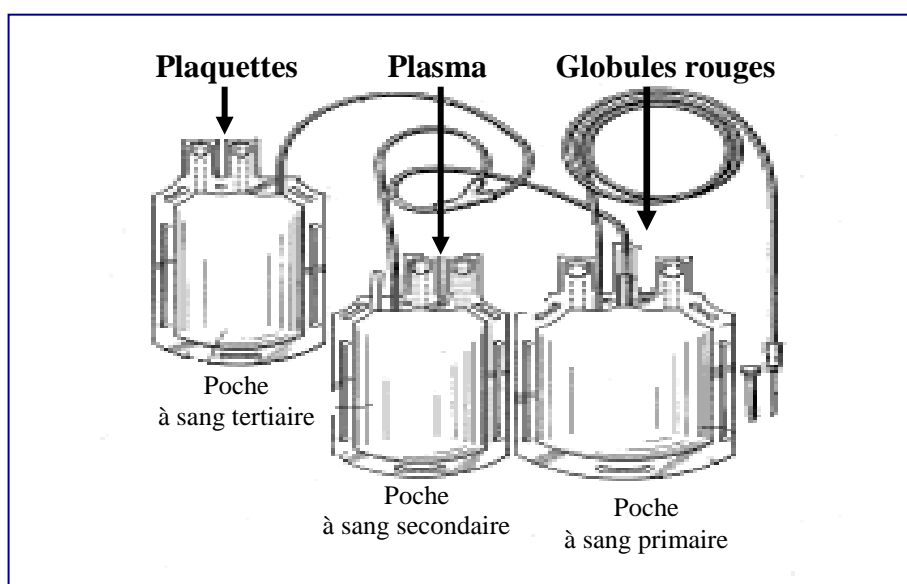


Figure V.1 : Schéma d'une poche à sang triple.

V.1.2. Préparations des produits sanguins labiles au CTS de Bab El Oued

Le prélèvement de sang total (450 ml) est effectué dans la 1^{ère} poche contenant l'anticoagulant CPD en assurant une agitation régulière. Une fois le sang total est collecté, la poche de sang (triple) est centrifugée puis placée sur une presse pour extraire le plasma ainsi que le concentré plaquettaire, ces derniers sont transférés dans la troisième poche vide. Le concentré de globules rouges recueilli dans la première auquel on ajoute la 2^{ème} solution d'anticoagulant SAG-M, est stocké dans le réfrigérateur à une température de +4°C pour une durée de 42 jours au maximum.

La poche qui contenait le plasma et le concentré plaquettaire est centrifugée encore une fois puis placée sur la presse afin de séparer les plaquettes et le plasma :

- Les plaquettes sont conditionnées dans la troisième poche qui était vide, à une température de +18±2 °C sous agitation; pour une durée maximale de cinq jours.

- Le plasma est transféré dans la deuxième poche qui contenait la solution SAG-M, puis conservé à une température de -30°C pendant six mois.

V.1.3. Essais de migration

Une fois que toutes les poches conditionnant les constituants du sang sont stockées aux températures recommandées, des prélèvements réguliers ont été effectués :

- Pour les poches à sang contenant les globules rouges : 5^{ème} jour, 10^{ème} jour, 15^{ème} jour, 20^{ème} jour, 25^{ème} jour, 30^{ème} jour, 35^{ème} jour, 40^{ème} jour, 45^{ème} jour.
- Pour les poches à sang contenant les plaquettes : 1^{er} jour, 2^{ème} jour, 3^{ème} jour, 4^{ème} jour, 5^{ème} jour.
- Pour les poches à sang contenant le plasma : 10^{ème} jour, 20^{ème} jour, 1^{er} mois, 2^{ème} mois, 3^{ème} mois, 4^{ème} mois, 5^{ème} mois, 6^{ème} mois, 7^{ème} mois.

V.2. Appareillages et méthodes d'analyse

Avant de procéder à l'analyse, les poches contenant le culot globulaire et celles contenant les plaquettes 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. Les poches à sang contenant le PFC ont été mises dans un bain marie réglé à une température de $+37^{\circ}\text{C}$, vidées puis rincées et séchées dans les mêmes conditions que les précédentes. La poche témoin prise dans cette étude est la poche à sang avant le conditionnement, rincée à l'eau distillée puis séchée à $+40^{\circ}\text{C}$.

V.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 sang et d'effectuer une étude qualitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

b) Matériel utilisé

Le spectromètre utilisé est de marque JASCO : FT/IR-430 relié à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Résolution : 8cm^{-1} ;
- Nombre de scans : 120 ;
- Domaine de fréquence : (4000-400) cm^{-1} ; pour la technique DRIFT.
(4000-650) cm^{-1} ; pour la technique HATR.

a) Mode opératoire

La technique DRIFT (reflectance infrared Fourier transform) est surtout utilisée pour l'analyse des poudres et l'analyse des fibres. L'échantillon est mélangé avec du KBr (1 à 5% en poids). Les rayons IR pénètrent dans l'échantillon et y sont diffusés, après ils se retrouvent à la surface pour être collectés. Leur énergie est réfléchiée d'une manière diffuse et collectée. Ainsi, l'énergie est focalisée sur l'échantillon où elle est réfléchiée d'une manière diffuse par l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue.

La technique HATR (horizontal attenuated total reflectance) est utilisée pour l'analyse des échantillons liquides et pâtes. Elle consiste à étaler l'échantillon sur la face supérieure d'un cristal transparent ZnSe, parallélépipédique dont l'épaisseur est soigneusement choisie par le constructeur (PIKE technologie) et l'indice de réfraction relatif élevé. Ce cristal est éclairé par la source sous un angle d'incidence qui dépend de l'angle critique de chaque matériau. La lumière subit plusieurs réflexions/absorptions à l'intérieur du cristal avant d'être recueillie.

Avant de procéder à ces analyses, les échantillons ont été traités et préparés sous forme de films très fins avec et sans purification selon le mode opératoire suivant :

Une masse de 0,2g d'échantillon a été dissoute dans 8 ml de tétrahydrofurane (THF), la solution obtenue est divisée en deux, une partie a été étalée sur verre de montre sous forme de film très fin et séchée à une température de +40°C (films non purifiés), tandis que l'autre partie a été précipitée avec du méthanol, filtrée puis redissoute dans le THF, étalée sur verre de montre et séchée à +40°C pendant 24 heures (films de PVC purifiés).

Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé et mis entre deux disques de KBr (méthode sandwich) afin d'obtenir le spectre correspondant.

V.2.2. La spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (S.A.A) est appliquée dans le but de déterminer la teneur en métaux dans la poche à sang témoin (avant le conditionnement), qui correspond à 0 jour et dans les poches à sang conditionnant les globules rouges, les plaquettes et le plasma, mises dans les conditions réelles de conservation à différentes températures, pendant des périodes variées, afin d'étudier le phénomène de migration.

a) Mode opératoire

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [95]:

- Peser une prise d'essai de 0,2 g de chaque poche à sang dans un creuset en porcelaine ;
- Introduire le creuset en porcelaine dans un four à moufle à 900°C pendant deux heures ;

- Laisser les creusets refroidir ;
- Ajouter 1 ml d'acide nitrique supra pur ;
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 10 ml avec le même solvant dans une fiole jaugée.

Les éléments dosés sont : le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le nickel (Ni), le manganèse (Mn), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et l'étain (Sn). Un étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1 g/l pour chaque élément. Pour le Pb et le Cd on a utilisé des lampes à décharge sans électrode (EDL), pour le reste des éléments on a utilisé des lampes à cathode creuse (HCL).

b) Matériel et réactifs utilisés

- Le spectromètre utilisé pour l'analyse du plomb, du cadmium, du nickel, du manganèse, du chrome et du cuivre est de type AAnalyst 800- Perkin Elmer (SAA Four) à effet Zeeman.
- Le spectromètre utilisé pour l'analyse du zinc et de l'étain est de type AAnalyst 300- Perkin Elmer (SAA Flamme) à correction au deutérium.
- Une balance de type Kern 870.
- Four à moufle réglé à 900°C de marque Nabertherm®.
- Des solutions d'étalons de métaux lourds à 1g/l et des solutions filles préparées à partir des précédentes.
- Des solutions de modificateur de matrice ($Mg(NO_3)_2$) et de ($NH_4H_2PO_4$) ont été utilisées pour diminuer les effets de matrice et améliorer les résultats.
- Acide nitrique supra pur à 69% (Panreac) à 15,45 mol/l.
- Eau distillée (18 M Ω).

c) Expression des résultats et courbe d'étalonnage

La lecture de la teneur des différents éléments est faite en absorbance, les concentrations en $\mu\text{g/l}$ pour les éléments : Pb, Cd, Ni, Cr, Mn et Cu ; pour Zn et Sn la lecture est faite en mg/l, elles sont obtenues après avoir établi la courbe d'étalonnage.

Les courbes d'étalonnages obtenues exprimant la concentration de l'élément dosé en fonction des absorbances sont données en annexe D.

Le tableau suivant donne pour chaque élément la gamme de concentration préparée :

Tableau V.1 : Type de solutions stocks et la gamme de concentrations préparées.

Type de solution	Gamme étalon	Unité
Solution stock de Pb à 1 g/l, Panreac	[1 - 8]	µg/l
Solution stock de Cd à 1 g/l, Panreac	[0,1 - 0,8]	µg/l
Solution stock de Ni à 1 g/l, Merck	[1 - 8]	µg/l
Solution stock de Mn à 1 g/l, Merck	[1 - 8]	µg/l
Solution stock de Cr à 1 g/l, Panreac	[3 - 8]	µg/l
Solution stock de Cu à 1 g/l, Panreac	[2 - 10]	µg/l
Solution stock de Zn à 1 g/l, Merck	[0,2 - 0,8]	mg/l
Solution stock de Sn à 1 g/l, Merck	[3 - 8]	mg/l

V.2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier la nature des additifs présents dans le plastique des poches à sang et de quantifier le plastifiant (DEHP) présent dans le plastique des poches à sang avant et après les essais de migration.

a) Mode opératoire

La préparation de l'échantillon à analyser a été effectuée selon le protocole décrit par Wang et Strom [96] et Fautoni et Simoneau [97] :

Une masse de 0,1g d'échantillon a été dissoute dans 4 ml de tétrahydrofuranne (THF), le PVC est précipité par addition de méthanol (volume de THF/méthanol de 1 : 2,5 v/v), la solution obtenue est filtrée. Le filtrat (séparé du PVC) obtenu est séché à 80°C. Le résidu est dissout dans 5 ml de chloroforme.

b) Produits utilisés

- Le di-octyl-phtalate (DOP) utilisé dans l'identification et la quantification du plastifiant rentrant dans la composition de la formulation des poches à sang est une substance de faible volatilité produite par la Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP).

Les caractéristiques du DOP données dans la fiche technique du fournisseur sont résumées dans le tableau V.2.

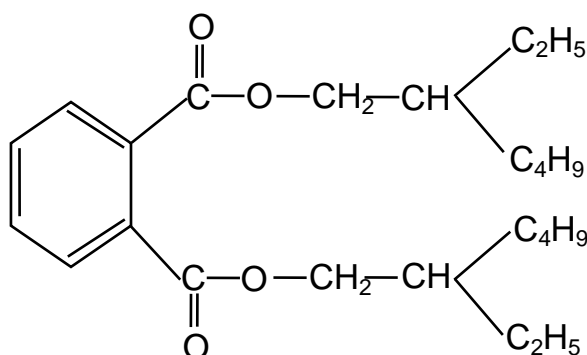
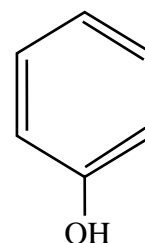


Tableau V.2 : Caractéristiques du plastifiant DOP [98].

Caractéristiques	Valeur	Unité	Méthode
Aspect	Liquide huileux limpide	/	/
Masse moléculaire	390,6	g/mol	/
Densité à 20°C	0,983-0,987	/	ASTM D1 045-86
Viscosité à 20°C	80-85	Cst	ASTM D 445-88
Teneur ester	99,5-99,8	%	Chromatographie
Point d'inflammabilité	≥190	°C	D 93-90
Teneur en eau	< 0,1	%	ASTM E 203-90 Karl Fisher

- Le phénol utilisé dans l'identification de l'antioxydant rentrant dans la composition de la formulation des poches à sang est une substance de formule chimique C_6H_5OH , sous forme de poudre blanche, de poids moléculaire égal à 94,11 g/mol et de pureté égale à 99,5% ; produite par le laboratoire Merck.



c) Matériel utilisé

- Chromatographe avec injecteur automatique de marque Perkin Elemer PE-5MS ;
- Spectromètre de masse de marque Perkin Elemer ;
- Colonne capillaire de diamètre intérieur de 0,25 mm, de longueur de 30 m et d'un film de 0,25 μm (phase polaire : 5% diphényle, 95% diméthyl polysiloxane) ;

d) Condition d'analyse du DOP et de l'antioxydant (dérivé de phénol) par CG/SM

- Mode : impact électronique ;
- Pression : 31kPa ;
- Potentiel d'ionisation : 70eV ;
- Gaz vecteur : Hélium ;
- Intervalle de scan : 50 – 450 uma ;
- Volume d'injection : 1,0 μl (injection automatique) ;
- Mode d'injection : splitless ;
- Température d'injection : 300°C ;
- Température d'interface : 280°C ;
- Température de la source d'ionisation : 280°C ;
- Température de programmation : Au début, 3 min à 90°C puis montée de 6°C jusqu'à 280°C et maintenue à 280°C pendant 13 min.

e) Condition d'analyse du stabilisant par CG/SM

- Mode : impact électronique ;
- Pression : 31kPa ;
- Potentiel d'ionisation : 70eV ;
- Gaz vecteur : Hélium ;
- Intervalle de scan : 50 – 450 uma ;
- Volume d'injection : 1,0 μl (injection automatique) ;
- Mode d'injection : splitless ;
- Température d'injection : 300°C ;
- Température d'interface : 280°C ;
- Température de la source d'ionisation : 280°C ;
- Température de programmation : Au début, 1min à 90°C puis montée de 10°C jusqu'à 300°C et maintenue à 300°C pendant 20 min.

Chapitre VI

***Application de la spectroscopie
infrarouge à transformée de Fourier
à l'étude de la migration spécifique***

VI.1. Introduction

Ce chapitre porte sur la caractérisation de la formulation du polymère des poches à sang et des additifs utilisés ainsi que l'étude des interactions entre les poches et le contenu en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration est également effectuée.

VI.2. Identification du polymère et des additifs utilisés

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence des produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que présente le spectre de l'échantillon à identifier.

La figure VI.1 représente la superposition des spectres infrarouges de la résine de PVC seule et de la poche étudiée avec et sans purification.

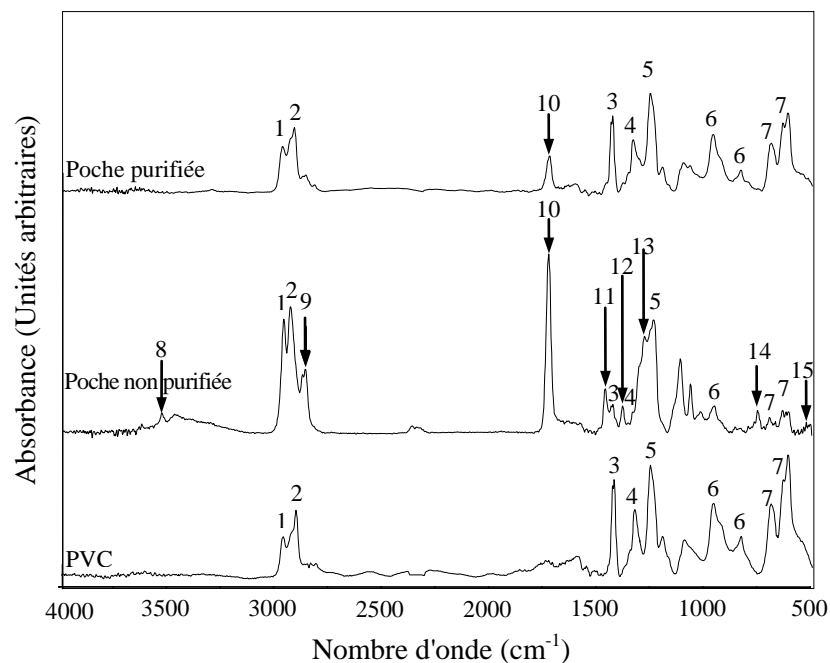


Figure VI.1 : Spectres infrarouges du PVC, de la poche non purifiée et de la poche purifiée.

Ces spectres permettent d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du PVC, retrouvés dans la poche à sang avec et sans purification, ce qui permet de dire que le PVC est le polymère qui rentre dans la composition de la

formulation de ces poches à sang. Le tableau VI.1 regroupe les principales bandes caractéristiques du PVC d'après la littérature [99, 100].

Ainsi, la figure VI.1 permet de noter que le spectre de la poche purifiée est similaire à celui de la résine brute, la seule différence réside dans la présence d'une bande carbonyle (ester) d'une faible intensité située à 1726 cm^{-1} , probablement liée à l'amorceur utilisé lors de la polymérisation radicalaire du PVC (bande notée 10).

Tableau VI.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [99, 100].

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
1	2970	Elongation de C–H
2	2935-2850	Elongation de CH_2
3	1430	Déformation de CH_2
4	1350-1297	Déformation de CH_2
5	1260-1200	Déformation de C–H
6	970-830	Déformation de CH_2
7	770-540	Elongation de C–Cl

D'autres bandes caractéristiques supplémentaires (bandes notées de 8 à 15) qui sont absentes dans le spectre du PVC ont été identifiées dans celui de la poche à sang non purifiée et dont certaines persistent même après purification (bande notée 10). Ces bandes supplémentaires, dues aux additifs présents dans la formulation de la poche à sang et à l'amorceur de la réaction de polymérisation, sont résumées dans le tableau VI.2 [101].

Tableau VI.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques des bandes dues aux additifs [101].

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
8	3742	Elongation de OH non associé des phénols
9	2858	Elongation de C–H
10	1726	COO (ester)
11	1462	Déformation de C–H
12	1381	Déformation de C–H, combinaison de la déformation de OH et de l'élongation de CO des phénols
13	1283	Elongation de C–H, alkyl phénols
14	752	Déformation de $(\text{CH})_n$, $n > 4$, alkyl phénols
15	525	Déformation de C–N–C

La bande à 3742 cm^{-1} est associée au groupe hydroxyle qui est généralement présent dans la structure des antioxydants phénoliques dont le spectre caractéristique est représenté dans la figure A (annexe A).

La bande ester à 1726 cm^{-1} , déjà observée dans les travaux de Atek [102], Boussoum [103] et de Gallouze [104] serait aussi associée à la présence de plastifiant de la famille des phtalates et de stabilisant thermique de la famille des huiles époxydées. Généralement, le dioctyle phtalate (DOP) et le di(ethyl 2-hexyl) phtalate ainsi que l'huile de soja époxydée sont les additifs les plus utilisés [38]. Les antioxydants phénoliques présentent aussi une bande carbonyle dans cette zone (annexe A).

La bande à 1462 cm^{-1} , déjà observée également dans les travaux de Atek [102] et de Boussoum [103], 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 [38].

Quant aux autres bandes observées à 2858 , 1381 , 1283 et 752 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,...). La bande localisée à 525 cm^{-1} pourrait appartenir à l'amorceur utilisé pour déclencher la réaction de polymérisation ou au colorant sachant que les poches sont d'une couleur jaune pâle translucide.

VI.3. Etude du phénomène de migration

L'étude des spectres IRTF des films de la poche témoin et des poches mises en contact des trois dérivés du sang 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.

VI.3.1. Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le concentré globulaire

La figure VI.2 comporte la superposition des spectres infrarouges du témoin (poche à sang neuve, 0 jour) et des poches mises en contact avec le concentré globulaire à $+4^{\circ}\text{C}$ pendant 5 jours, 10 jours, 15 jours, 20 jours, 25 jours, 30 jours, 35 jours, 40 jours, 45 jours.

Il est à noter que pratiquement toutes les bandes du témoin et des poches mises en contact du concentré globulaire se situent dans les mêmes positions. La différence réside dans l'intensité de certaines bandes caractéristiques des additifs, notamment la bande carbonyle à 1726 cm^{-1} .

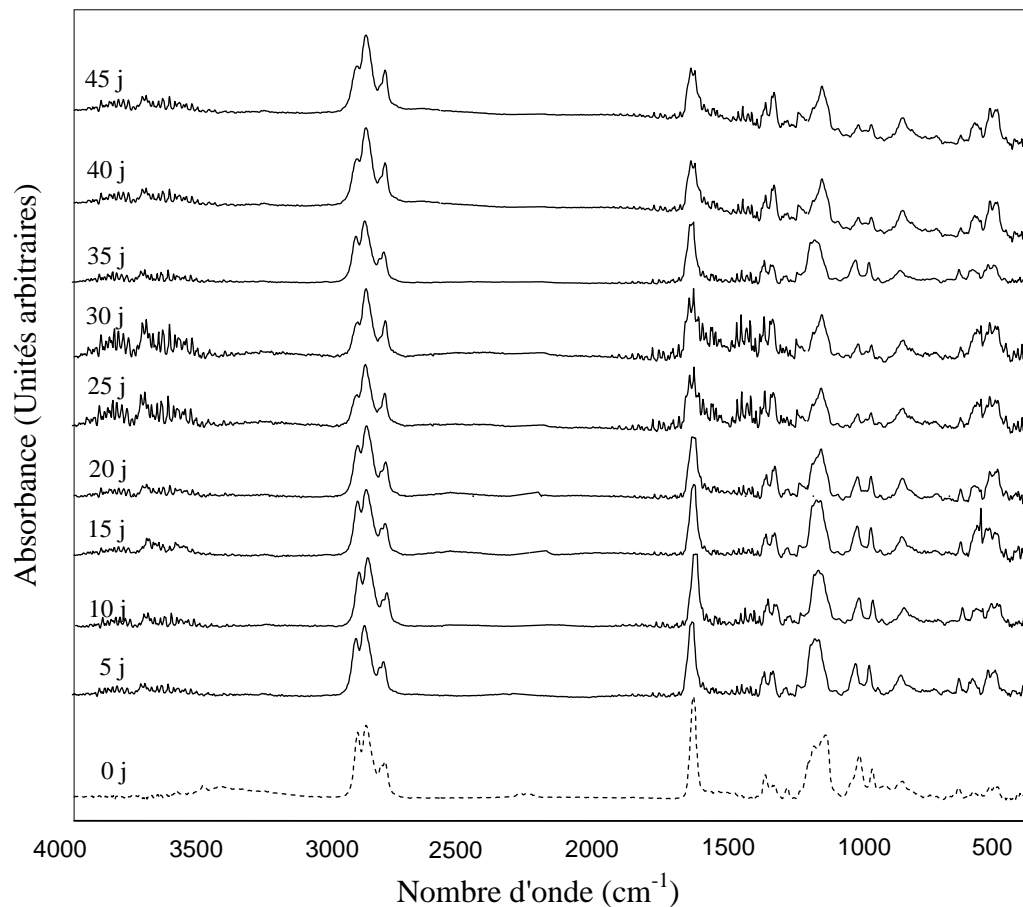


Figure VI.2 : Spectres infrarouges globaux du témoin et des poches contenant le concentré globulaire prélevées au bout de différents temps de contact (en jours).

La diminution d'intensité des bandes est associée à la diminution des additifs dans la poche suite à une éventuelle migration qui a lieu dans le milieu au contact. Ces phénomènes de migration ont déjà été observés dans d'autres travaux [93, 102, 103].

Afin de mieux visualiser et d'approfondir l'exploitation de ces spectres, on s'est intéressé à la bande d'absorption du groupement carbonyle qui est la plus intense située à 1726. Pour cela, nous avons zoomé la zone, 1650-1800 cm^{-1} (figure VI.3).

