



Faculté des Sciences de la Matière  
كلية علوم المادة  
Département de Chimie  
قسم الكيمياء

## Mémoire

**Présenté par :**

Mlle BENZANA Kheïra

*Pour obtenir le diplôme de*

**Master**

**Filière : Chimie**

**Spécialité: Chimie organique**

**Sujet :**

**Synthèse et caractérisation de nouveau gel à base d'alginate  
pour la dépollution des eaux.**

Soutenu le : 28/06/2018

Devant le jury:

Mr A. CHOUGUI	MCA	Président	UNIV .Tiaret
Mr M.BADAOU	MCB	Examineur	UNIV .Tiaret
Mlle H.SEHIL	MCB	Encadreur	UNIV .Tiaret

## *Remerciement*

*J'adresse en premier lieu de nombreux remerciements et profondément à l'encadreur Mlle :  
Sehil Hafidha pour son encadrement et toute la confiance qu'elle m'a témoignée, pour sa  
gentillesse, pour sa patience, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail.*

*J'ai vraiment pris plaisir à travailler avec vous. J'espère que tu garderas un aussi bon  
souvenir que moi de cette expérience formatrice.*

*Je remercie les techniciens du laboratoire de chimie et de physique de la faculté des sciences  
de la matière de l'université Ibn Khaldoun – Tiaret*

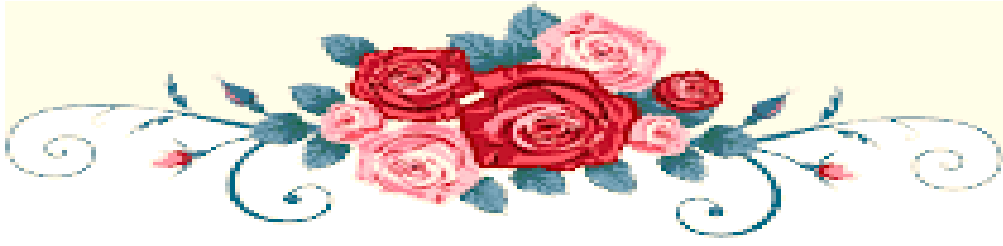
*Je remercie particulièrement le chef de département qui est au même temps chef de spécialité  
Mlle : BENNABI Lamia de nous avoir permis de travailler en laboratoire.*

*Mes remerciements vont aussi aux membres du jury qui ont accepté de juger  
mon travail; je remercie le Mr : A.CHOUGUI qui a accepté d'être président, ainsi le Mr :  
M.BADAOUI Mohamed qui a accepté d'être examinateur.*

*Il est évident que ce travail n'aurait pas pu aboutir sans la participation d'un groupe  
d'enseignants de la chimie en m'offrant leur temps, leurs réflexions et leur expertise. Je les en  
remercie très sincèrement ; et à toute ma promotion de 2<sup>ème</sup> année master.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près même avec une gentillesse ou  
un encouragement.*

*Merci un million de fois !*



## *Dédicace*

*Au nom du dieu clément et miséricordieux et que le salut de dieu soit sur  
son prophète Mohamed.*

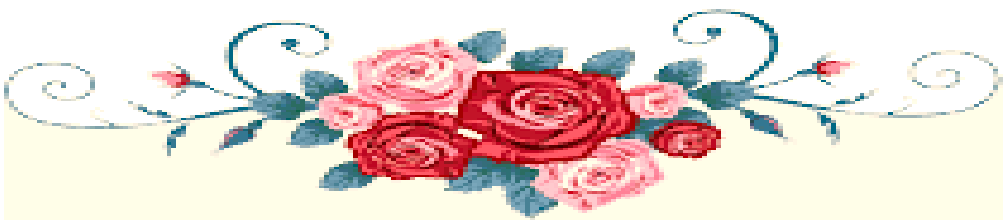
*Je dédie ce modeste travail :*

*À la mémoire de mon cher père.*

*À ma très chère maman ainsi que mon frère l'ainé Mohamed qui m'ont  
soutenu pendant mes longues études et qui m'ont poussé vers le mieux,*

*À mes deux familles : BENZANA et YAHIAOUI.*

*Sans oublier mes amis et collègues qui m'ont guidé avec leur soutien.*



# LISTE DES TABLEAUX

## Partie bibliographique

**TABLEAUX DU CHAPITRE I :** Etude bibliographique sur la pollution des eaux

**Tableau I.1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante ..... 09

**Tableau I.2 :** Les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène ..... 16

**TABLEAUX DU CHAPITRE II :** Etude bibliographique sur la technique de l'adsorption

**Tableau II.1:** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ..... 22

**TABLEAUX DU CHAPITRE IV :** Etude bibliographique sur l'alginate.

**Tableau IV.1 :** Quelques applications de l'alginate ..... 69

## Partie expérimental

**TABLEAUX DU CHAPITRE I :** Synthèse et caractérisation des produits.

**Tableau I.1 :** Caractéristiques des principaux hydrogels synthétisés et les conditions de synthèse ..... 85

**Tableau I.2 :** les valeurs de  $T_f$  et  $\Delta H$  des gels trouvées par DSC ..... 90

**TABLEAUX DU CHAPITRE II :** Elimination du bleu de méthylène

**Tableau II.1:** Valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de corrélation de pseudo-premier et pseudo-second ordre ..... 109

**Tableau II.2 :** Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Freundlich ..... 111

# LISTE DES FIGURES

## Partie bibliographique

### FIGURE DU CHAPITRE I : Etude bibliographique sur la pollution des eaux

<b>Figure I.1:</b> Structures de colorants .....	8
<b>Figure I.2:</b> Structure d'un colorant mono azoïque .....	10
<b>Figure I.3:</b> Structure d'un colorant anthraquinonique.....	10
<b>Figure I.4:</b> Structure d'un colorant indigoïde .....	10
<b>Figure I.5:</b> Structure d'un colorant Phtalocyanines .....	10
<b>Figure I.6:</b> Structure d'un colorant à mordant .....	11
<b>Figure I.7:</b> Structure d'un colorant anionique.....	11
<b>Figure I.8:</b> Structure d'un colorant cationique .....	11
<b>Figure I.9:</b> Structure d'un colorant réactif .....	12
<b>Figure I.10:</b> Structure d'un colorant de cuve .....	12
<b>Figure I.11:</b> Structure d'un colorant direct.....	12
<b>Figure I.12:</b> Structure d'un colorant azoïque insoluble .....	13
<b>Figure I.13:</b> Structure d'un pigment.....	13
<b>Figure I.14:</b> Molécule de bleu de méthylène : a) Structure chimique. b) Volume rectangulaire.....	15

### FIGURE DU CHAPITRE II : Etude bibliographique sur la technique de l'adsorption

<b>Figure II.1:</b> Adsorption chimique .....	21
<b>Figure II.2:</b> Types d'adsorption .....	24
<b>Figure II.3:</b> Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Langmuir .....	26
<b>Figure II.4:</b> Allure de la courbe d'isotherme de Langmuir.....	26
<b>Figure II.5:</b> Evaluation graphique des constantes d'adsorption modèle de Freundlich.....	27
<b>Figure II.6:</b> Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich ( $1/n < 1$ ) .....	27
<b>Figure II.7:</b> Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich ( $1/n > 1