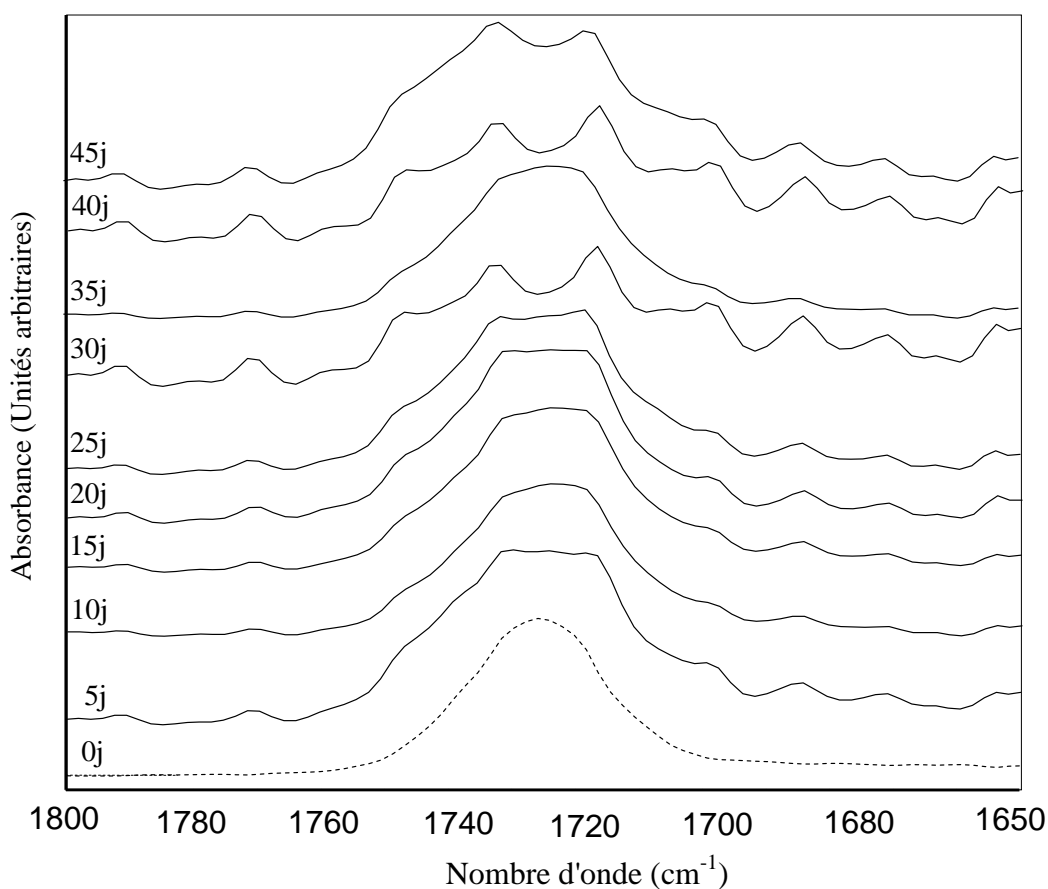


Figure VI.3 : Zoom de la figure VI.2 entre 1800-1650 cm^{-1} .

L'étude des spectres de la figure VI.3 montre un élargissement de la bande carbonyle. Comme celle-ci résulte de la superposition d'au moins deux bandes caractéristiques appartenant aux additifs présents dans la formulation, on a procédé au traitement par déconvolution de cette bande à l'aide du logiciel **Grams/386 tm** décrit en annexe B, ce qui a permis de repérer les bandes de vibrations du groupement carbonyle à 1726 à différents temps de contact.

Les résultats de (0j, 10j, 20j, 30j, 40j et 45j) sont donnés dans la figure VI.4 et ceux de (5j, 15j, 25j et 35j) sont donnés en annexe C1.

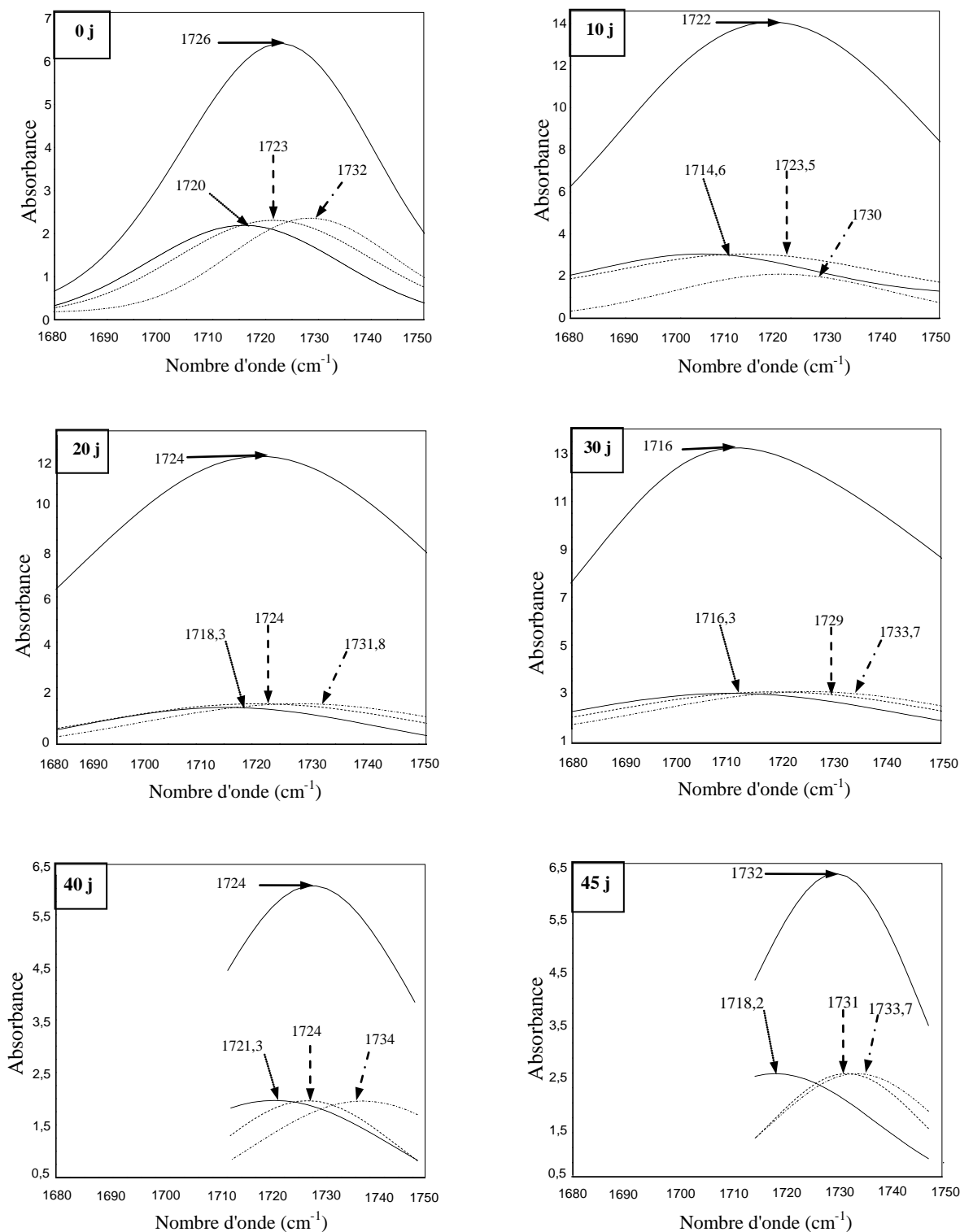


Figure VI.4: Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1680 – 1750 cm⁻¹ des spectres IRTF dans le cas de la poche témoin et des poches ayant été en contact avec les globules rouges pendant (10j, 20j, 30j, 40j et 45j).

Dans le cas du témoin (0j), il peut être noté la présence de trois bandes constitutives situées à environ 1720, 1723 et 1732 cm^{-1} , ce qui confirme que la bande carbonyle située à 1726 est une bande complexe issue de la contribution de plusieurs composés (plastifiant, stabilisant thermique et amorceur).

La comparaison de ces six figures, laisse constater que la bande carbonyle du témoin et à différents temps de contact est toujours composée de trois bandes constitutives dont les maxima d'absorption sont décalés les uns par rapport aux autres.

Les modifications de ces bandes constitutives des spectres des poches ayant subi des essais de migration par rapport au spectre du témoin reflètent une éventuelle migration des additifs dans le milieu au contact.

Afin d'étudier les modifications subies par chaque bande, nous avons fait une estimation semi-quantitative de la migration des additifs rentrant dans la formulation du plastique des poches à sang en calculant les rapports d'absorbances dans le cas des bandes caractéristiques supplémentaires identifiées dans le tableau VI.2 : A3742/A1430, A2858/A1430, A1726/A1430, A1462/A1430, A1381/A1430, A1283/A1430, A752/A1430 et A525/A1430 ; Sachant que la bande à 1430 cm^{-1} correspondant à la liaison CH_2 dans le PVC est prise comme bande de référence.

Le tableau VI.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 les globules rouges.

Selon la figure VI.5 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 concentré globulaire.

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 VI.3: Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact des globules rouges en fonction du temps.

Temps (jours)	A_{3742}/A_{1430}	A_{2858}/A_{1430}	A_{1726}/A_{1430}	A_{1462}/A_{1430}
0	0,9995	1,0140	1,0588	1,0063
5	0,9988	1,0122	1,0567	1,0035
10	0,9982	1,0104	1,0468	1,0003
15	0,9976	1,0069	1,0425	0,9986
20	0,9962	1,0067	1,0383	0,9979
25	0,9938	1,0039	1,0282	0,9963
30	0,9934	0,9994	1,0198	0,9944
35	0,9924	0,9980	1,0147	0,9937
40	0,9899	0,9964	1,0135	0,9928
45	0,9885	0,9950	1,0119	0,9912
Temps (jours)	A_{1381}/A_{1430}	A_{1283}/A_{1430}	A_{752}/A_{1430}	A_{525}/A_{1430}
0	0,9992	1,0264	0,9971	0,9931
5	0,9953	1,0245	0,9927	0,9909
10	0,9932	1,0219	0,9923	0,9907
15	0,9920	1,0173	0,9910	0,9897
20	0,9915	1,0132	0,9895	0,9891
25	0,9912	1,0046	0,9894	0,9879
30	0,9907	0,9991	0,9891	0,9869
35	0,9898	0,9968	0,9870	0,9858
40	0,9885	0,9959	0,9857	0,9833
45	0,9872	0,9940	0,9820	0,9788

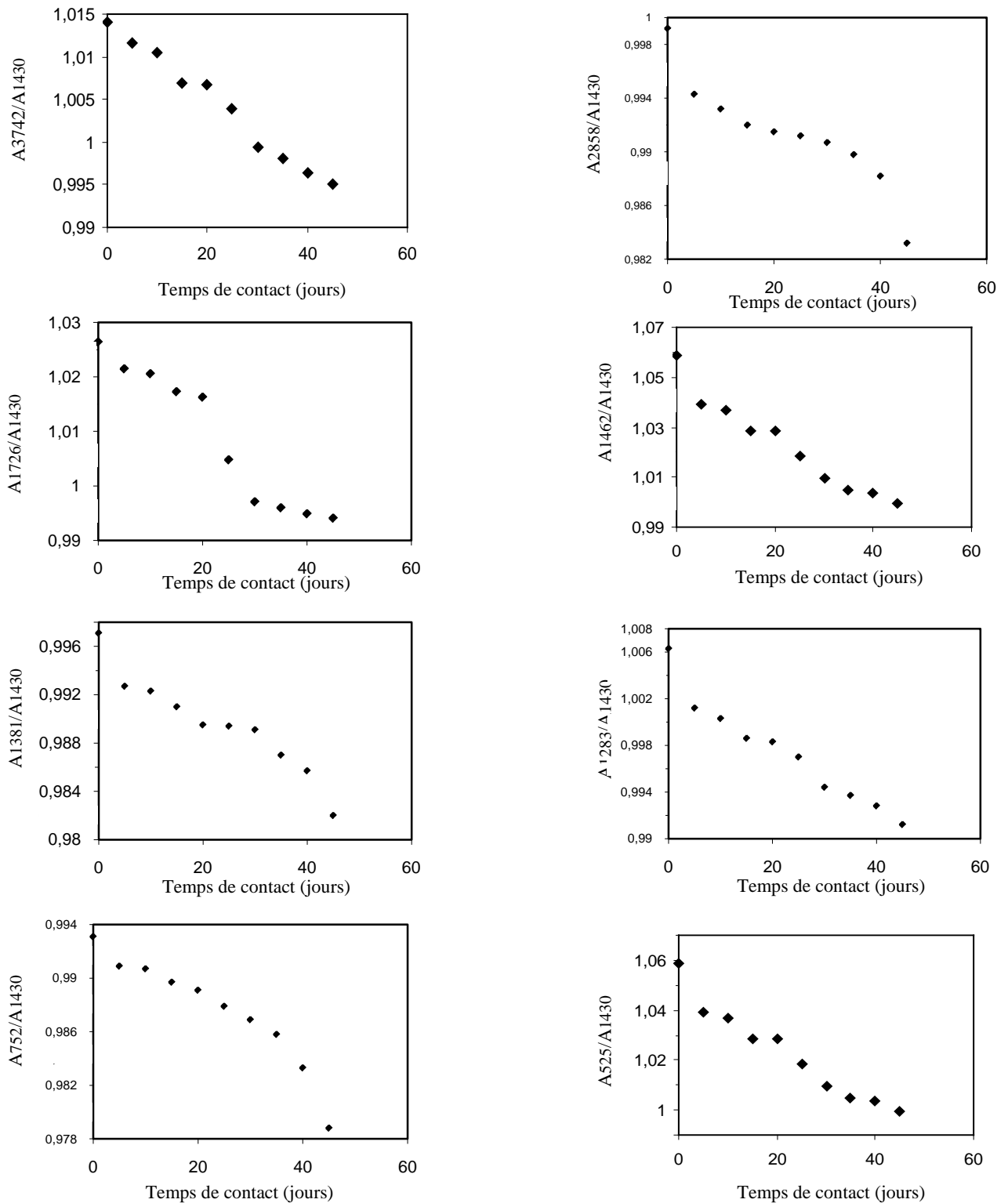


Figure VI.5 : Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact des globules rouges en fonction du temps.

VI.3.2. Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant les plaquettes

Sur la figure VI.6 nous avons superposé les spectres infrarouges du témoin (poches à sang neuve) et des poches mises en contact avec les plaquettes à +18°C pendant 1 jour, 2 jours, 3 jours, 4 jours, 5 jours. Il est à noter aussi que pratiquement toutes les bandes du témoin et des poches mises en contact des plaquettes se situent dans les mêmes positions. La différence réside dans la diminution d'intensité des bandes caractéristiques attribuées aux additifs présents dans la formulation de la poche à sang utilisée. Cette diminution a déjà été observée dans le cas des poches ayant été en contact avec le concentré globulaire (figure VI.2). Elle est associée à un phénomène de migration des additifs présents dans le milieu au contact (plaquettes).

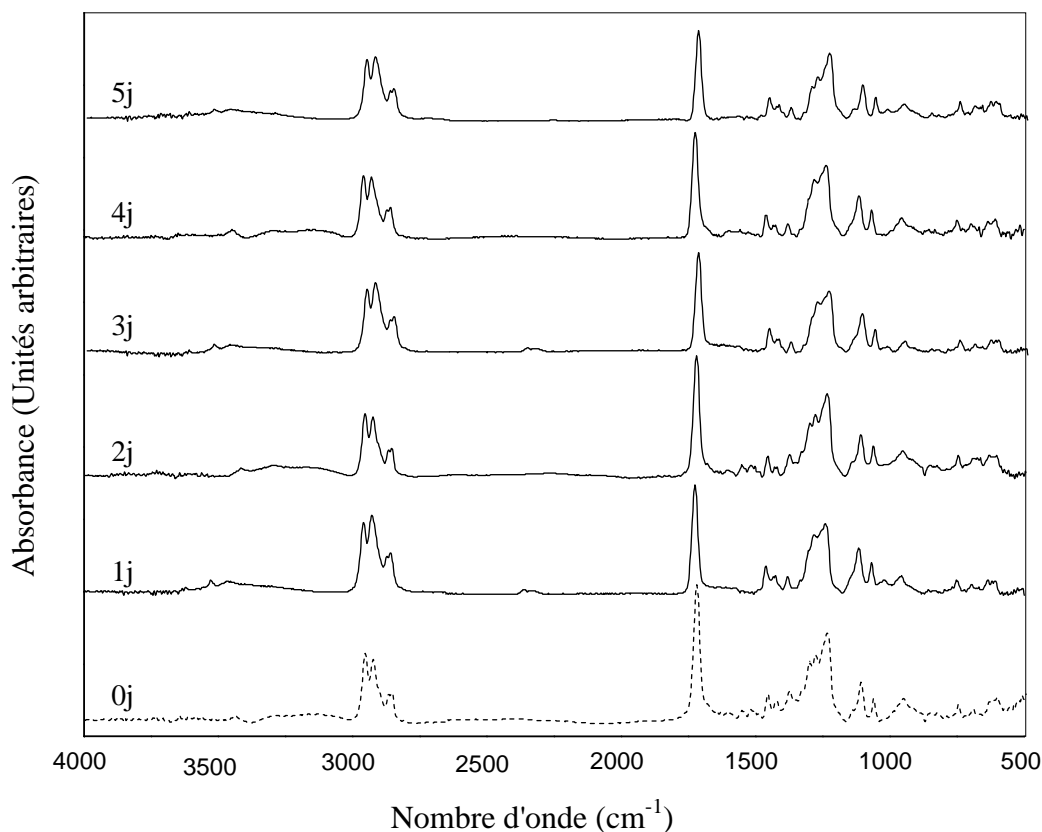


Figure VI.6: Spectres infrarouges globaux du témoin et des poches contenant les plaquettes prélevées au bout de différents temps de contact.

Afin de mieux visualiser et d'approfondir l'exploitation de ces spectres, on s'est intéressé dans ce cas aussi à la bande d'absorption du groupement carbonyle la plus intense située à 1726. Nous avons pour cela zoomé la zone, 1680-1780 cm^{-1} .

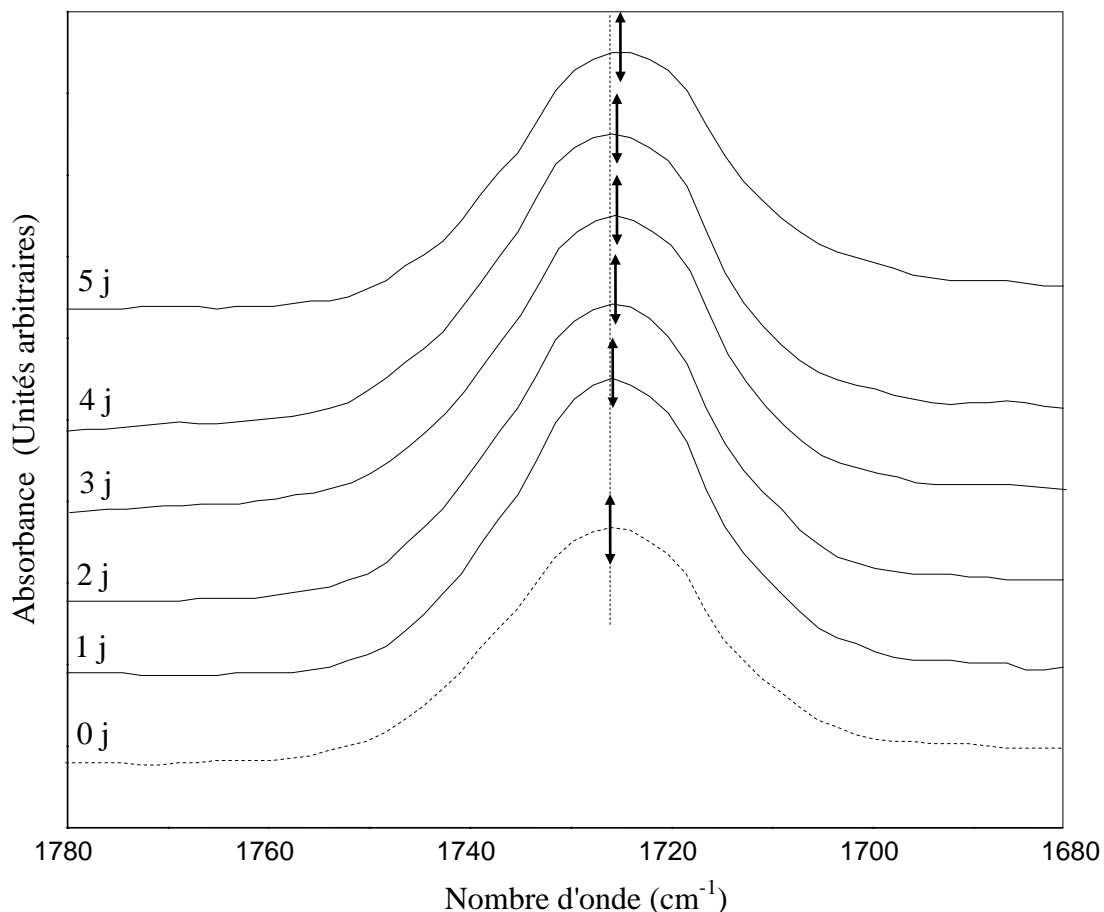


Figure VI.7: Zoom de la figure VI.6 entre 1680-1780 cm^{-1} .

Sur la figure VI.7 illustrant la zone comprise entre 1680-1780 cm^{-1} de la figure VI.6, il peut être noté que le maximum d'absorption des bandes des échantillons est légèrement décalé par rapport à la bande d'absorption du témoin, ce qui peut être expliqué par une éventuelle migration des additifs.

La déconvolution de cette bande carbonyle a été effectuée à l'aide du logiciel **Grams/ 386 tm**. Les résultats sont donnés dans la figure VI.8.

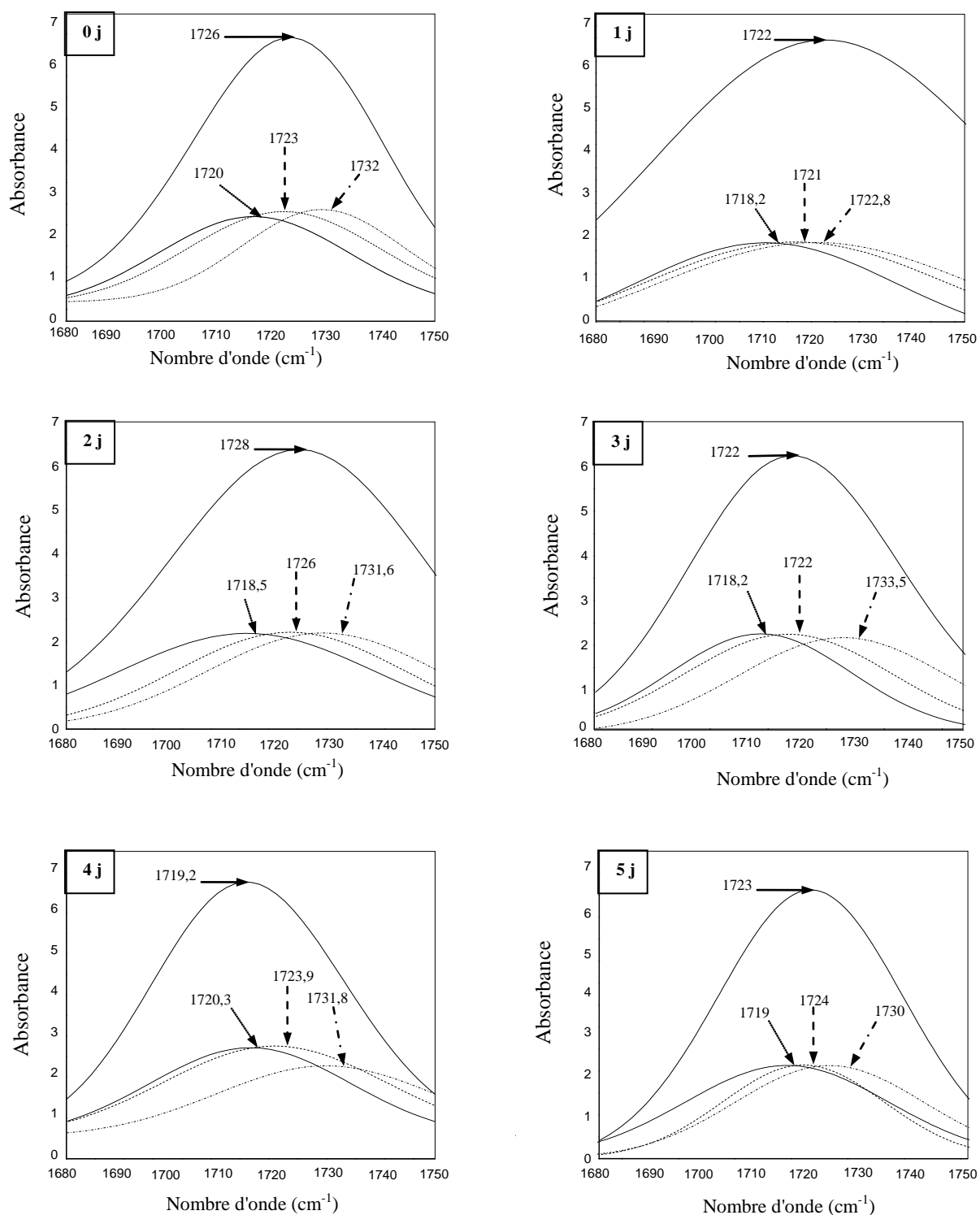


Figure VI.8 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1680 – 1750 cm^{-1} des spectres IRTF des poches conditionnant les plaquettes en fonction du temps de contact.

La comparaison de ces six figures (figure VI.8) montre que la bande carbonyle du témoin et à différents temps de contact est aussi composée de trois bandes constitutives dont les maxima d'absorption sont décalés les uns par rapport aux autres.

Comme dans le cas des poches contenant le concentré globulaire, nous avons fait une estimation semi-quantitative de la migration des additifs en calculant les rapports d'absorbances dans le cas des bandes caractéristiques identifiées dans le tableau VI.2. Les résultats sont reporté dans le tableau VI.4 et illustrés par la figure VI.9.

Tableau VI.4: Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été au contact des plaquettes en fonction du temps.

Temps (jours)	A_{3742}/A_{1430}	A_{2858}/A_{1430}	A_{1726}/A_{1430}	A_{1462}/A_{1430}
0	0,9995	1,0140	1,0588	1,0063
1	0,9962	1,0138	1,0585	1,0062
2	0,9949	1,0135	1,0580	1,0060
3	0,9913	1,0131	1,0576	1,0055
4	0,9907	1,0127	1,0573	1,0048
5	0,9890	1,0117	1,0492	1,0022
Temps (jours)	A_{1381}/A_{1430}	A_{1283}/A_{1430}	A_{752}/A_{1430}	A_{525}/A_{1430}
0	0,9992	1,0264	0,9971	0,9931
1	0,9970	1,0246	0,9907	0,9925
2	0,9965	1,0170	0,9886	0,9917
3	0,9940	1,0165	0,9783	0,9905
4	0,9905	1,0097	0,9420	0,9894
5	0,9892	1,0086	0,9329	0,9886

Selon la figure VI.9 regroupant la variation de ces rapports en fonction du temps de contact, une allure décroissante est observée sur toutes les courbes comme dans le cas de la figure VI.5, ce qui indique la migration d'une certaine quantité d'additifs présents dans la poche vers les plaquettes.

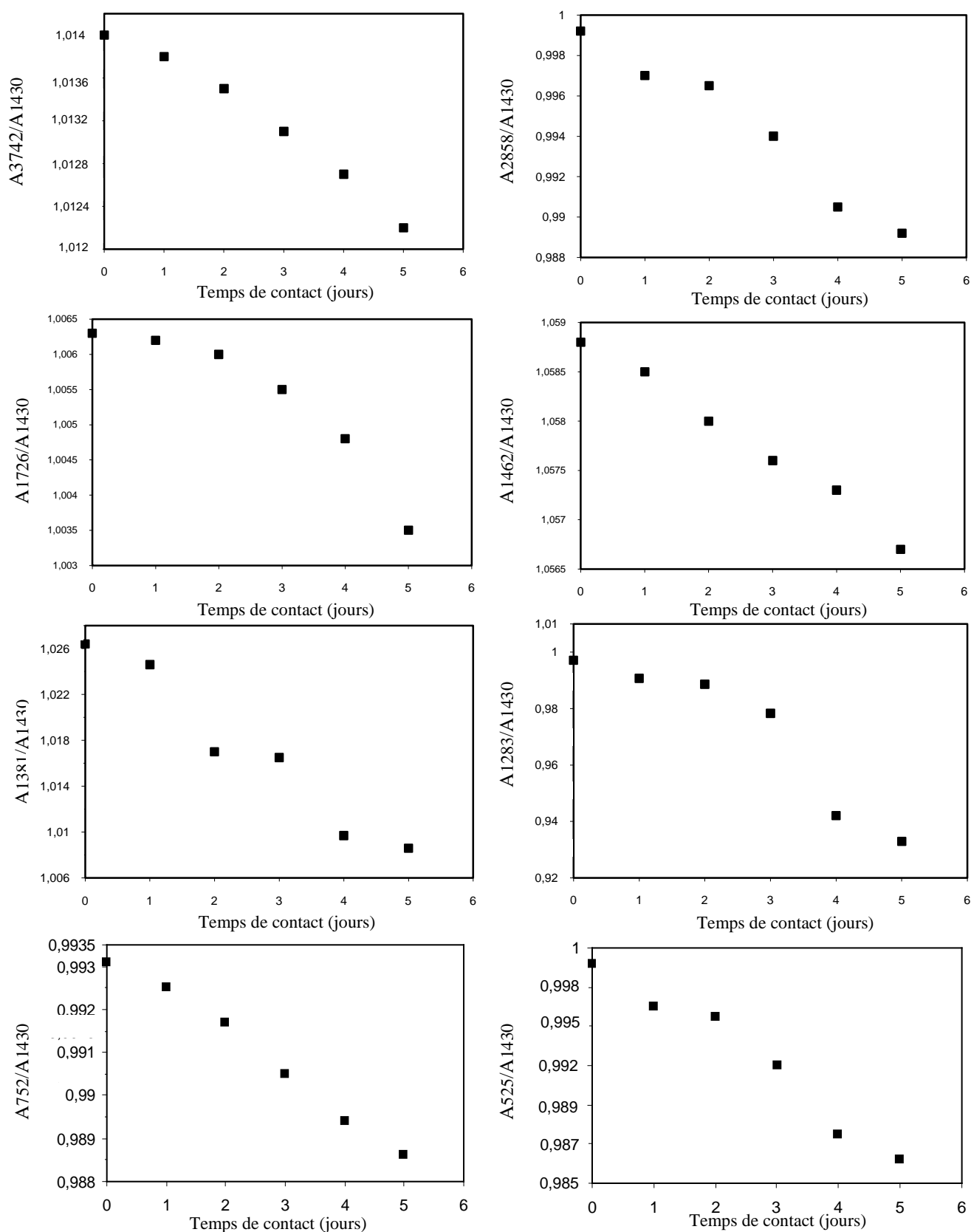


Figure VI.9: Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact avec les plaquettes en fonction du temps.

VI.3.3. Etude du phénomène de migration à partir des poches contenant le plasma

Sur la figure VI.10 nous avons superposé les spectres infrarouges du témoin (poche à sang neuve) et des poches mises en contact avec le plasma à -30°C pendant 10 jours, 20 jours, 1 mois, 2 mois, 3 mois, 4 mois, 5 mois, 6 mois, 7 mois.

Les mêmes observations déjà notées dans le cas des poches ayant été en contact avec le concentré globulaire et les plaquettes (figures VI.2 et VI.6) sont encore relevées dans le cas des poches ayant été en contact avec le plasma. Les bandes du témoin et des poches mises en contact du plasma se situent pratiquement dans les mêmes positions, la différence réside dans la diminution d'intensité des bandes caractéristiques attribuées aux additifs présents dans la formulation de la poche à sang utilisée. Cette diminution est associée à un phénomène de migration des additifs présents dans le milieu au contact.

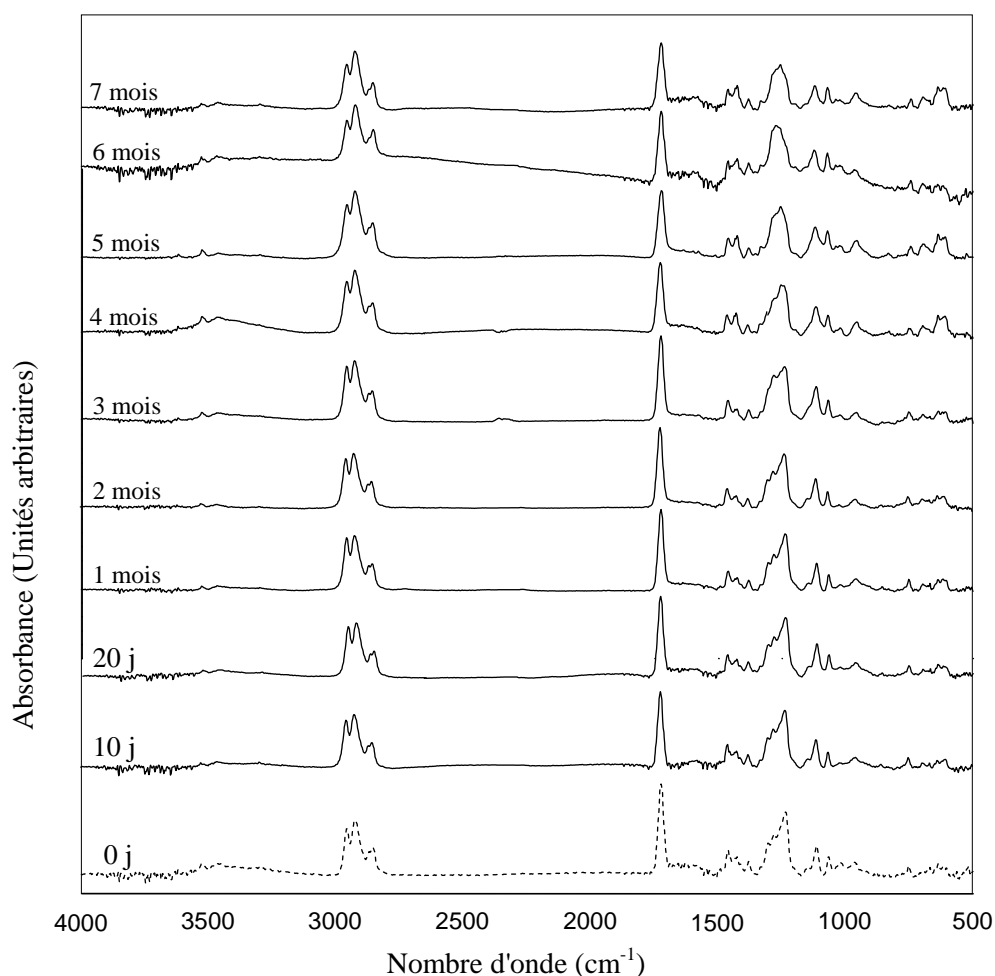


Figure VI.10 : Spectres infrarouges globaux du témoin et des poches contenant le plasma prélevées au bout de différents temps de contact en jours et en mois.

Afin de mieux visualiser et d'approfondir l'exploitation de ces spectres, on s'est intéressé dans ce cas aussi à la bande d'absorption du groupement carbonyle la plus intense située à 1726.

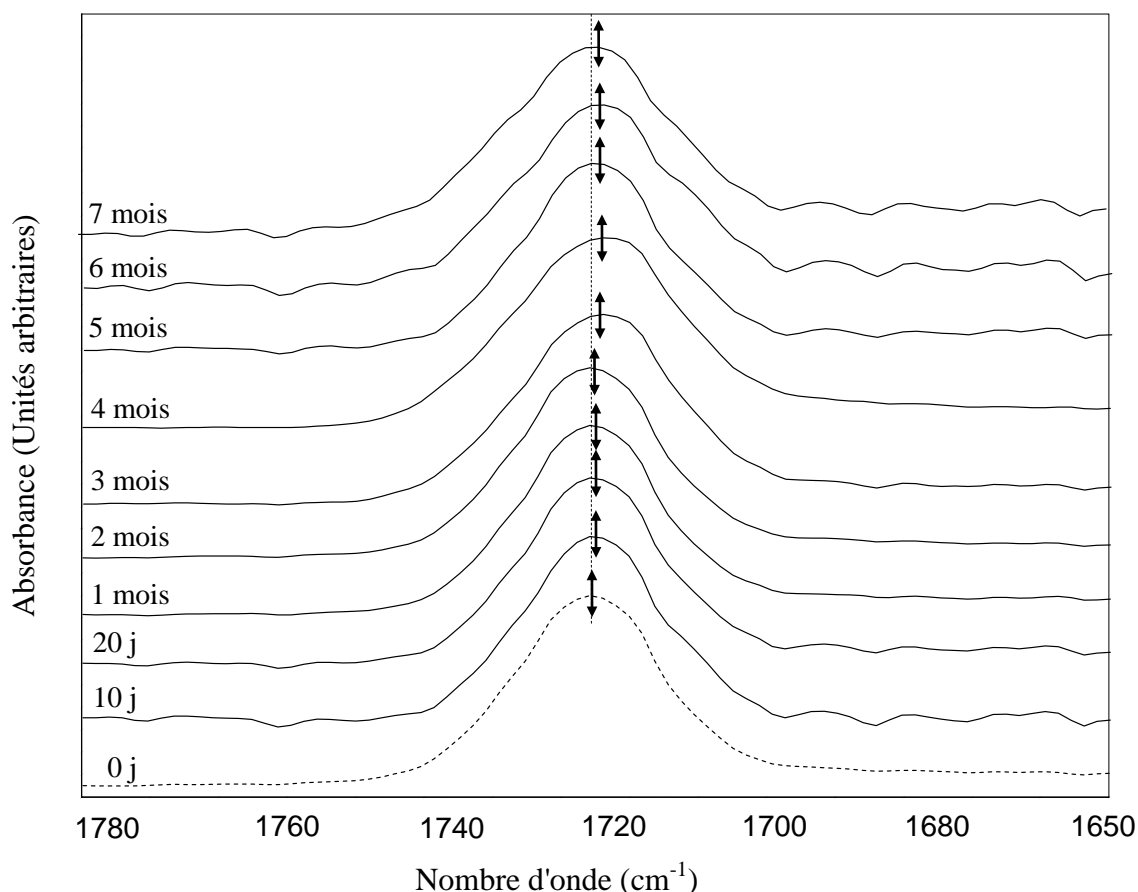


Figure VI.11 : Zoom de la figure VI.10 entre 1800-1650 cm^{-1} .

Sur la figure VI.11 illustrant la zone comprise entre 1650-1780 cm^{-1} de la figure VI.10, il peut être noté que le maximum d'absorption des bandes des échantillons est décalé par rapport à la bande d'absorption du témoin, ce qui peut être expliqué aussi par une éventuelle migration des additifs dans cette zone.

La déconvolution de cette bande carbonyle a été effectuée à l'aide du logiciel **Grams/386 tm**. Les résultats de (0j, 10j, 60j, 120j, 180j et 210j) sont donnés dans la figure VI.12 et ceux de (20j, 30j, 90j et 150j) sont donnés en annexe C2.

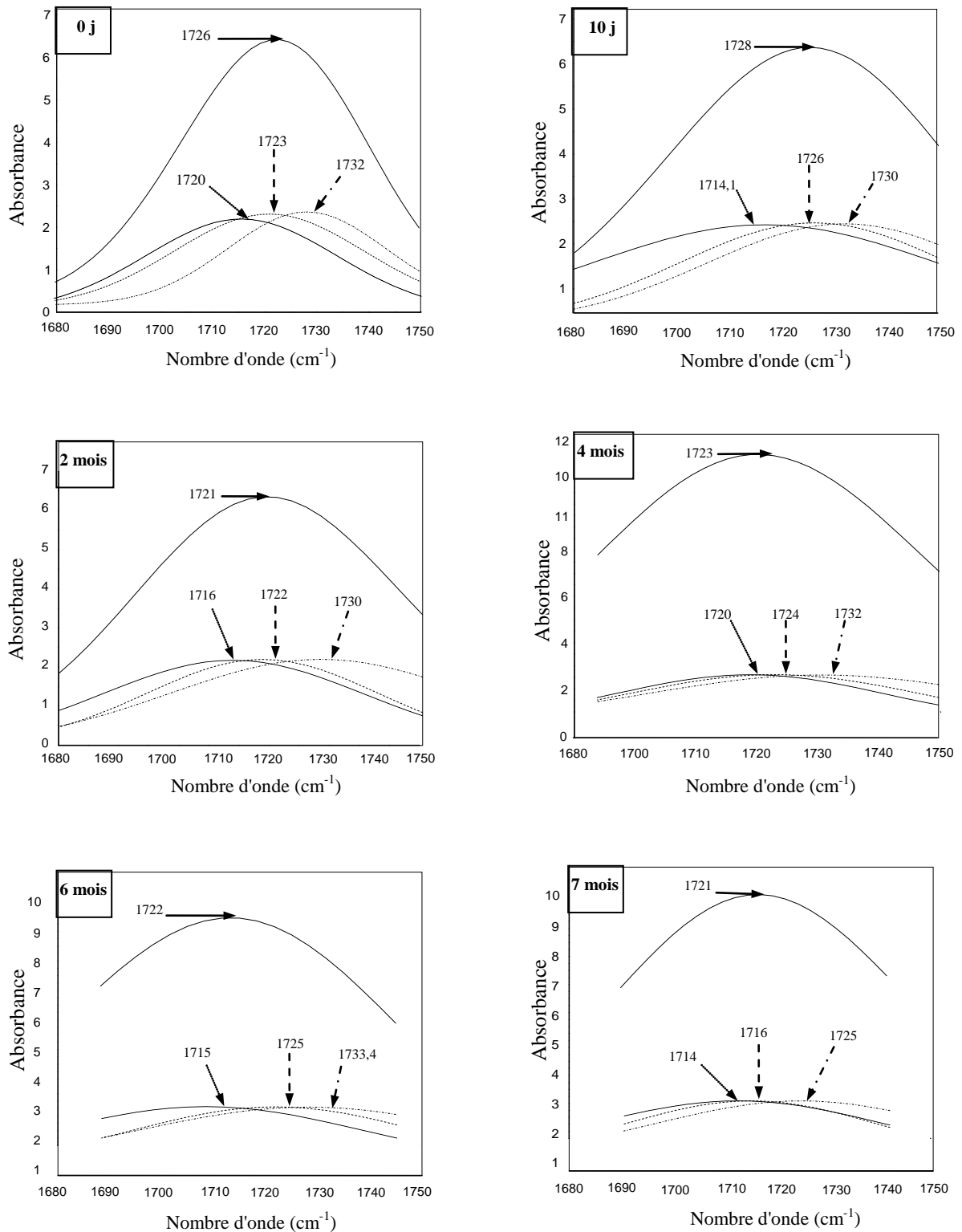


Figure VI.12 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1680 – 1750 cm⁻¹ dans le cas de la poche témoin et des poches ayant été en contact avec le plasma pendant (10j, 2 mois, 4 mois, 6 mois et 7 mois).

La comparaison de ces six figures (Figure VI.12) montre que la bande carbonyle du témoin et à différents temps de contact est aussi composée de trois bandes constitutives dont les maxima d'absorption sont décalés les uns par rapport aux autres.

De la même façon que dans le cas des poches ayant contenu le concentré globulaire et les plaquettes, nous avons fait une estimation semi-quantitative de la migration des additifs en calculant les rapports d'absorbances des bandes caractéristiques identifiées dans le tableau VI.2. Les résultats sont reportés dans le tableau VI.5 et illustrés par la figure VI.13.

Les mêmes observations déjà notées dans le cas des poches ayant été en contact avec le concentré globulaire et les plaquettes (les tableaux VI.3 et VI.4 ainsi que les figures VI.5 et VI.9) sont encore relevées dans le cas des poches ayant été en contact avec le plasma. Tous les rapports d'absorbances des bandes caractéristiques diminuent en fonction du temps de contact ce qui est illustré par l'allure décroissante observée sur toutes les courbes indiquant la migration d'une certaine quantité d'additifs présents dans la poche vers le plasma.

En comparant les résultats des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact des plaquettes, des globules rouges et du plasma en fonction du temps donnés dans les tableaux VI.3, VI.4 et VI.5, il peut être noté que :

- Pour un temps de contact de 5 jours, pratiquement tous les rapports d'absorbance des bandes du tableau VI.2 dans le cas des plaquettes sont plus faibles que ceux des globules rouges. Cette différence est due à la migration des additifs favorisée par la température qui est plus élevée (+18°C) dans les cas des plaquettes ainsi que l'agitation continue.
- Pour un temps de contact de 10 jours, 20 jours et 30 jours, tous les rapports d'absorbances des bandes du tableau VI.2 dans le cas des globules rouges sont plus faibles que ceux dans le cas du plasma.

Tableau VI.5: Rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact du plasma en fonction du temps.

Temps	A₃₇₄₂/A₁₄₃₀	A₂₈₅₈/A₁₄₃₀	A₁₇₂₆/A₁₄₃₀	A₁₄₆₂/A₁₄₃₀
0 jour	0,9995	1,0140	1,0588	1,0063
10 jours	0,9993	1,0135	1,0556	1,0059
20 jours	0,9989	1,0113	1,0543	1,0058
1 mois	0,9981	1,0103	1,0504	1,0048
2 mois	0,9968	1,0092	1,0467	1,0042
3 mois	0,9944	1,0086	1,0410	1,0034
4 mois	0,9939	1,0056	1,0353	1,0015
5 mois	0,9931	1,0050	1,0306	1,0003
6 mois	0,9912	1,0047	1,0298	0,9996
7 mois	0,9907	1,0035	1,0233	0,9988
Temps (jours)	A₁₃₈₁/A₁₄₃₀	A₁₂₈₃/A₁₄₃₀	A₇₅₂/A₁₄₃₀	A₅₂₅/A₁₄₃₀
0 jour	0,9992	1,0264	0,9971	0,9931
10 jours	0,9980	1,0224	0,9970	0,9926
20 jours	0,9977	1,0223	0,9968	0,9913
1 mois	0,9968	1,0198	0,9964	0,9971
2 mois	0,9953	1,0182	0,9951	0,9959
3 mois	0,9942	1,0169	0,9938	0,9938
4 mois	0,9891	1,0142	0,9932	0,9824
5 mois	0,9884	1,0107	0,9930	0,9820
6 mois	0,9869	1,0106	0,9903	0,9814
7 mois	0,9832	1,0087	0,9899	0,9807

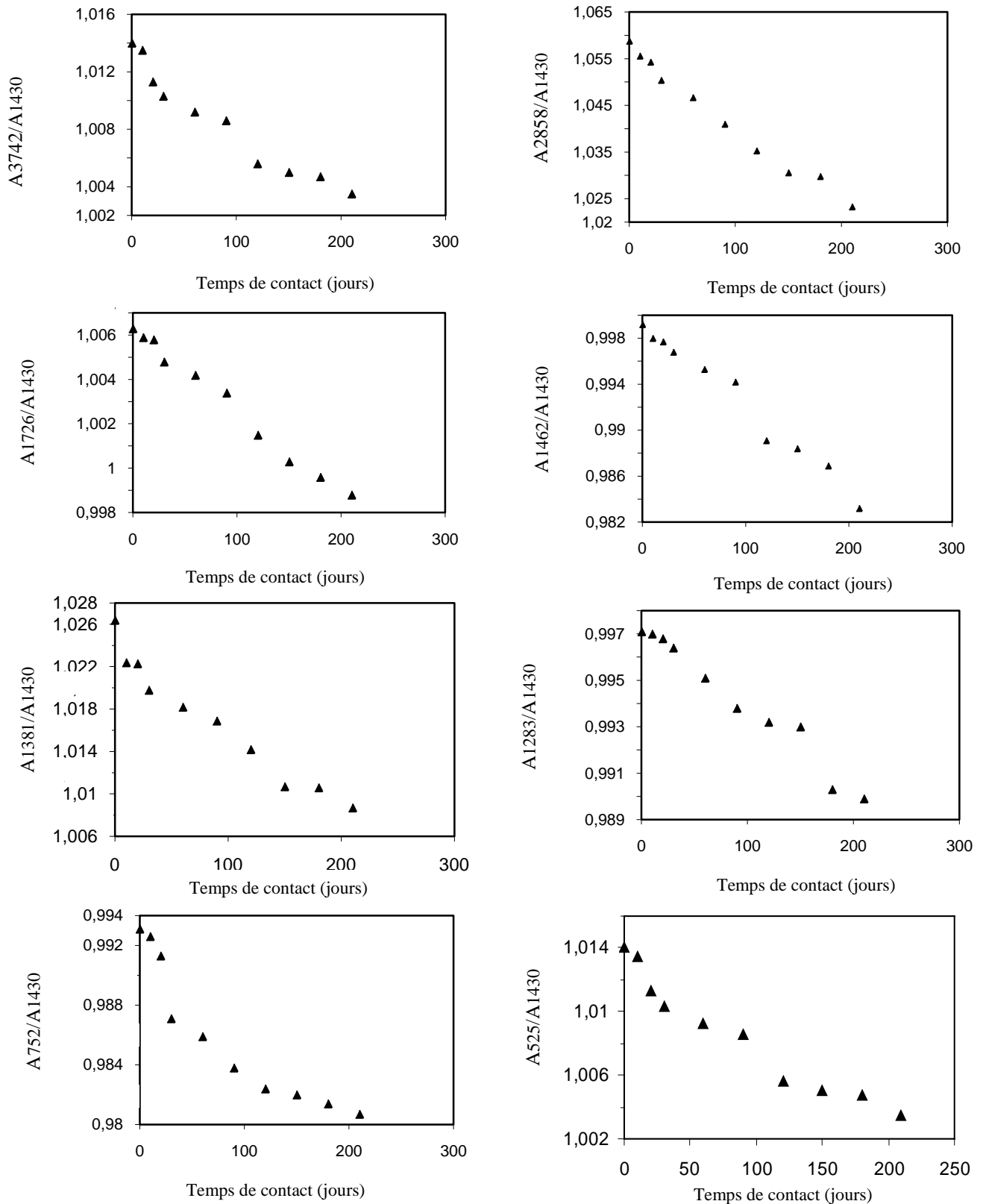


Figure VI.13: Variation des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques issues des spectres des poches ayant été en contact avec le plasma en fonction du temps.

VI.4. Conclusion

L'analyse par la spectroscopie IRTF a permis d'identifier le PVC comme étant le polymère constitutif des poches à sang utilisées. Elle a aussi permis de mettre en évidence la présence éventuelle d'additifs tels que le dioctyle phtalate comme plastifiant, l'huile de soja époxydée et le stéarate de zinc comme stabilisants thermiques ainsi qu'un dérivé phénolique comme antioxydant. Le suivi de la variation des bandes caractéristiques de ces additifs en fonction du temps de contact entre les poches et les trois dérivés sanguins considérés a montré qu'un phénomène de migration de ces additifs a lieu.

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

Chapitre VII

Etude des interactions basée sur la spectrométrie d'absorption atomique

VII.1. Introduction

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) a été appliquée à la détermination de la teneur en métaux dans la poche témoin et dans les poches ayant été en contact avec le concentré globulaire, les plaquettes et le plasma pendant différentes durées de contact. Les éléments dosés sont : le plomb, le cadmium, le nickel, le manganèse, le chrome, le cuivre, l'étain et le zinc.

Les courbes d'étalonnage des métaux analysés sont représentées en annexe D.

Le calcul des limites de détection de Pb, de Cd et de Ni est donné en annexe E.

VII.2. Détermination de la teneur résiduelle en métaux dans les poches à sang conditionnant les globules rouges

Les résultats des analyses effectuées sur les poches conditionnant les globules rouges conservées à +4°C pendant 45 jours, sont regroupés dans le tableau VII.1 et illustrés par les figures VII.1 et VII.2.

Tableau VII.1 : Teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnant les globules rouges en fonction du temps de contact.

Teneurs Temps (jour)	[Pb] µg/l	[Cd] µg/l	[Ni] µg/l	[Mn] µg/l	[Cr] µg/l	[Cu] µg/l	[Sn] mg/l	[Zn] mg/l
0	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,358	0,748	1,854	0,322	0,598
5	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,344	0,731	1,846	0,286	0,584
10	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,329	0,711	1,829	0,247	0,580
15	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,315	0,695	1,816	0,235	0,577
20	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,301	0,689	1,801	0,229	0,574
25	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,282	0,671	1,767	0,222	0,570
30	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,266	0,656	1,752	0,201	0,568
35	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,252	0,642	1,736	0,197	0,566
40	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,241	0,638	1,726	0,178	0,560
45	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,226	0,626	1,718	0,169	0,557

- Limite de détection de Pb : 0,6 µg/l.
- Limite de détection de Cd: 0,02µg/l.
- Limite de détection de Ni : 0,6 µg/l.

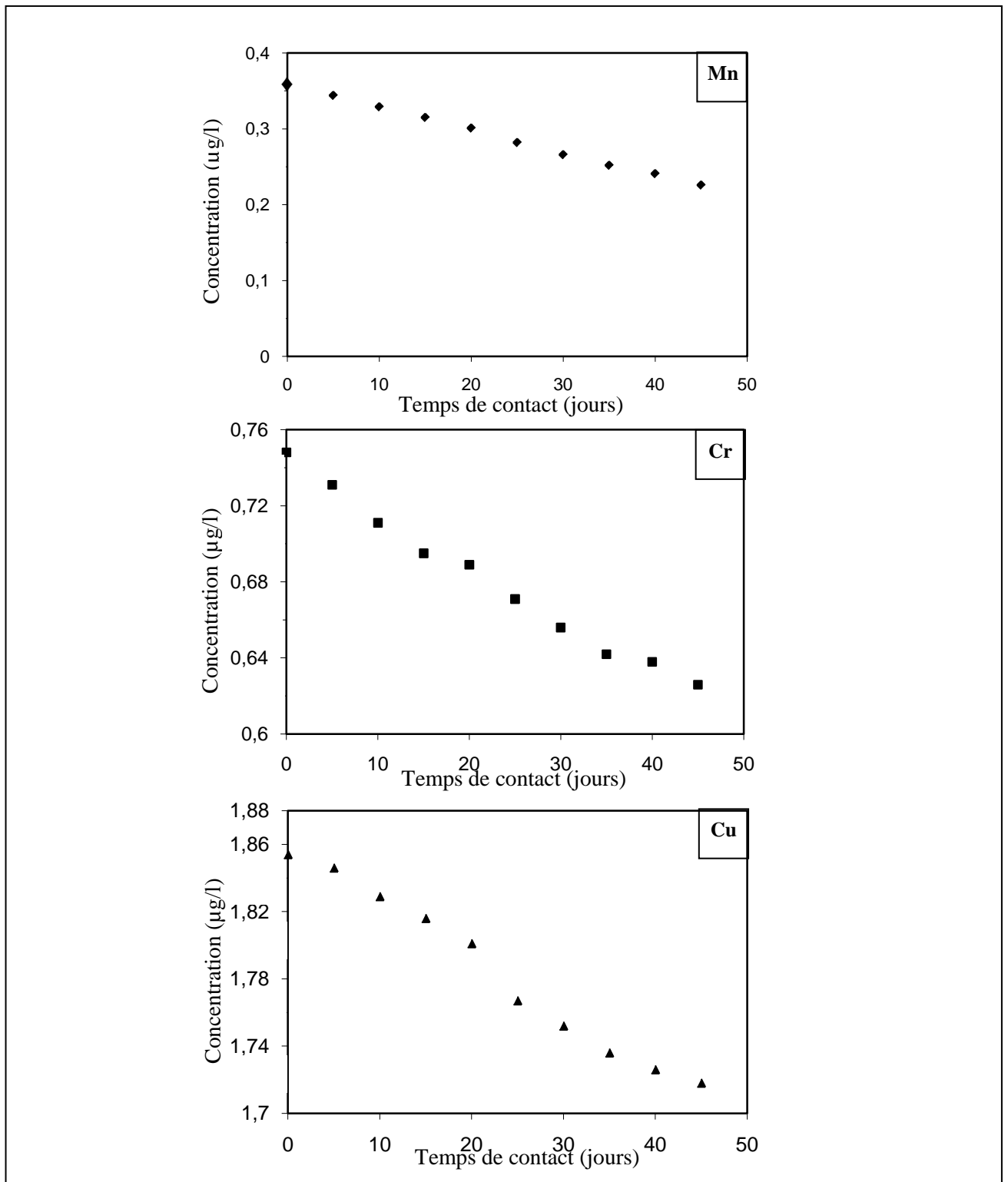


Figure VII.1 : Variation de la teneur résiduelle de Mn, Cr et de Cu dans les poches conditionnant les globules rouges en fonction du temps de contact.

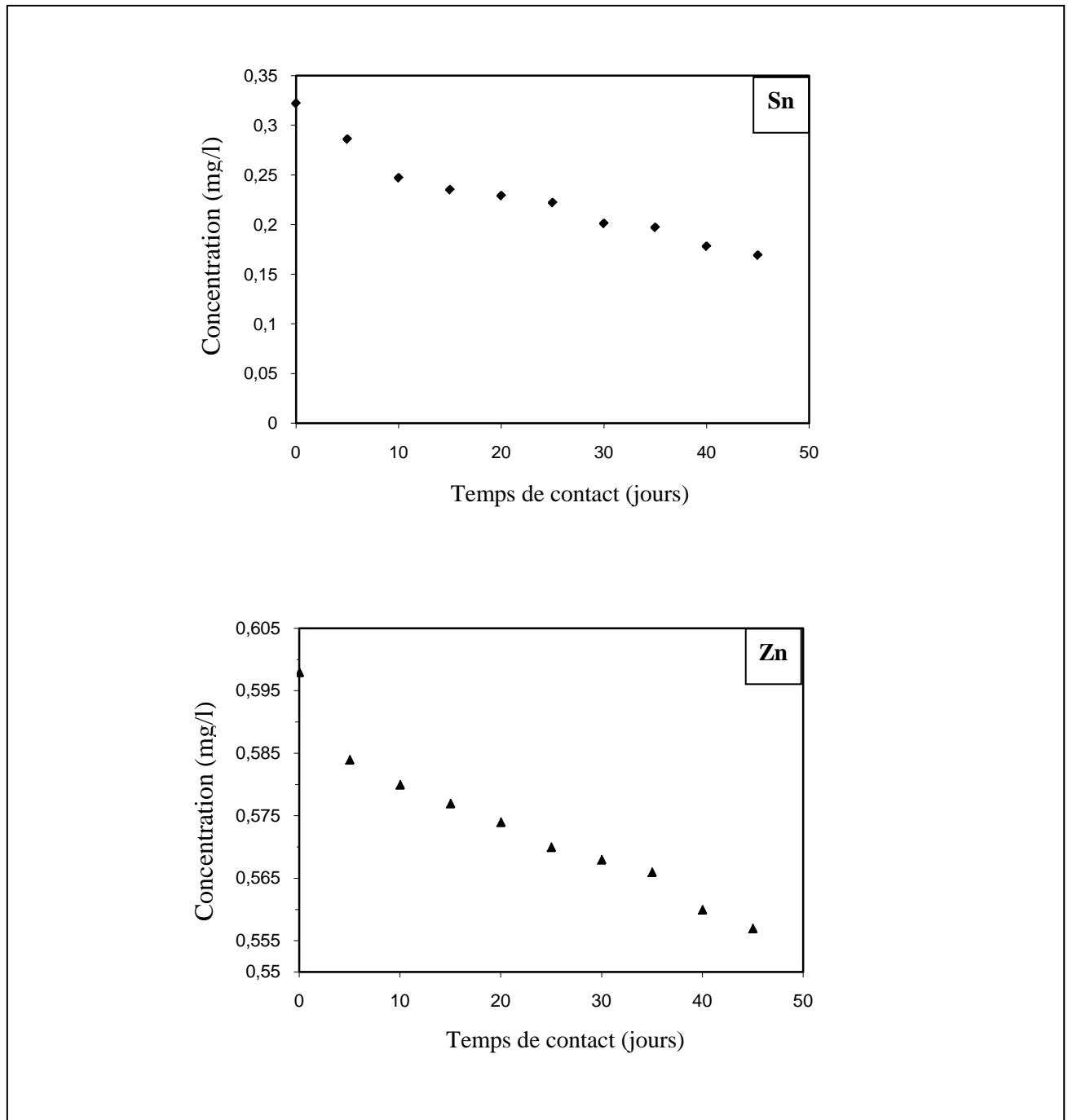


Figure VII.2 : Variation de la teneur résiduelle de Sn et de Zn dans les poches conditionnant les globules rouges en fonction du temps de contact.

Les résultats obtenus dans le tableau VII.1 montrent l'absence du plomb, du cadmium et du nickel dans la poche témoin par contre elle contient du manganèse, du chrome, du cuivre, de l'étain et du zinc. La présence de ce dernier est probablement due au fait que le stabilisant thermique utilisé lors de la fabrication des poches est le stéarate de zinc. Les bandes caractéristiques de ce dernier ont également été détectées par la spectroscopie infrarouge. Quant aux autres éléments, leur présence serait liée aux autres additifs présents dans la formulation et aux impuretés éventuelles qu'ils contiennent.

Selon les courbes illustrées par les figures VII.1 et VII.2, il peut être noté une légère diminution des teneurs résiduelles en fonction du temps de contact dans le cas des cinq éléments dosés. Cette diminution ne peut être expliquée que par un phénomène de migration d'une certaine quantité d'additifs contenant ces métaux dans les globules rouges.

VII.3. Détermination de la teneur résiduelle en métaux dans les poches à sang conditionnant les plaquettes

Les résultats des essais de migration des poches conservant les plaquettes à +18°C pendant 5 jours, sont regroupés dans le tableau VII.2 et illustrés par les figures VII.3 et VII.4.

Tableau VII.2 : Teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnant les plaquettes en fonction du temps de contact.

Teneurs Temps (jour)	[Pb] µg/l	[Cd] µg/l	[Ni] µg/l	[Mn] µg/l	[Cr] µg/l	[Cu] µg/l	[Sn] mg/l	[Zn] mg/l
0	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,358	0,748	1,854	0,322	0,598
1	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,351	0,743	1,851	0,229	0,592
2	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,347	0,739	1,849	0,205	0,584
3	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,342	0,736	1,842	0,197	0,576
4	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,336	0,730	1,839	0,188	0,568
5	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,329	0,725	1,828	0,159	0,557

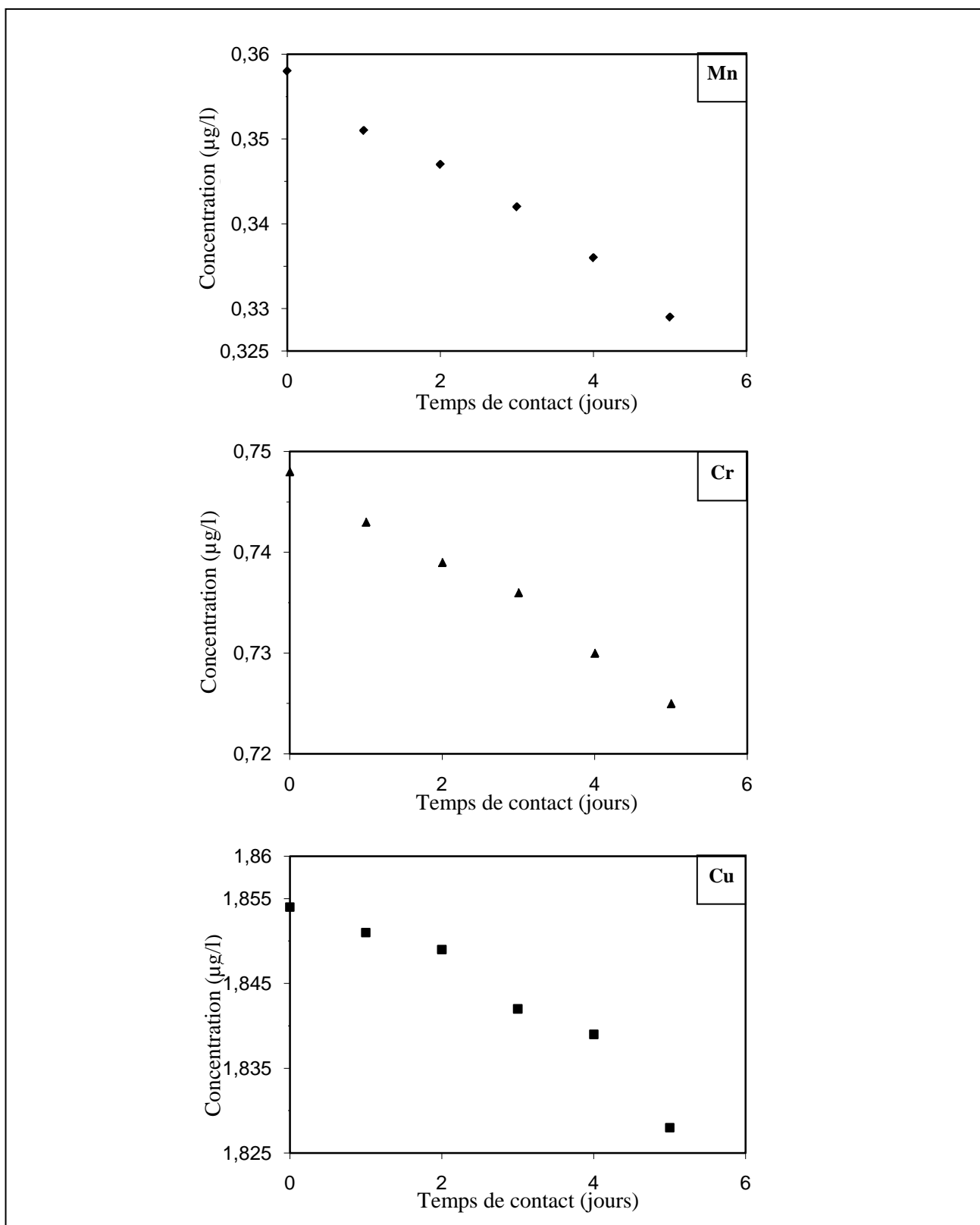


Figure VII.3 : Variation de la teneur résiduelle de Mn, de Cr et de Cu dans les poches conditionnant les plaquettes en fonction du temps de contact.

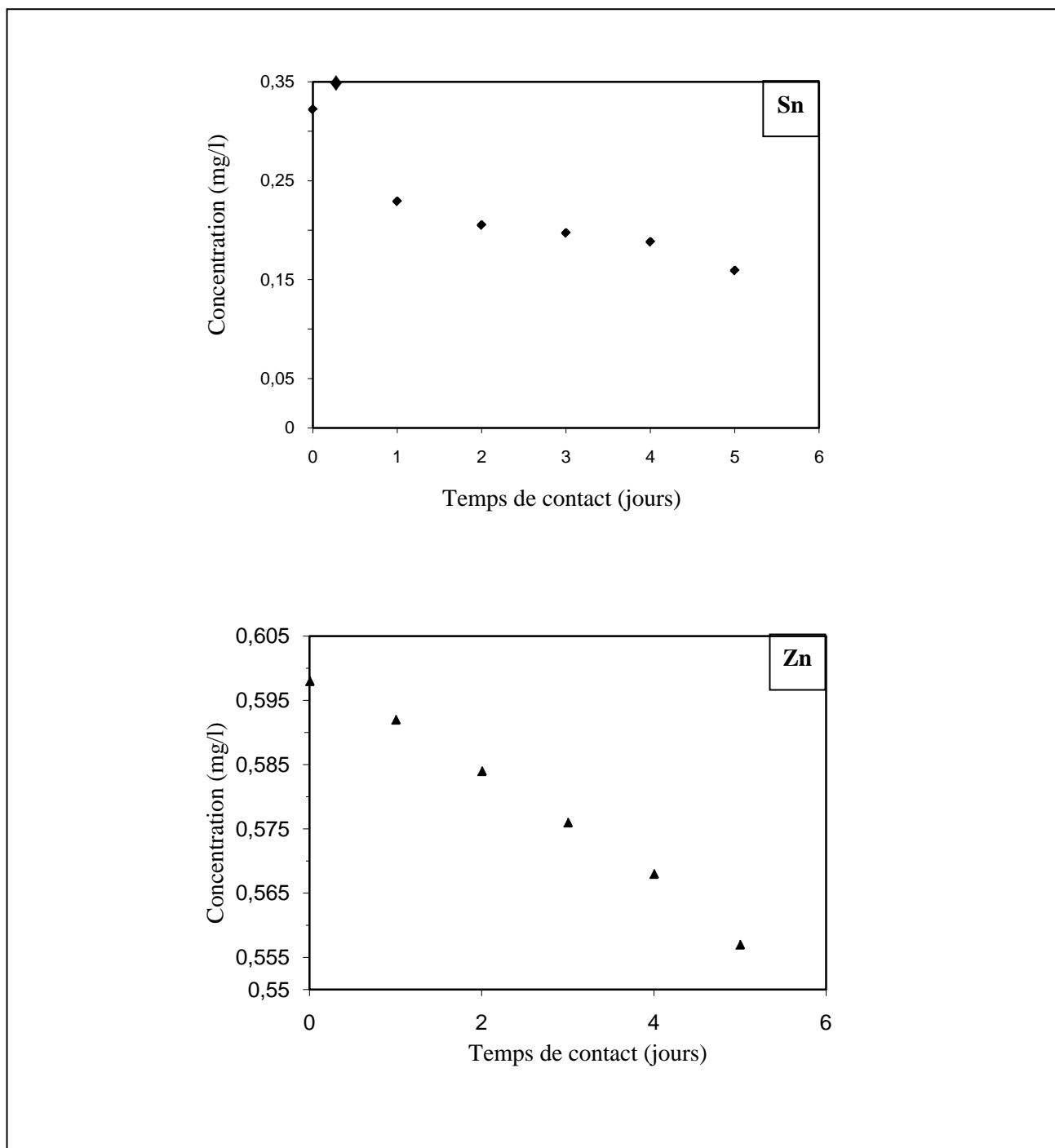


Figure VII.4 : Variation de la teneur résiduelle de Sn et de Zn dans les poches conditionnant les plaquettes en fonction du temps de contact.

La même tendance à la diminution des teneurs en fonction du temps, déjà observée dans le cas des poches ayant été en contact avec les globules rouges, est notée dans le cas des poches ayant été en contact avec les plaquettes, ce qui confirme que le phénomène de migration des additifs a bien eu lieu. Toutefois, pour une même durée de contact (5 jours), la comparaison des résultats des tableaux VII.1 et VII.2 montre que les teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnées à +4°C (cas des globules rouges) sont relativement plus élevées que celles relatives aux poches conditionnées à +18°C (cas des plaquettes). Cette différence illustre clairement l'effet de la température sur le phénomène de migration. La température augmente la mobilité des molécules des additifs et favorise, par conséquent, leur migration dans le milieu au contact. L'effet de la température a déjà été montré dans d'autres travaux [102, 103].

VII.4. Détermination de la teneur en métaux dans les poches à sang conditionnant le plasma

Les résultats des essais de migration des poches conditionnant le plasma à -30°C pendant 7 mois, sont regroupés dans le tableau VII.3 et illustrés par les figures VII.5 et VII.6.

Tableau VII.3 : Teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnant le plasma en fonction du temps de contact.

Teneurs Temps	[Pb] µg/l	[Cd] µg/l	[Ni] µg/l	[Mn] µg/l	[Cr] µg/l	[Cu] µg/l	[Sn] mg/l	[Zn] mg/l
0 jour	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,358	0,748	1,854	0,322	0,598
10 jours	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,351	0,744	1,847	0,289	0,595
20 jours	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,345	0,738	1,840	0,282	0,587
1 mois	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,339	0,732	1,832	0,267	0,581
2 mois	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,326	0,709	1,823	0,254	0,568
3 mois	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,313	0,699	1,815	0,247	0,559
4 mois	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,304	0,691	1,802	0,228	0,552
5 mois	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,290	0,686	1,793	0,213	0,546
6 mois	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,288	0,677	1,785	0,205	0,529
7 mois	< 0,6	< 0,02	< 0,6	0,275	0,671	1,776	0,193	0,517

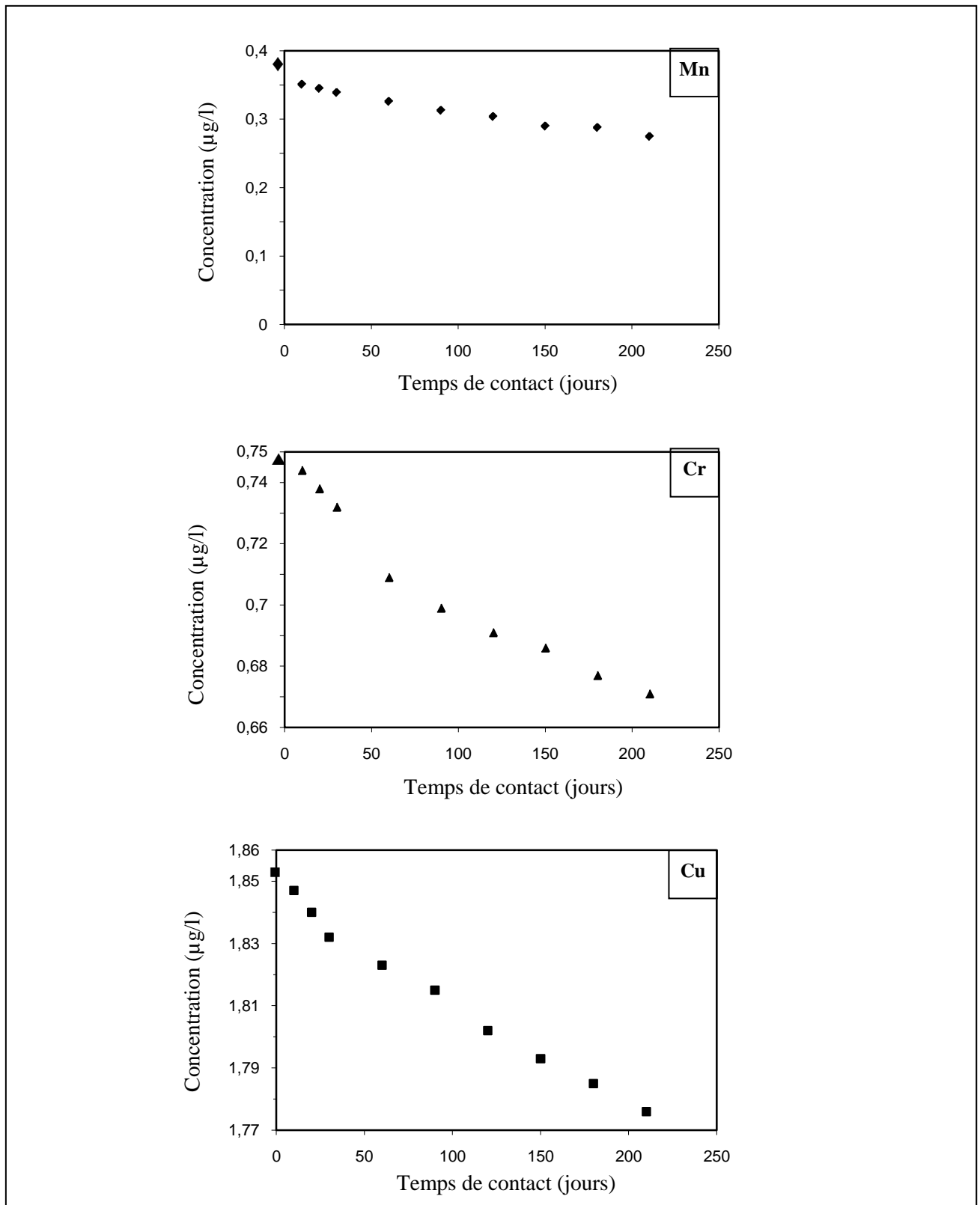


Figure VII.5: Variation de la teneur résiduelle de Mn, de Cr et de Cu dans les poches conditionnant le plasma en fonction du temps de contact.

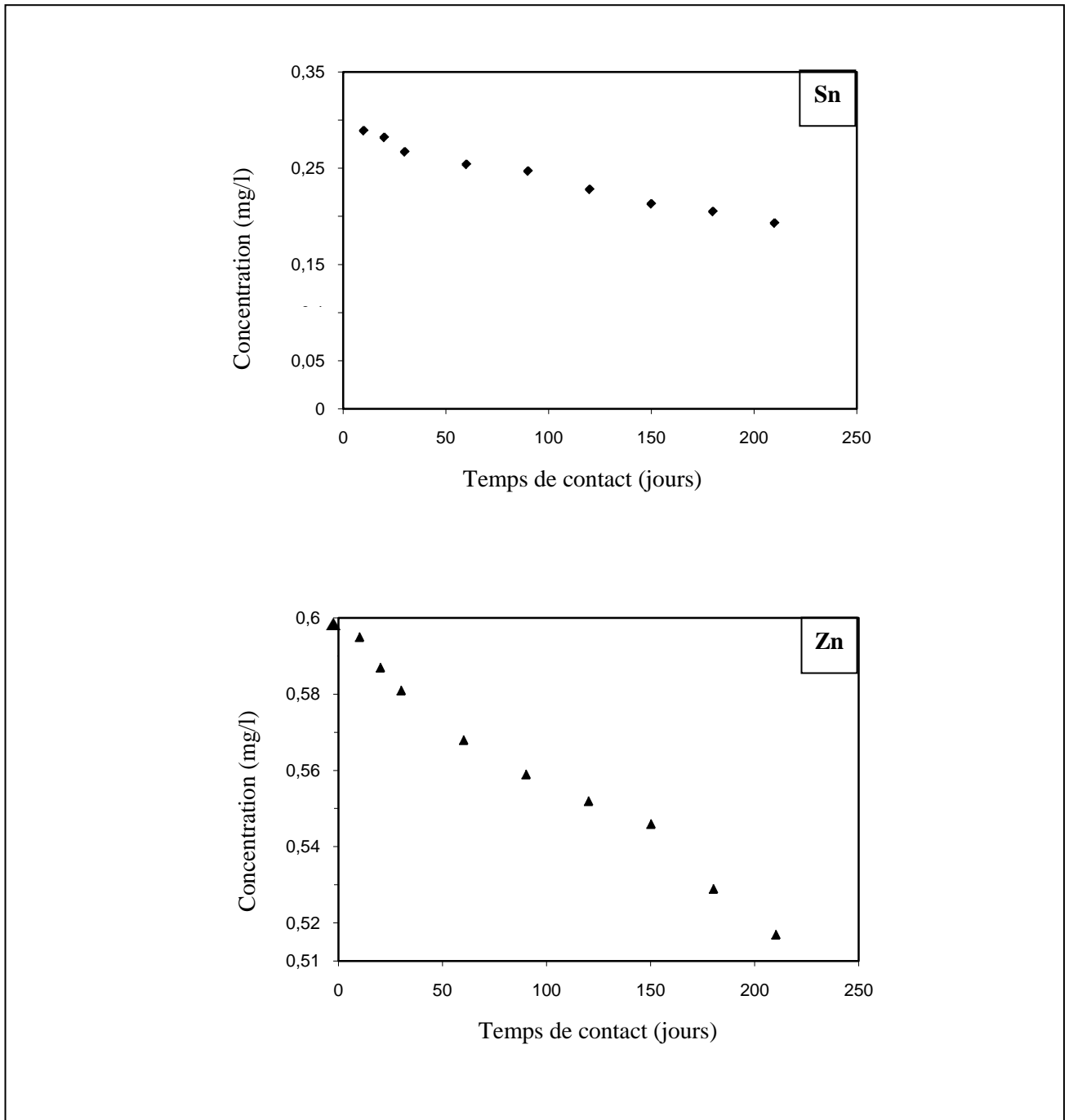


Figure VII.6: Variation de la teneur résiduelle de Sn et de Zn dans les poches conditionnant le plasma en fonction du temps de contact.

Dans ce cas aussi, la nette tendance à la diminution des teneurs résiduelles, déjà observée dans les tableaux VII.1 et VII.2, est notée, ce qui confirme que le phénomène de migration a bien eu lieu malgré la basse température de conditionnement.

Toutefois, pour les mêmes durées de contact (10 jours, 20 jours et 30 jours), la comparaison des résultats des tableaux VII.1 et VII.3 montre que les teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnées à +4°C (cas des globules rouges) sont relativement moins élevées que celles relatives aux poches conditionnées à -30°C (cas du plasma). Et pour la même durée de contact (5 jours), la comparaison des résultats des tableaux VII.1 et VII.2 montre que les teneurs résiduelles en métaux dans les poches conditionnées à +4°C (cas des globules rouges) sont relativement plus élevées que celles relatives aux poches conditionnées à +18°C (cas des plaquettes). Cette différence illustre clairement l'effet de la température sur le phénomène de migration.

La comparaison des résultats des tableaux VII.1, VII.2 et VII.3 met en évidence l'influence de deux facteurs, à savoir, la température et la durée de contact, sur le phénomène de migration.

VII.5. Conclusion

La variation des teneurs résiduelles en métaux des poches conditionnant les trois dérivés sanguins 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 beaucoup plus dans le cas des plaquettes puis des globules rouges et enfin dans le cas du plasma.

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

Chapitre VIII

***Application de la CG/SM à l'étude
de la migration spécifique***

VIII.1. Introduction

Dans ce chapitre, l'identification des additifs qui rentrent dans la composition de la formulation des poches à sang utilisées dans l'emballage du sang et ses dérivés ainsi que l'étude du phénomène de migration spécifique de ces additifs à partir des poches mises en contact des trois constituants du sang a été abordée en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse comme technique d'analyse.

VIII.2. Identification des additifs

Afin d'identifier les différents additifs rentrant dans la composition de la formulation des poches ayant été utilisées pour la conservation du sang et de ses dérivés, nous avons procédé à l'analyse de la poche témoin en utilisant la méthode de dissolution-précipitation et l'extraction par le chloroforme (méthode décrite en détail dans le paragraphe V.2.3). La figure VIII.1 représente le chromatogramme obtenu.

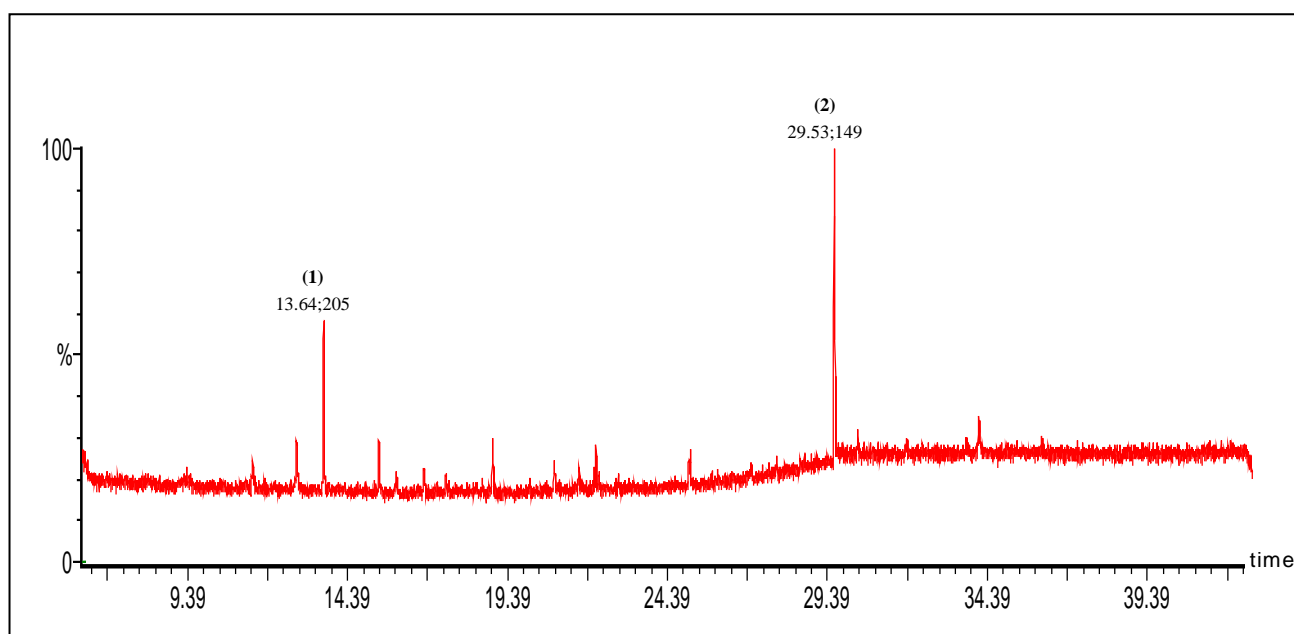


Figure VIII.1 : Chromatogramme des additifs de la poche témoin.

On constate la présence de deux pics majeurs ; le premier a un temps de rétention égal à 13,64 minutes avec un rapport m/z égal à 205 et le deuxième a un temps de rétention égal à 29,53 minutes avec un rapport m/z égal à 149. Il est à noter que tous les plastifiants phtalates présentent un pic de base caractéristique à m/z= 149 [105].

VIII.3. Identification et étude de la migration du plastifiant à partir des poches à sang

A partir des chromatogrammes de l'extrait de la poche à sang témoin et de l'étalon du DOP analysés par la CG/SM dans les mêmes conditions opératoires (illustrés dans la figure VIII.2), il peut être noté que le pic ayant le rapport m/z égal à 149 avec $t_r = 29.53$ min, a pratiquement le même temps de rétention du DOP ($t_r = 29.46$ min), ce qui prouve que le plastifiant utilisé dans la fabrication de ces poches est le dioctyle phtalate. Ces résultats sont confirmés dans la figure VIII.3 qui présente les spectres de masse du DOP de la poche témoin, de l'étalon (DOP) et celui du di(2-ethylhexyl phtalate) ou DEHP qui est aussi un DOP ramifié. A travers ces spectres, il peut être confirmé que le plastifiant rentrant dans la composition de la formulation des poches à sang est le DEHP.

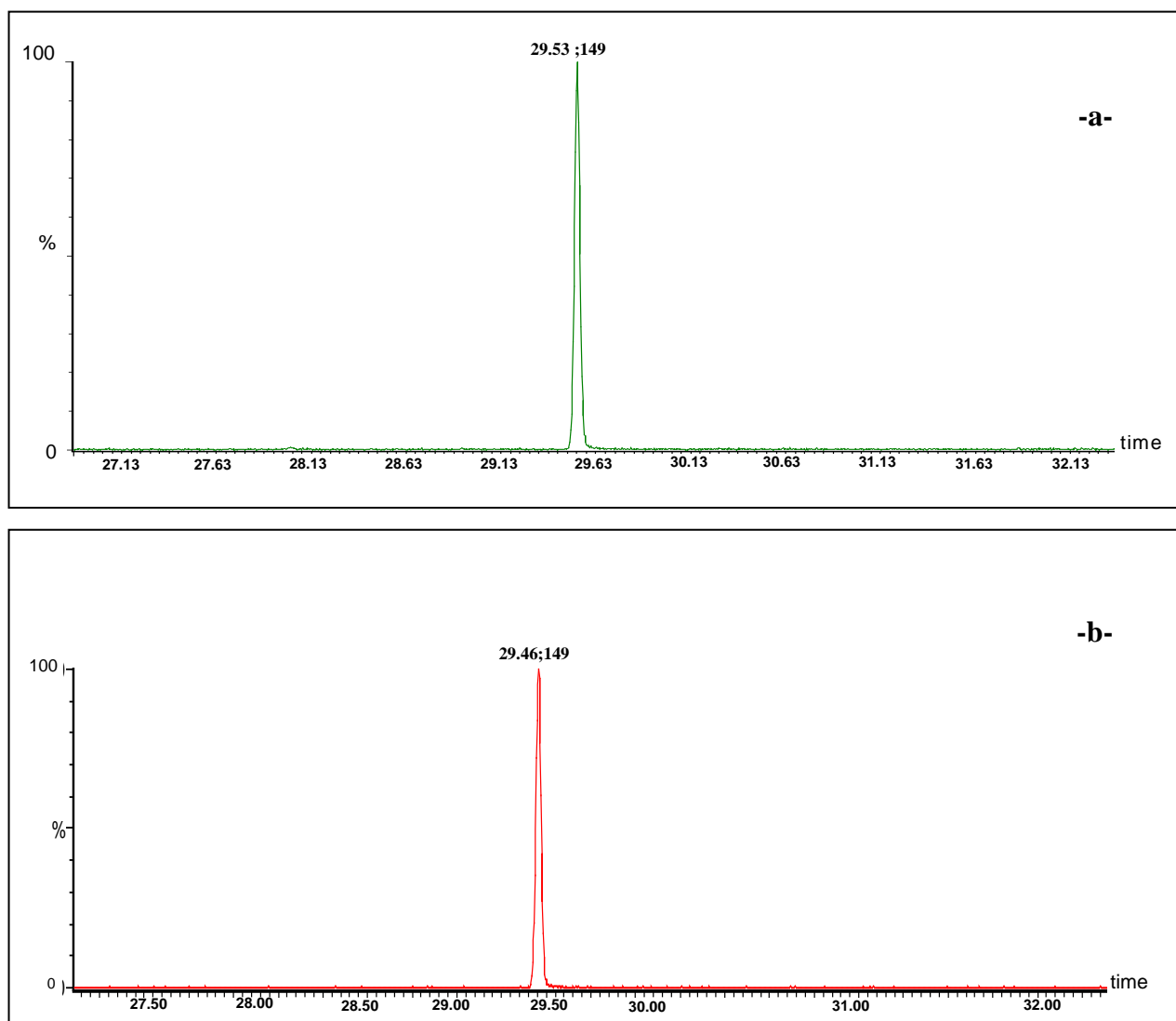


Figure VIII.2 : Chromatogrammes : -a- de l'extrait de la poche à sang témoin.
-b- de l'étalon DOP.

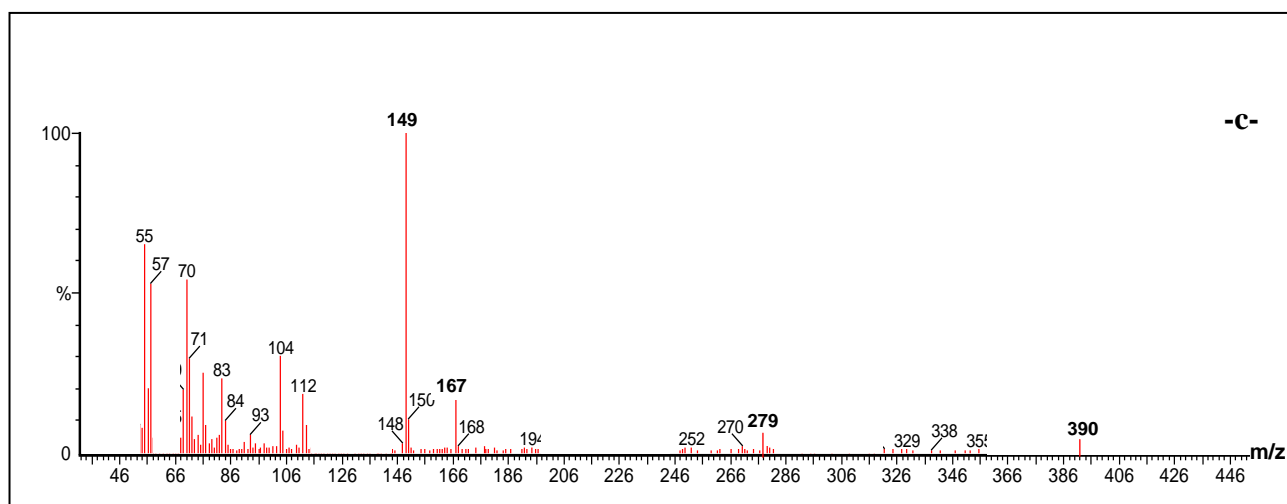
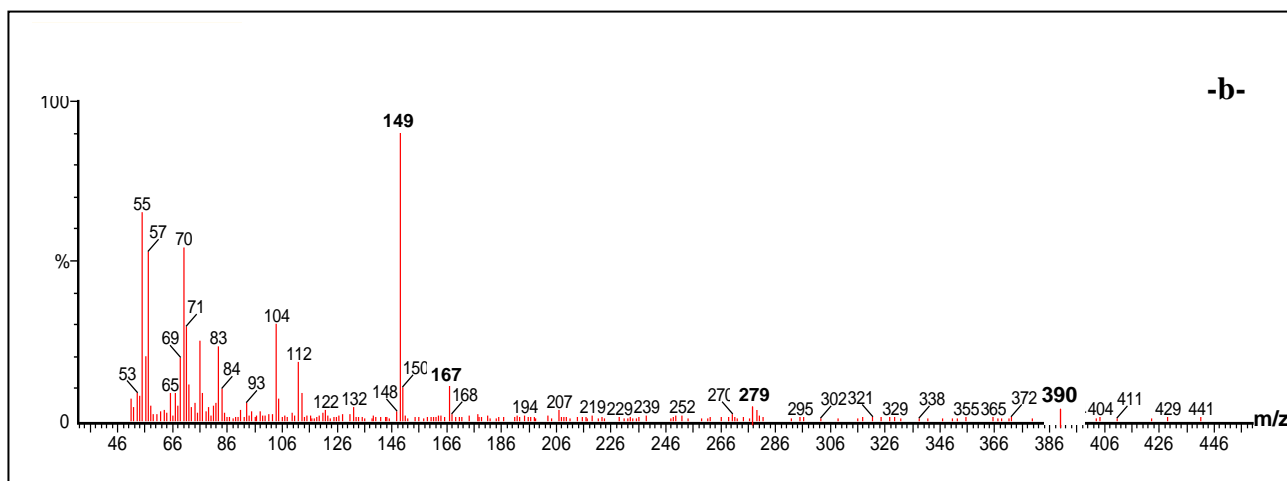
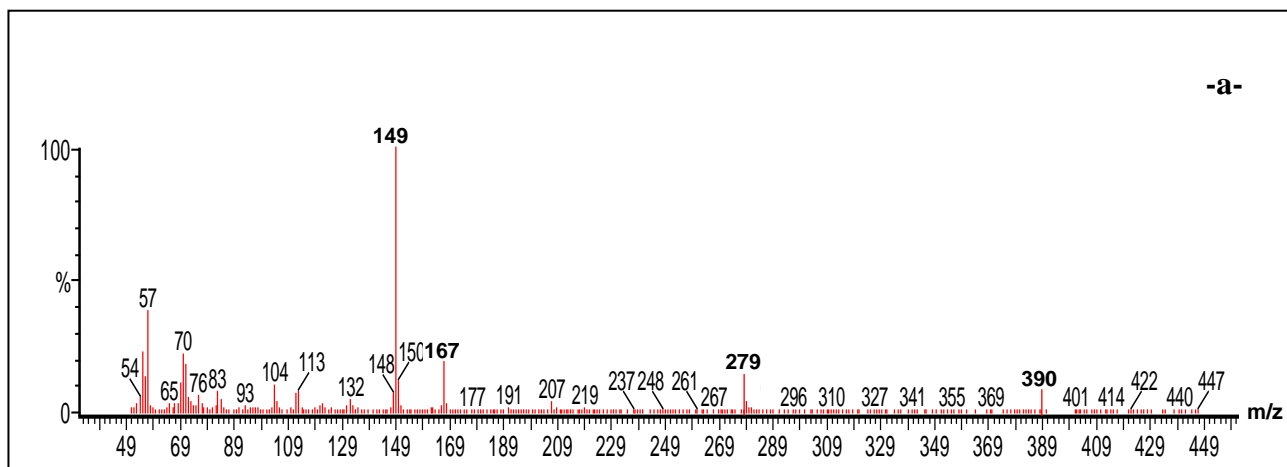


Figure VIII.3 : Spectres de masse : -a- de l'extrait de la poche à sang témoin.
 -b- de l'étalon DOP.
 -c- du DOP (DEHP) selon la littérature [105].

L'exploitation des pics SM de la figure VIII.3, nous permet de proposer les différentes étapes de la défragmentation du di (2-ethylhexyl) phtalate (DEHP) qui sont présentées dans la figure VIII.4 [106].

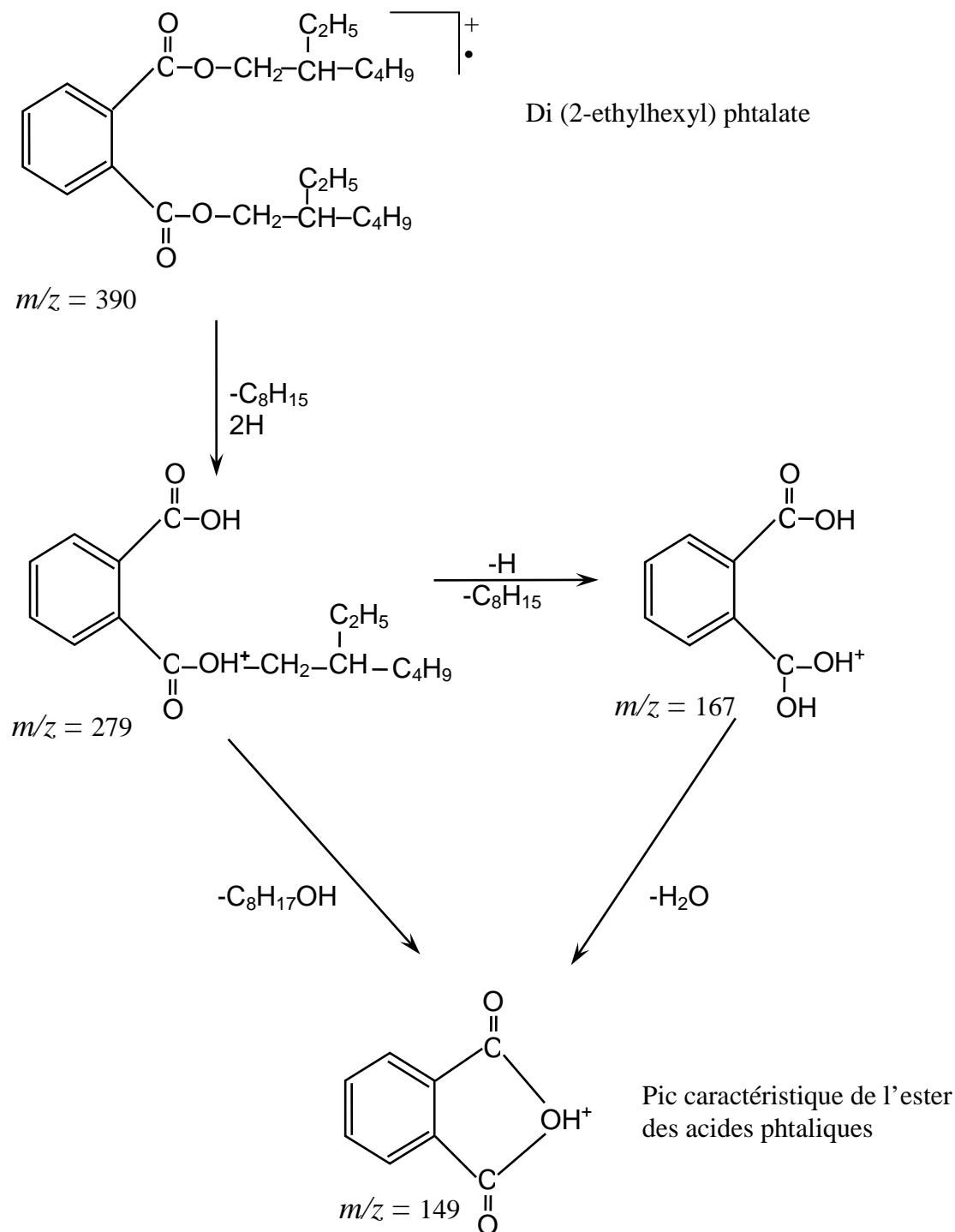


Figure VIII.4: Schéma de défragmentation du DEHP [106].

La figure VIII.5 représente les chromatogrammes représentatifs du pic spécifique des phtalates dans les extraits de la poche à sang témoin (a), de la poche ayant été en contact des globules rouges pendant 45 jours à +4°C (b), des plaquettes pendant 5 jours à +18°C (c) et du plasma pendant 7 mois à -30°C (d). En comparant l'aire (surface) des quatre chromatogrammes, dont les résultats sont reportés dans le tableau VIII.1, on constate que les surfaces du pic spécifique des phtalates (DEHP) dans l'extrait de la poche témoin est plus important que dans le cas de l'extrait de la poche mise en contact du plasma, suivi de la surface du même pic dans le cas de la poche mise en contact des globules rouges et enfin par la surface du même pic dans le cas de la poche mise en contact des plaquettes.

Tableau VIII.1 : Surfaces du pic spécifique du DOP (DEHP) dans l'extrait de la poche témoin et dans celui des poches ayant subi les essais de migration.

Surface du pic spécifique du DOP dans l'extrait de la poche ($\mu\text{v.s}$)			
témoin	mise en contact du CGR	mise en contact des plaquettes	mise en contact du plasma
2278469	2131250	1753149	2262327

Le dosage du DEHP dans la poche témoin et les poches ayant subi les essais de migration est réalisé par CG/SM en établissant une courbe d'étalonnage, portant sur l'axe des Y les surfaces du pic spécifique du DEHP et sur l'axe des X la concentration des étalons du DOP préparés (voir annexe F).

Tableau VIII.2 : Concentrations résiduelles du DOP dans les extraits de la poche témoin et ceux des poches ayant subi les essais de migration.

[DEHP] résiduelle dans l'extrait de la poche (ppm)			
témoin	mise en contact du CGR	mise en contact des plaquettes	mise en contact du plasma
3,73	3,23	2,70	3,67

D'après les tableaux VIII.1 et VIII.2, il ressort que la diminution des surfaces des pics spécifiques au DOP correspondant à la diminution des concentrations résiduelles de celui-ci dans toutes les poches ayant subi les essais de migration, ne peut être due qu'à la migration du DOP dans les trois dérivés sanguins. Par ailleurs, les résultats des deux tableaux, mettent en évidence l'influence de la température sur le phénomène de migration.

Dans le tableau VIII.3, les pourcentages de DOP ayant migré ont été calculés. La migration du DOP par ordre décroissant s'écrit :

% ayant migré dans les plaquettes > % ayant migré dans le CGR > % ayant migré dans le plasma.

Tableau VIII.3 : Pourcentages du DOP ayant migré.

Echantillon	Poche mise en contact du CGR	Poche mise en contact des plaquettes	Poche mise en contact du plasma
DOP (%)	13,4	27,6	1,6

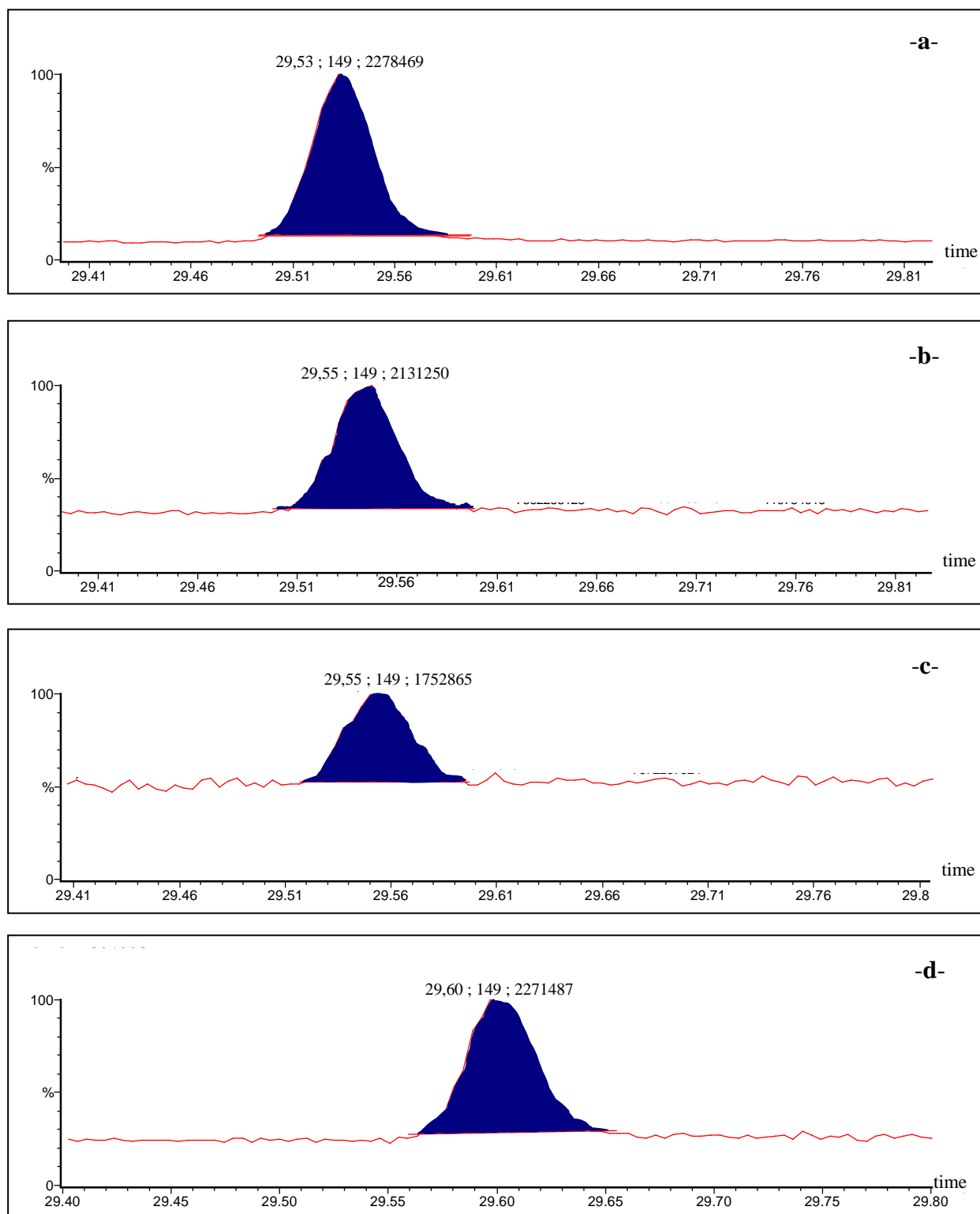


Figure VIII.5 : Chromatogrammes représentatifs du pic spécifique des phtalates dans:
 -a- l'extrait de la poche à sang témoin.
 -b- l'extrait de la poche à sang mise en contact des globules rouges.
 -c- l'extrait de la poche à sang mise en contact des plaquettes.
 -d- l'extrait de la poche à sang mise en contact du plasma.

VIII.4. Identification et étude de la migration de l'antioxydant à partir des poches à sang

D'après la figure VIII.6 illustrant les chromatogrammes de la poche à sang témoin et de l'étalon du phénol pur analysés par la CG/SM dans les mêmes conditions opératoires, on note que le pic ayant le rapport m/z égal à 205 dans la poche témoin ($t_r = 13.64$ min) a presque le même temps de rétention du phénol pur ($t_r = 13.55$ min), ce qui prouve que l'antioxydant utilisé dans la fabrication de ces poches est un dérivé du phénol.

La figure VIII.7 illustre les spectres du phénol dans la poche témoin, du phénol pur pour analyse et celui du phénol selon la littérature. Dans les trois cas, le pic majoritaire est $m/z = 205$ suivi d'un autre pic ayant $m/z = 220$; l'existence de ces deux pics dans les trois spectres confirme ce qui a été prouvé dans la figure VIII.6

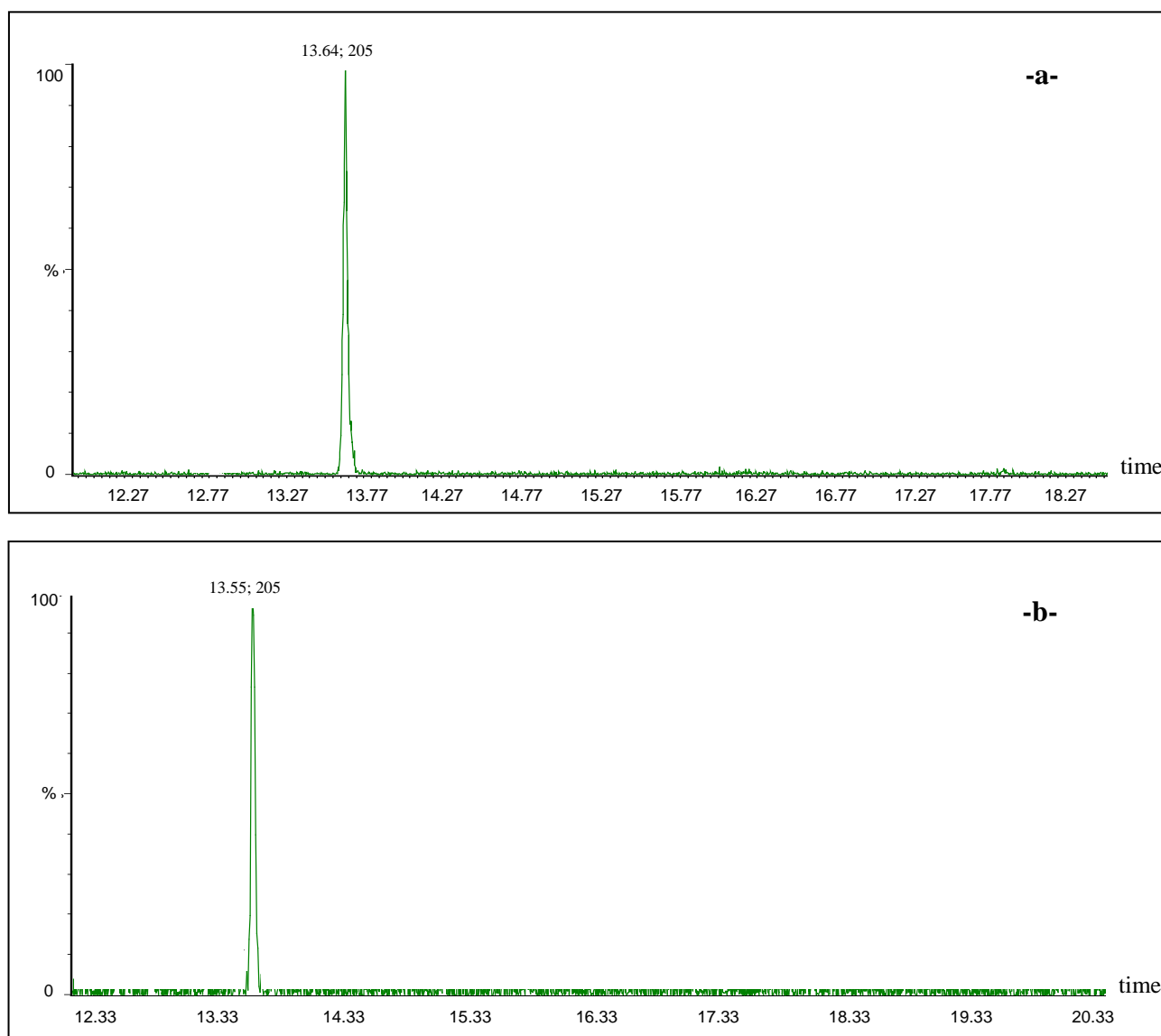


Figure VIII.6 : Chromatogrammes : -a- de l'extrait de la poche à sang témoin.
-b- du phénol pur pour analyse.

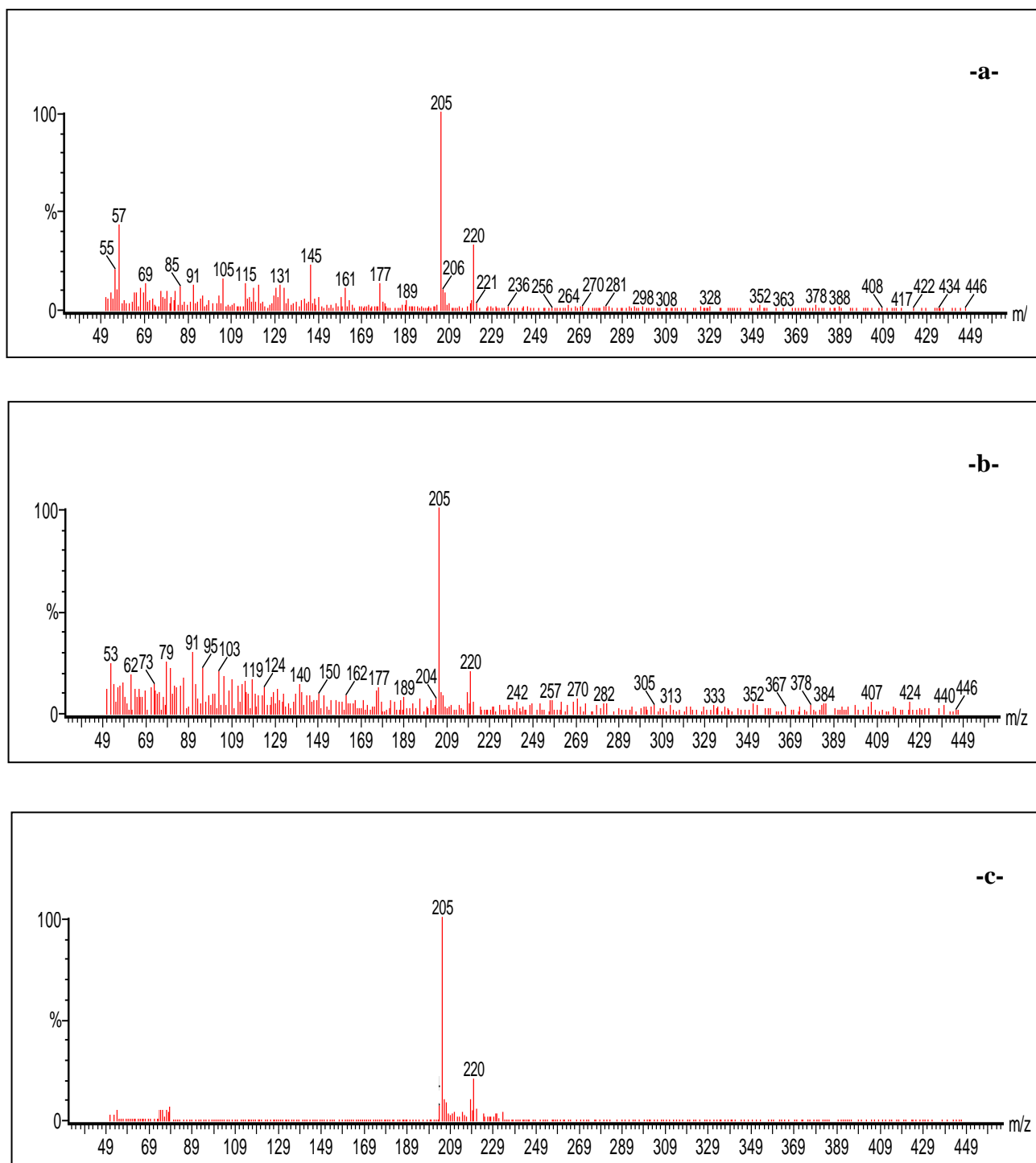


Figure VIII.7 : Spectres de masse : -a- du phénol dans la poche à sang témoin.
 -b- du phénol pur pour analyse.
 -c- du phénol selon la littérature [105].

La figure VIII.8 représente les chromatogrammes de l'antioxydant dérivé du phénol des extraits de la poche à sang témoin (a), de la poche ayant été en contact des globules rouges pendant 45 jours (b), des plaquettes pendant 5 jours (c) et du plasma pendant 7 mois (d).

En comparant l'aire des quatre chromatogrammes, dont les résultats sont reportés dans le tableau VIII.4, on constate que les surfaces du pic standard de l'antioxydant dans l'extrait de la poche témoin est plus important que dans le cas de l'extrait de la poche mise en contact du plasma, suivi de la surface dans le cas de la poche mise en contact des globules rouges et enfin par celle mise en contact des plaquettes.

Tableau VIII.4 : Surfaces des pics de l'antioxydant à base de phénol dans l'extrait de la poche témoin et dans celui des poches ayant subi des essais de migration.

Surface du pic spécifique de l'antioxydant dans l'extrait de la poche ($\mu\text{v.s}$)			
témoin	mise en contact du CGR	mise en contact des plaquettes	mise en contact du plasma
943591	810143	711800	913348

D'après la figure VIII.8 et le tableau VIII.4, il ressort là aussi que la diminution des surfaces des pics spécifiques de l'antioxydant correspond à la diminution des concentrations résiduelles de celui-ci dans toutes les poches ayant subi les essais de migration, ce qui ne peut être due qu'à la migration de l'antioxydant dans les trois dérivés sanguins. Toutefois, une estimation quantitative n'a pu être effectuée faute d'étalon.

En comparant les résultats du tableau VIII.4, on peut mettre en évidence l'influence de la température sur la migration de l'antioxydant.

VIII.5. Mise en évidence de la présence du stabilisant thermique

La mise en évidence de la présence d'un stabilisant thermique de type : huile de soja époxydée (HSE), s'est avérée très délicate ; tout en appliquant la méthode d'extraction adéquate et les conditions requises d'analyse de l'HSE (voir le paragraphe V.2.3), le chromatogramme - illustré dans la figure G.1 en annexe G - obtenu est similaire à celui du blanc alors que le pic spécifique de l'HSE a un temps de rétention dans les mêmes conditions égal à $t_r = 22.54$ min selon la figure G.2 en annexe G [82].

Cela peut s'expliquer par l'absence de l'HSE ou par une teneur très faible dans le plastique de la poche à sang, de telle sorte que sa concentration dans l'extrait de la poche témoin est inférieure à la limite de détection de l'appareil.

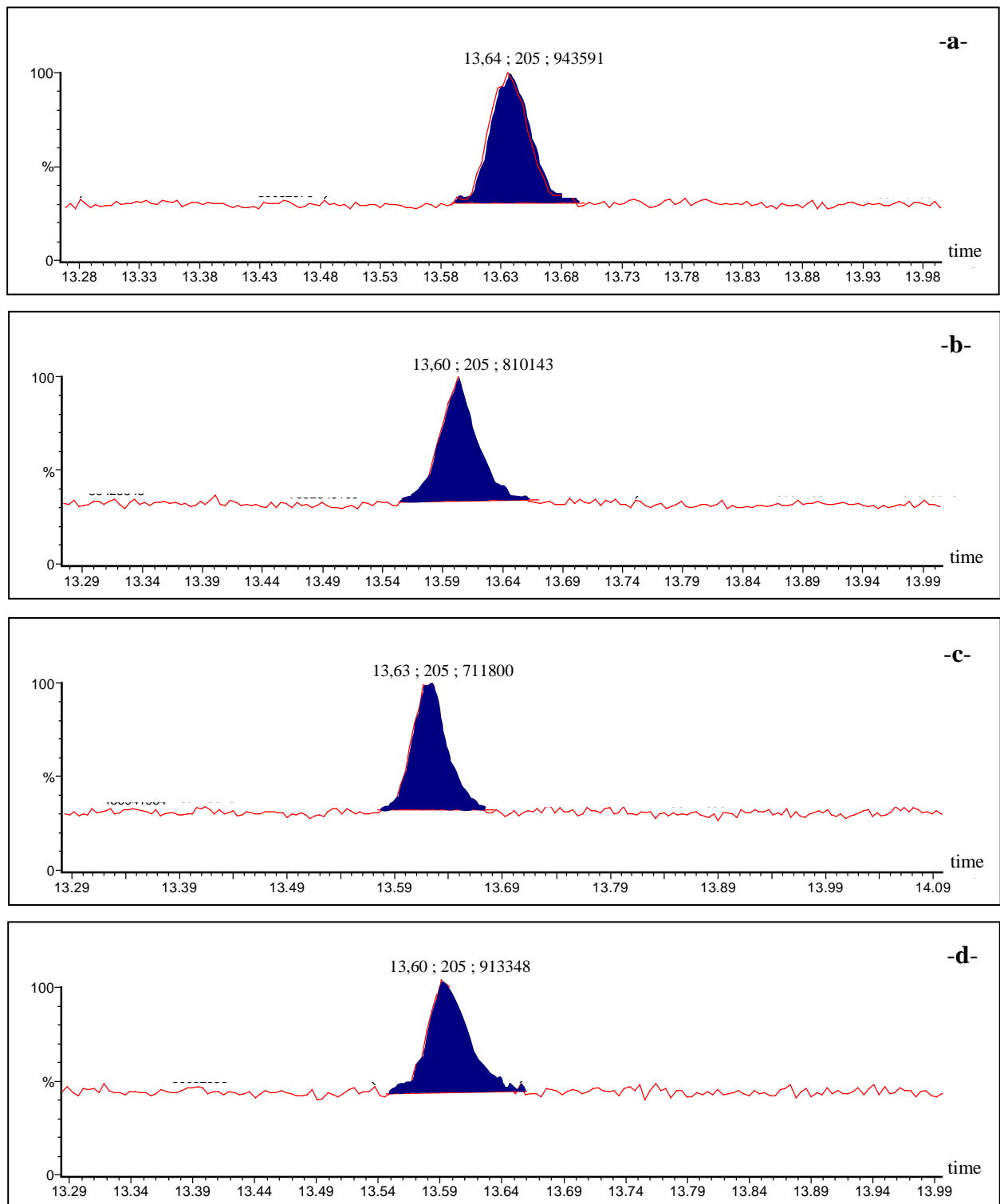


Figure VIII.8 : Chromatogrammes représentatifs du pic spécifique du phénol dans:

- a- l'extrait de la poche à sang témoin.
- b- l'extrait de la poche à sang mise en contact des globules rouges.
- c- l'extrait de la poche à sang mise en contact des plaquettes.
- d- l'extrait de la poche à sang mise en contact du plasma.

VIII.6. Conclusion

L'analyse directe du plastique de la poche témoin et des poches ayant subi les essais de migration par la CG/SM a permis :

- D'identifier les différents additifs rentrant dans la formulation du plastique utilisé dans la fabrication de ces poches à sang.
- De mettre en évidence la migration des additifs qui sont le DEHP et l'antioxydant à base de phénol.
- De pouvoir quantifier la concentration résiduelle du DEHP dans la poche témoin et celles ayant subi les essais de migration.
- De mettre en évidence l'influence de la température de conservation sur la migration des additifs à partir des poches mises en contact des trois dérivés du sang.

Globalement, cette étude a donc confirmé ce qui a été obtenu dans l'étude du phénomène de migration par l'IRTF et par la SAA.

CONCLUSION



GENERALE

Conclusion générale

Au cours de cette étude, le phénomène de migration spécifique aux interfaces emballage-dérivé du sang a été mis en évidence, tout en identifiant les différentes substances rentrant dans la formulation du plastique utilisé dans la fabrication des poches à sang par la firme internationale Baxter.

Les essais de migration ont été effectués au niveau du centre de transfusion sanguine du CHU de BEO dans les conditions réelles de traitement et de conservation du sang et de ses dérivés.

Cette étude a requis l'utilisation de différentes techniques d'analyse, à savoir, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

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

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

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

Le suivi de la variation des bandes caractéristiques de ces additifs en fonction du temps de contact entre les poches et les trois dérivés sanguins considérés a montré qu'un phénomène de migration de ces additifs a eu lieu.

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

➤ La SAA a permis de doser dans la poche à sang témoin et les poches ayant subi les essais de migration certains éléments attribués aux additifs qui rentrent dans la formulation de ces poches qui sont le Pb, le Cd, le Ni, le Mn, le Cu, le Cr, le Zn et le Sn.

Les résultats apportés par cette technique ont montré que la poche témoin ne contient ni du Pb, ni du Cd, ni du Ni mais elle contient du Mn, du Cr, du Cu, du Sn et du Zn.

Le suivi de la variation des teneurs résiduelles en métaux des poches conditionnant les trois dérivés sanguins 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 beaucoup plus dans le cas des plaquettes puis des globules rouges et enfin dans le cas du plasma.

➤ L'analyse directe du plastique de la poche témoin et des poches ayant subi les essais de migration par la CG/SM a confirmé ce qui a été obtenu dans l'étude du phénomène de migration par l'IRTF et par la SAA, car elle a permis :

- D'identifier les différents additifs rentrant dans la formulation du plastique utilisé dans la fabrication de ces poches à sang qui sont le plastifiant (DOP) et l'antioxydant à base de phénol.
- De mettre en évidence la migration des additifs qui sont le DEHP et l'antioxydant à base de phénol.
- De quantifier la concentration du DEHP dans la poche témoin et dans celles ayant subi les essais de migration.
- De mettre en évidence l'influence de la température de conservation sur la migration des additifs à partir des poches mises en contact des trois dérivés du sang.

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

➤ Comme perspectives à ce travail, on suggère :

- De faire une analyse approfondie par le couplage CG/SM afin d'identifier et de quantifier l'antioxydant phénolique et de confirmer ou infirmer la présence de l'huile de soja époxydée. Il serait aussi intéressant d'évaluer le rendement de la méthode.
- De compléter l'analyse par la SAA en dosant d'autres éléments qui sont très présents dans les additifs et les adjuvants tels que le calcium (Ca) et le magnésium (Mg).
- De faire une étude des interactions contenant/contenu dans le cas des poches à sang contenant du plasma conservé au CTS à -80°C pendant un an.

- De faire des études portant sur la toxicité subaiguë et chronique afin de pouvoir déterminer les effets toxiques de ces substances vis-à-vis de l'homme.
- De faire la même étude sur des poches fabriquées par d'autres firmes.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] G.Bureau, « La neutralisation des emballages alimentaires : Les évolutions réglementaires », Ind. Alim. Agr, PP 185 – 188, (1996).
- [2] D.F.Wiliams, « Opinion on medical devices containing DEHP, plastised PVC; néonates and other groups possibility at risk from DEHP toxicity », September 2002, capté par mémo web à partir de : <http://www.scirus.com>.
- [3] M.C.Allwood, « Safety assessment of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) released from PVC medical devices », capture par mémo web à partir de : <http://www.sciencedirect.com>.
- [4] R.Kavlock , K.Boekelheide, « NTP center for the evaluation of Risks to human reproduction : phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate », Reproductive Toxicology, PP 529-653, (2002).
- [5] R. J. Jaeger, « Migration of Phthalate ester plasticizer from polyvinyl chloride blood bags into stored human blood and its localization in human tissues », New Engl.J.Med, PP 58-65, (1972).
- [6] K.Inoue, M.Kawaguchi, « Evaluation and analysis of exposure levels of di(2-ethylhexyl) phthalate from blood bags », Clinica Chimica Acta (2005), capture par mémo web à partir de : <http://www.elsevier.com>.
- [7] Rie Ito, « Reducing the migration of di(2-ethylhexyl) phthalate from polyvinyl chloride medical devices », International Journal of Pharmaceutics, PP 104-112, (2005).
- [8] S.V.Kevy, N.Jacobson, M. S.Kim, B.Chao, « A new citrate plasticizer for polyvinyl chloride (PVC) ». Paper presented at the American Society of Hematology, Dec. 7-10, (1985), capture par mémo web à partir de : <http://www.sciencedirect.com>.
- [9] Statistiques annuelles de la pharmacie centrale du C.H.U de Bab El Oued, Décembre 2008.
- [10] D.Ausseur, « Polychlorure de vinyle », Techniques de l'ingénieur, AM 3325, PP 05-30, (2003).
- [11] D.C.Miles, J.H.Briston, « Technologie des polymères », Edition Dunod, Paris, PP 11-18, (1968).
- [12] C.Dagnat, « Analyse des sources de contamination du réseau hydrographique par les phtalates », mémoire en DEA Hydrologie, Ecole des Mines de Paris, PP 57-69, Septembre 2004.
- [13] A.Guyot, « Matériaux polymères - enjeux et perspective », Edition Masson, Paris, PP 12-25, (1995).
- [14] A.Feigenbaum, J.M.Vergnaud, « Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire », Ind.Alm.Agr, N°4, PP 195-197, Avril 1997.
- [15] C.Aubineau, R.Audebert, « Les polymères organiques », Collection SUP, Paris, (1974).
- [16] J.Bost, « Matières plastiques, Chimie-applications », Edition Lavoisier, Paris, PP 34-66, (1985).
- [17] J.P.Arlie, « Les thermoplastiques de grand tonnage », Edition Technip, Paris, PP 120-135, (1977).
- [18] M.Fontanille, J.P.Vairon, « Polymérisation », Techniques de l'ingénieur, A 3040, PP 1-12, (1994).
-

- [19] D.Guillot, « Le PVC en question », Paris, (1998), capture par memo web à partir de : http://www.arbez.com/pdf/pvc_quest.pdf.
- [20] CAOUTCHOUCS & PLASTIQUES, mensuel n°676, PP 13-34, (1988).
- [21] G.Lefebure, « Introduction à la chimie des hydrocarbures », PP 22-36, Edition Technip, Paris, (1965).
- [22] P.Verrier, « Plastifiants », Techniques de l'ingénieur, AM 3231, PP1-12, (1992).
- [23] M.Carrega, « Matériaux polymères », Edition Dunod, PP 66-98, Paris, (2000).
- [24] P.Dubois, « Plastiques modernes », Tome 1, Edition Masson et Cie, Paris, (1968).
- [25] CAOUTCHOUCS & PLASTIQUES, mensuel n°668, PP 12-56 (1987).
- [26] D.Hatat, G.Chretien, « Initiation aux plastiques et aux composites », Edition Lavoisier, PP 32-45, Paris, (1990).
- [27] G.W.Ehenstein, « Matériaux polymères, structure, propriétés et applications », Edition Hermes sciences et publications, PP 110-118, Paris, (2000).
- [28] J.P.Trotignon, « Matières plastiques, structures – propriétés, mise en œuvre normalisation », Edition Lavoisier, PP 213-236, Paris, (1996).
- [29] L.Carette, « antistatiques, lubrifiants, antichoc », Techniques de l'ingénieur, A3236, PP 2-7, (1996).
- [30] C.A.Naudin, C.Clozza, « Charges », Techniques de l'ingénieur, A3220, PP 3-11, (1993).
- [31] L.Carette, « Adjuvants des plastiques, stabilisants », Techniques de l'ingénieur, A3232, PP 1-22, (1992).
- [32] M.T.Benaniba, « Epoxydation de huile de tourne sol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle », Thèse de doctorat d'état, Université de Sétif, (2003).
- [33] M.T. Benaniba, N.Belhaneche-Bensamra, G.Gebard, « Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC », Polym.Degr & Stab, N°74, PP 501-505 (2001).
- [34] J.M.Vergnaud, « Liquid transport process in polymeric materials. Modelling and industrial applications », Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey, (1991).
- [35] A.Doobraczynski, M.Piperaud, « les matières plastiques », Edition l'usine nouvelle, PP 151-178, Paris, (1982).
- [36] M.Biron, « Propriétés des thermoplastiques », Techniques de l'ingénieur, AM 3306, PP 1 -10, (2002).
- [37] J.Cheron, « Risques présentés par les thermoplastiques », Techniques de l'ingénieur, A3498, PP 15-24, (2003).
- [38] M.Reyne, « Les plastiques », Edition Hermes, PP 43-66, Paris, (1991).
- [39] G.Chretien, « Initiation aux plastiques et aux composites », Tec & Doc, PP 45-87, Paris, (1991).
- [40] J.M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille, « Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau », Fiches de données technico-économiques, Rapport, Ministère de l'écologie et du développement durable, Mars 2004.

- [41] R.Derache, « La sécurité alimentaire et la réglementation européenne », Edition Tech & Doc, PP 577-589, Paris, (1986).
- [42] R.R. Lauwerys, « Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles », Edition Elsevier-Masson, PP 694-740, (2007).
- [43] R.H. Dreisbach, « Abrégé de toxicologie clinique », Edition Piccin, PP 478-482, (1987).
- [44] F.Testud, « Pathologie toxique en milieu de travail », Edition Eska, PP 111-115, Paris, (1998).
- [45] C.Oriol, « Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, (1997).
- [46] R.Lefaux, « Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire », PP 25-45, Nantes, (1996).
- [47] Problèmes environnementaux du PVC, commission des communautés européennes, livre vert, Bruxelles, (2000).
- [48] B.Rousseau, J.Cambou, « Infos Pôle Santé : Produits chimiques/PVC », France Nature Environnement, N°8, Paris, décembre 2000.
- [49] D.Vloeberghs, M.Wittebolle, J.P.Clement, W.Baeyens, L.Goeyens, « Détermination de la migration, une nécessité pour la sécurité alimentaire », Sci & Emb, Pack News 155, Février 2004.
- [50] R.Guillet, C.Klein, L.Parrot, « Le PVC en question », Groupe de travail PVC, Quest. PDF, Paris, Janvier 1998. capture par mémo web à partir de : <http://www.ifen.fr/pages/de62.pdf>.
- [51] J.Leikpla, « Gestion des services de transfusion sanguine », Organisation mondiale de la santé, (1991).
- [52] B.GENERET, « Aide mémoire de transfusion », Edition Médecine-Sciences Flammation, PP 1-2, Paris, (1992).
- [53] D.Collard, M.M.Bretauudeau, Groupe Hospitalier Diaconesses Croix St-Simon – Paris, capture par mémo web à partir de : <http://www.hopital-dcss.org>. Mise à jour 2006.
- [54] D.Bachir, S.Belabes, F.Smaili, K.Bouzid, « Hématologie », Tome II, Edition OPU, (1989).
- [55] R.Zittouni, M.Samama, J.P.Marie, « Manuel d'hématologie », 4^{ème} Edition, Point éditeurs, Paris, (1992).
- [56] J.Y.Muller, J.Fine, B.Habibi, J.J.Lefrère, « La transfusion sanguine », Edition Frison-Roche, Paris, (1988).
- [57] P.Rouger, « La transfusion sanguine », Tome I, Institut National de la transfusion sanguine, Paris, (1990).
- [58] P.Y. Lovey, R. Zenhäusern, M. Stalder, S.Consilia, « Produits sanguins labiles », rédaction CADUCEUS EXPRESS, volume 5, numéro 12, (2003), capture par mémo web à partir de : <http://www.ichv.ch>.
- [59] « Transfusion sanguine, texte réglementaire », Agence Nationale du sang, Algérie, (1998).
- [60] B.Habibi, « transfusion clinique, règles, surveillance, procédures », Edition Frison-Roche, Paris, (1990).
- [61] C.Waller, « Les produits sanguins labiles, Indications », Etablissement Français du Sang-Alsace, Strasbourg, capture par mémo web à partir de : <http://www.efs-alsace.fr>.

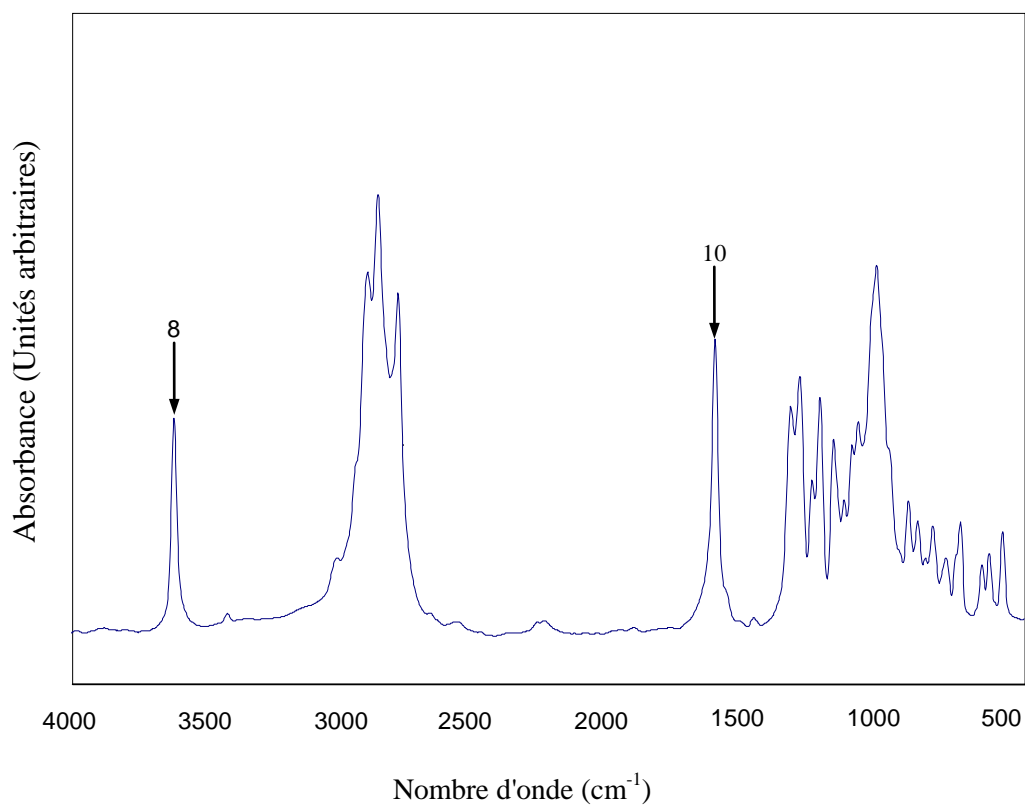
- [62] M.J. Stelling, « Produits sanguins labiles délivrés par le Laboratoire Central de Sérologie Transfusionnelle », (1997) ; capture par mémo web à partir de : <http://www.dondusang.net/>.
- [63] F.Meriane, « De l'antiquité à nos jours, historique de la transfusion sanguine », les cahiers de la santé, magazine N°11, PP 20-35, Janvier 2001.
- [64] I.Hinberg « Utilisation de DEHP dans les matériels médicaux », Février 2002, Capture par memo web à partir de : <http://www.sciencedirect.com>.
- [65] C.S.Brazel, M.Rhman, «The plasticizer market : an assesment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges », Prog.Polym.Sci 29, PP 1223-1248, (2004).
- [66] M.Hamdani, A.Feigenbaum, « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulant et migrant pour le choix d'un milieu simulateur d'un milieu gras », Ann.Fals.Exp.Chim, N°936, PP 189-196, Paris, (1996).
- [67] G.Bureau & J.L.Multon, « L'emballage des denrées alimentaire de grande consommation », Edition Tech & Doc - Lavoisier, Paris, (1989).
- [68] Norme Internationale ISO 175 – 198, « Plastiques – Détermination de l'action des agents chimiques liquides y compris l'eau ».
- [69] P.Mafaat, « Génie industriel alimentaire », Tome 2, Edition Tec & Doc, Paris, (1992).
- [70] J.L.Multon, « Additifs et auxiliaires de fabrication des industries agroalimentaires », Edition Lavoisier - Tech & Doc, PP 59-63, (1992).
- [71] F.Lox, « Echange entre le produit alimentaire et son emballage : migration », Edition Tech & Doc, Paris, (1999).
- [72] R.S.Brodkey, H.C.Hershey, « Transport phenomena, a unified approach », Mc-Graw- Hill, Inc New York, (1994).
- [73] P.Turq, J.P.Simonim, « Mesure des coefficients de diffusion », Techniques de l'ingénieur, P1515, pp 1-16, (1990).
- [74] J.L.Gardette, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », Techniques de l'ingénieur, PP 12-16, P 3762, (2003).
- [75] C.Zeddami, « Etude de la migration spécifique des constituants des emballages plastiques à base de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments », Thèse de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger, (2001).
- [76] N.Gallouze, « Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action des polluants atmosphériques », Mémoire de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger, (2004).
- [77] N.Lardjane, « Caractérisation et étude d'impacts de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle », Mémoire de Magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger, (2005).
- [78] Z.Aït Mesbah, « Contribution des méthodes chromatographiques à l'étude des interactions contenu-contenant- poches plastiques Clear Flex-Penicilline », Mémoire de Magister, Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, (2003).
- [79] Spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF), Biophy Research, capture par mémo web à partir de : [http://www. Biophy Research.com/pdf/ftir.pdf](http://www.Biophy Research.com/pdf/ftir.pdf).

- [80] R.M.Silverstein, F.Francis, P.Webster, « Spectrometric identification of organic compounds », Sixth edition, John. Wiley & Sons, New York, (1998).
- [81] D.Claudine, « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation », Ecole des Mines de Saint-Etienne, capture par mémo Web à partir de : <http://www.hiq.linde-gaz.fr>, (2006).
- [82] M.O.Boussoum, « Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle », Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger, (2007).
- [83] D.Atek, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxédée », Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger, (2002).
- [84] A.Lagha, « Introduction à la théorie de l'émission et de l'absorption atomique », Office des Publications Universitaires, (03-1998).
- [85] J.Vandegans, A.M.Kersabiec, M.Hoenig, « Spectrométrie d'absorption atomique », Techniques de l'ingénieur, P 2825, (2003).
- [86] Méthodes analytiques par spectrométrie d'absorption atomique, Perkin-Elmer, (septembre - 1996).
- [87] J.Serpinet « Physicochimie des polymères & surfaces par chromatographie en phase gazeuse », collection de l'A.N.R.T, (1981).
- [88] M.Caude, A.Jardy « Méthodes chromatographiques », Techniques de l'ingénieur, P1445, P1, (1999).
- [89] G.Mahuzier, M.Hamon, D.Ferrier et P.Prognon, Chimie analytique, « Méthodes de séparation », Tome 2, Paris, (1999).
- [90] B.Mortaigne, « Caractérisation des polymères par couplage CG/SM », Techniques de l'ingénieur, P3768, (2003).
- [91] N.Balcar, « spectrométrie de masse », capture par mémo web à partir de : <http://www.culture.fr/culture/conservation/fr/methodes/spectrom>.
- [92] Spectrométrie de masse, l'encyclopédie libre, capture par mémo web à partir de : http://www.fr.wikipedia.org/wiki/Spectrométrie_de_masse.
- [93] O.Benbelkacem, « Etude des interactions tuyaux d'adduction à base de polychlorure de vinyle – eau potable », Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, Alger, (2005).
- [94] J.Tranchant, « Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse », édition Masson, Paris, (1995).
- [95] H.J.Vandenburg, A.Clifford, « Analytical extraction of additives from polymer », Analyst, 122 : PP 101R-115R, (1997).
- [96] Q.Wang, B.K.Storm, « Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly (vinyl chloride) tubes », Polymer Testing, N° 24, PP 290-300, (2005).
- [97] L.Fantoni, C.Simoneau, « European survey of contamination of homogenized baby food by expoxized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets », Food additives & Contaminants, Vol.20, N°11, PP 1087-1096, (2003).
- [98] Fiche technique, « Plastimed 2001-DOP », Tunisie (2001).

-
- [99] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson, Paris (1997).
- [100] 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).
- [101] G.Socrates, « Infrared characteristic group frequencies », John Wiley and Sons, New York,(2002).
- [102] 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).
- [103] 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).
- [104] N.Gallouze, N. Belhaneche-Bensemra, «Influence of polluted atmospheres on the natural aging of poly (vinyl chloride) stabilised with epoxidized sunflower oil», J. Appl. Polym. Sci, Vol.110, PP 1973-1978, (2008).
- [105] Nist, librairie de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, de marque Perkin Elemer PE-5MS.
- [106] A.O.Earls, I.P.Axford, J.H.Braybrook, «Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and childcare articles », Journal of chromatography, Edition Elsevier, PP 237-246, (2003).
- [107] J.Bouyer, « Méthodes statistiques », Edition INSERM, PP 16-30, (1996).
- [108] Fiche technique, poche à sang de Baxter, Mexique (2007).

ANNEXES



ANNEXE A : Spectre infrarouge caractéristique de l'antioxydant phénolique**Figure A** : Spectre infrarouge caractéristique de l'antioxydant phénolique

ANNEXE B : Présentation du logiciel GRAMS/386 tm version 3.01B.

Après itération, la fonction permet de définir le nombre de pics, constituant la bande initialement sélectionnée. Le nombre de pics actifs tracés est choisi de sorte que le coefficient de corrélation R^2 après itération soit voisin de 1. A titre d'exemple la figure B illustre le traitement d'un spectre par la fonction **Curve fit**.

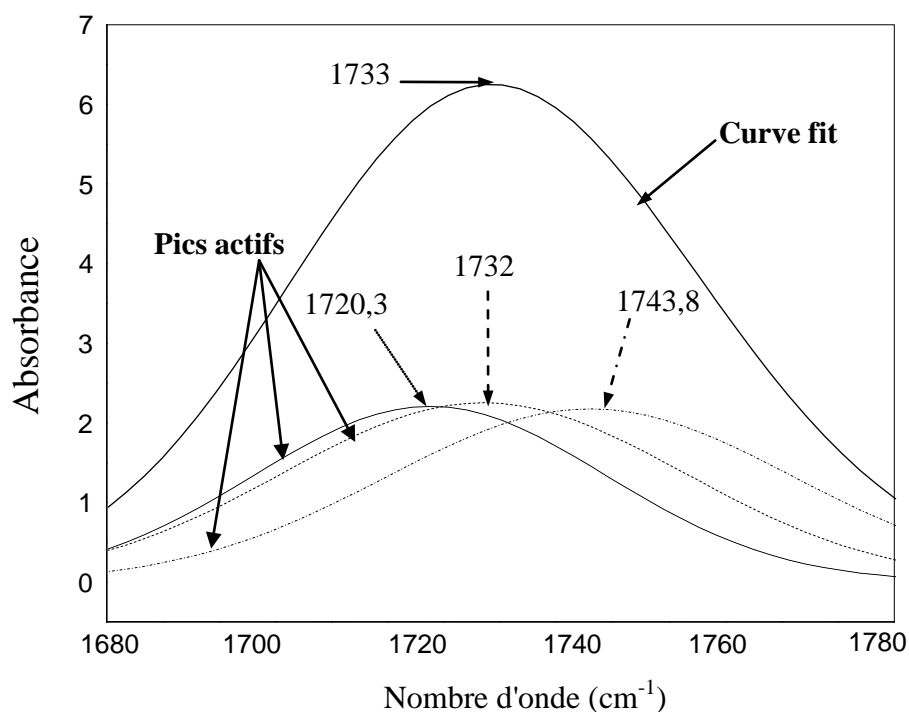


Figure B : Traitement par **Curve fit** d'une bande localisée entre 1680 -1780 cm^{-1} .

ANNEXE C : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre $1680 - 1750 \text{ cm}^{-1}$.

Annexe C1 : Dans le cas des poches ayant été en contact des globules rouges pendant (5j, 15j, 25j et 35j).

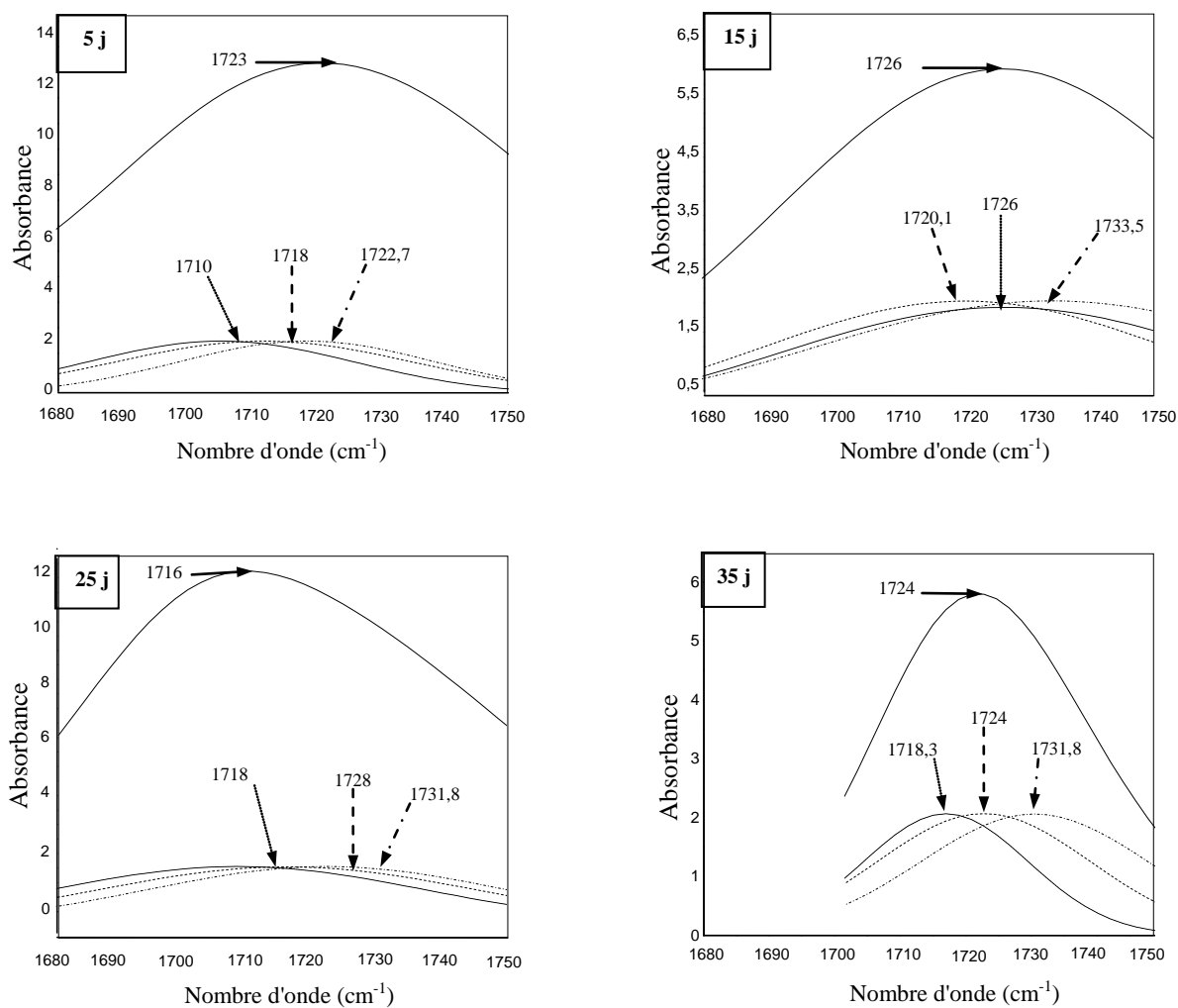


Figure C1: Traitement par déconvolution de la zone comprise entre $1680 - 1750 \text{ cm}^{-1}$, dans le cas des poches ayant été en contact des globules rouges pendant (5j, 15j, 25j, 35j).

Annexe C2 : Dans le cas des poches ayant été en contact des poches ayant été en contact du plasma.

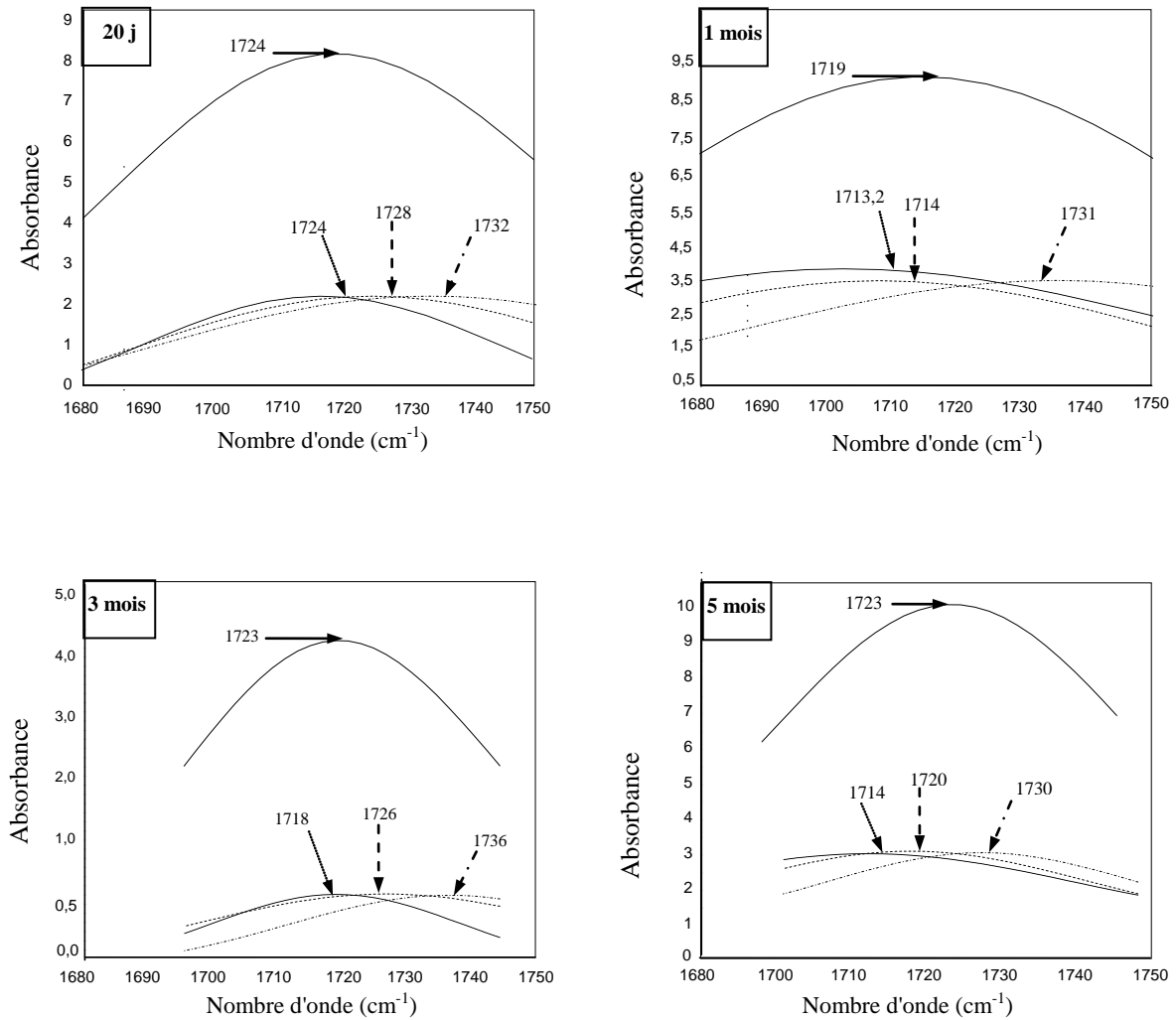
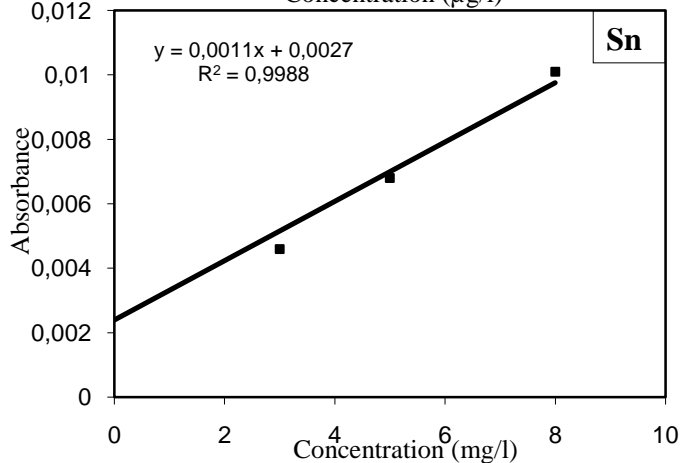
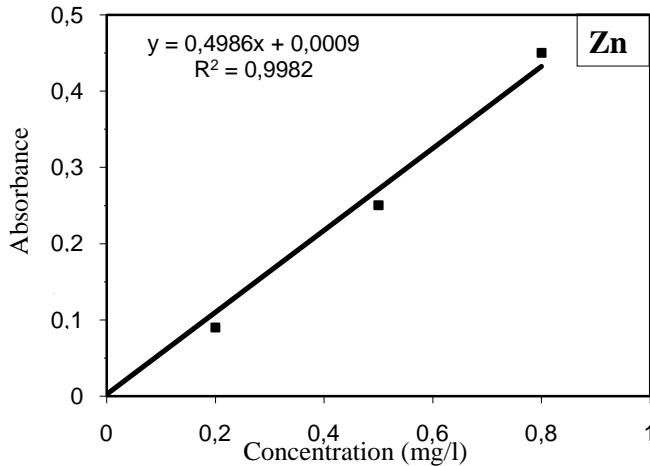
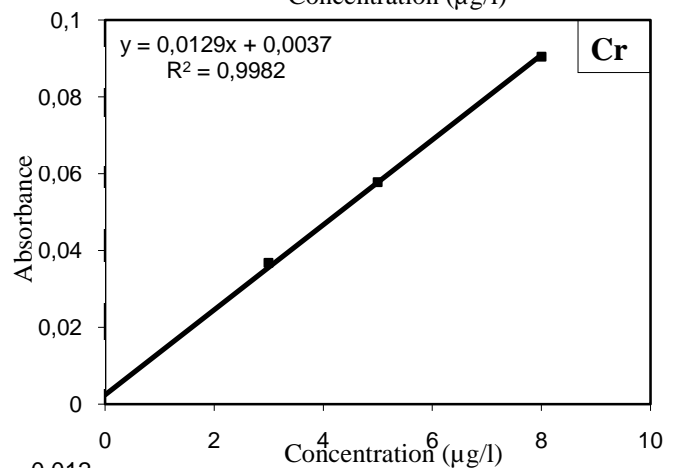
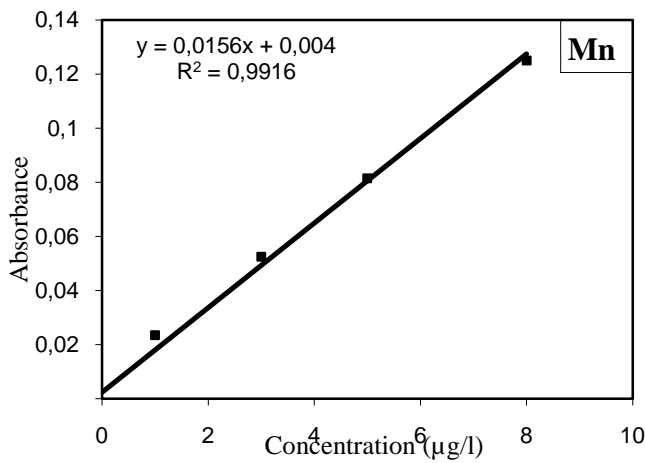
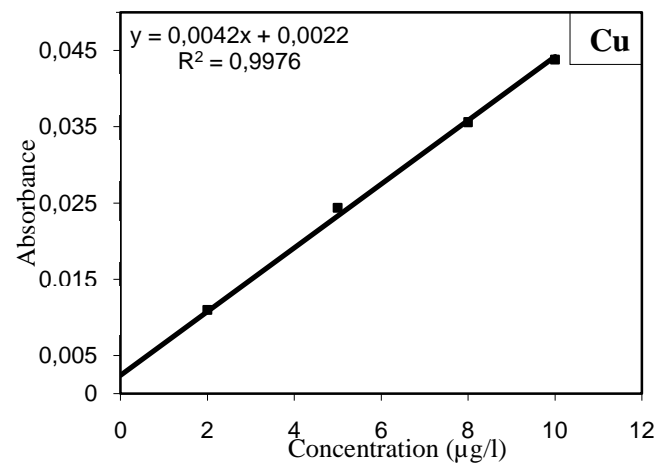
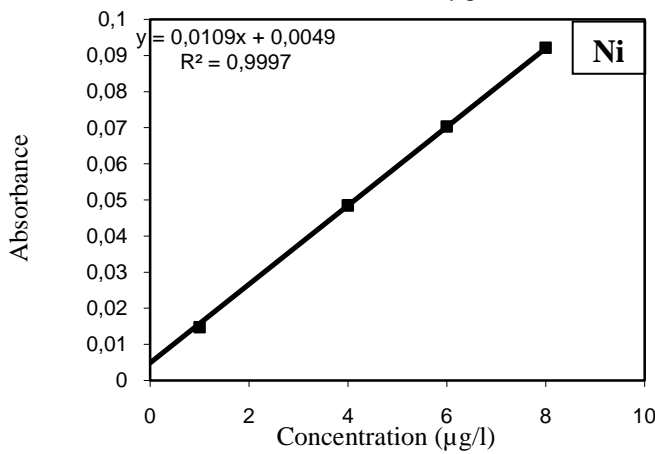
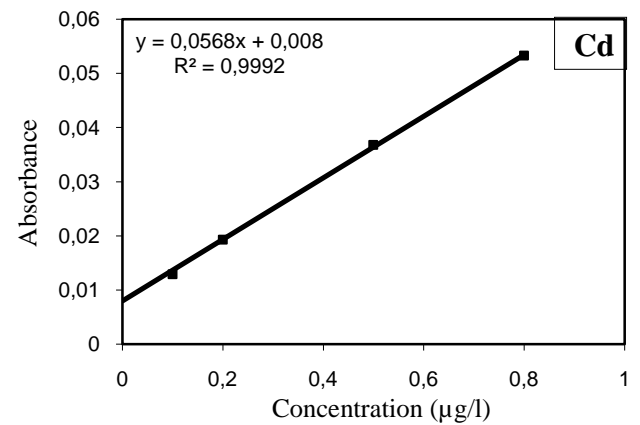
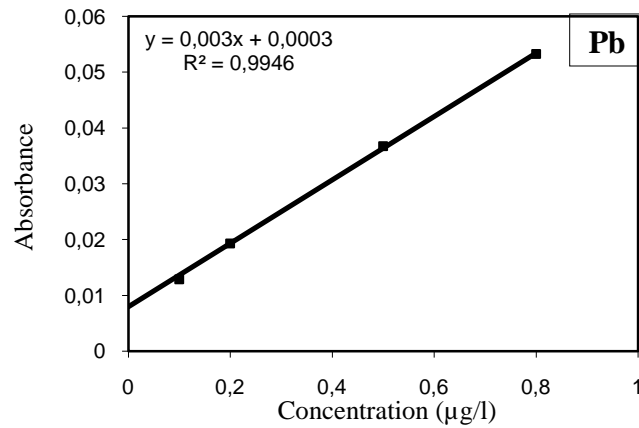


Figure C2 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1680 – 1750 cm⁻¹, dans le cas des poches ayant été en contact du plasma pendant (20 jours, 1 mois, 3 mois, 5 mois).

ANNEXE D : : Courbes d'étalonnage des métaux analysés.



ANNEXE E : Définition et calcul de la limite de détection du plomb, du cadmium et du nickel.

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

Calculer l'écart type S_{blanc} [107] :

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

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

X_m : Valeur moyenne sur la série.

La limite de détection est :

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

Calcul :

Tableau E : Calcul des limites de détection de Pb, Cd, Ni.

Elément	[Pb] µg/l	[Cd] µg/l	[Ni] µg/l
1 ^{ère} lecture du banc	- 2,809	- 0,123	- 2,113
2 ^{ème} lecture du banc	- 2,690	- 0,115	- 2,267
3 ^{ème} lecture du banc	- 2,735	- 0,131	- 2,343
4 ^{ème} lecture du banc	- 3,180	- 0,121	- 2,578
5 ^{ème} lecture du banc	- 2,663	- 0,115	- 2,581
6 ^{ème} lecture du banc	- 2,656	- 0,124	- 2,667
Moyenne	- 2,790	- 0,121	- 2,425
S_{blanc}	0,202	0,006	0,216
L.D	0,6	0,02	0,6

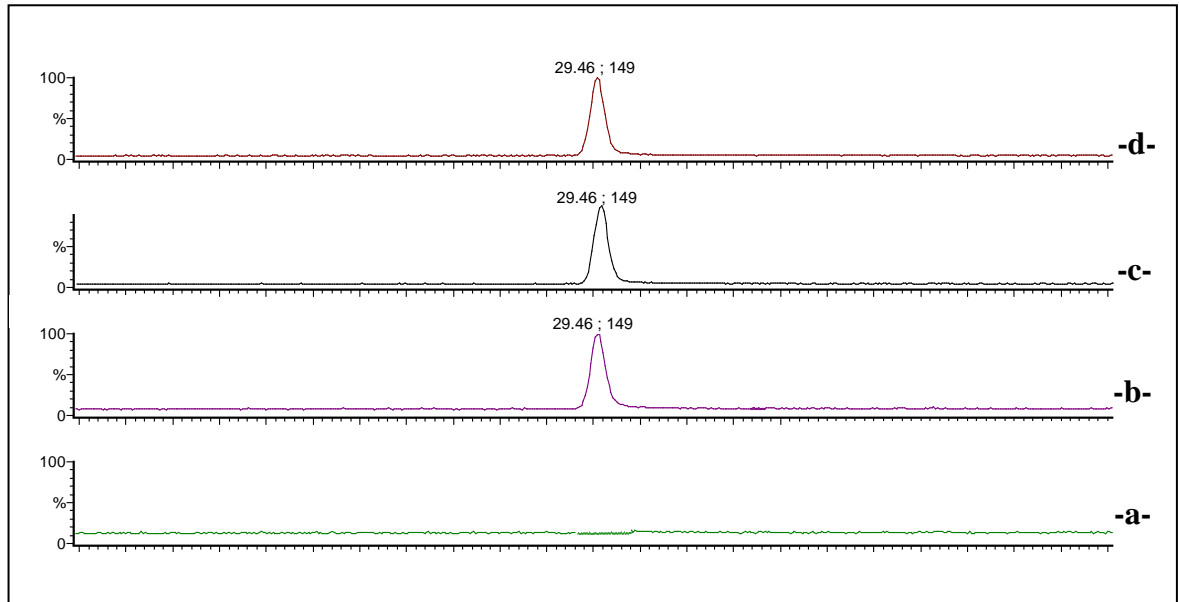
ANNEXE F : Chromatogrammes et Courbe d'étalonnage des phtalates.

Figure F1 : Chromatogrammes : -a- Chloroforme (Blanc).
-b- de l'étalon DOP (2 ppm).
-c- de l'étalon DOP (4 ppm).
-d- de l'étalon DOP (8 ppm).

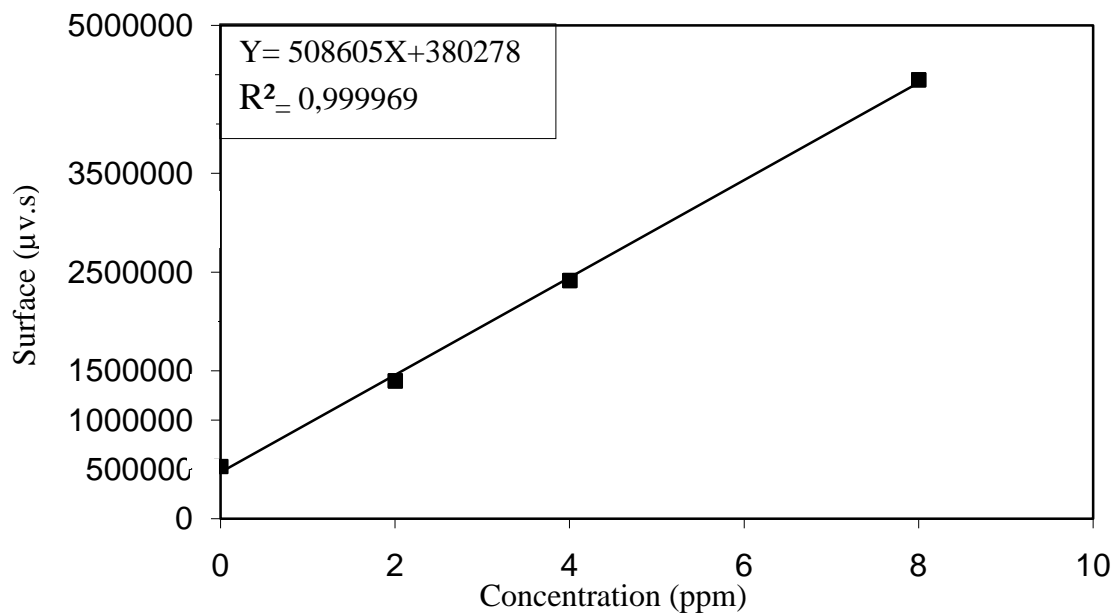


Figure F2 : Courbe d'étalonnage du DOP.

ANNEXE G : Chromatogrammes représentatifs du pic spécifique du stabilisant thermique (HSE).

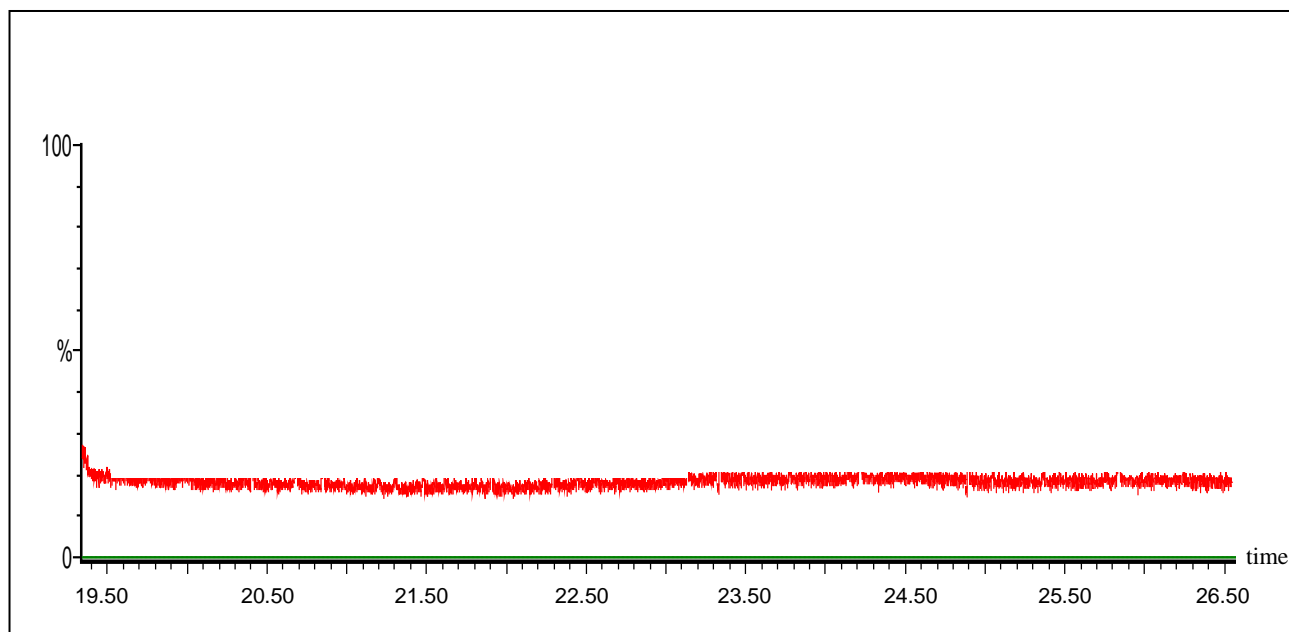


Figure G.1 : Chromatogramme représentatif du pic spécifique du stabilisant thermique (HSE) dans l'extrait de la poche à sang témoin.

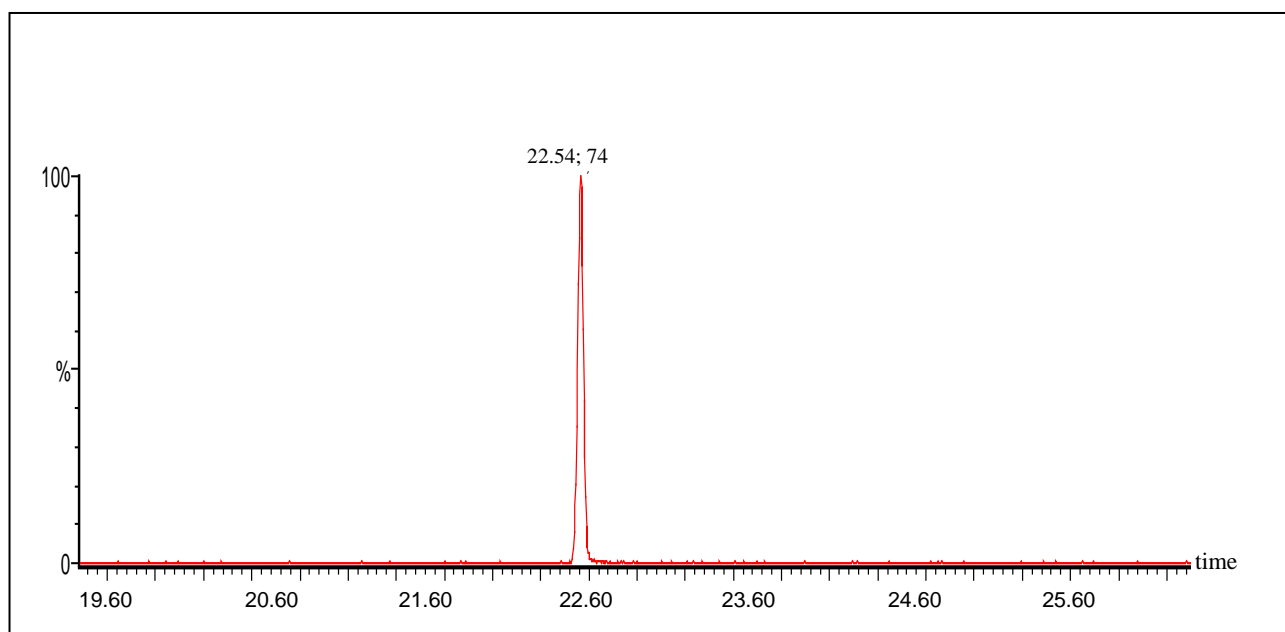


Figure G.2 : Chromatogramme représentatif du pic spécifique du stabilisant thermique (HSE) [82].

ANNEXE H : La composition des solutions de CPD et de SAG-M contenues dans les poches à sang de Baxter [108].

◆ **CPD**

- Acide citrique mono hydraté : 327 mg ;
- Citrates : 2,63g ;
- Dihydrogénophosphate di hydraté : 251 mg ;
- Dextrose mono hydraté : 2,55g ;
- Eau distillée q.s.p 63 ml.

◆ **SAG-M**

- Chlorid : 877mg;
- Dextrose mono hydraté : 900 mg ;
- Adénine : 16,9 mg ;
- Mannitol : 525 mg ;
- Eau distillée q.s.p 100 ml.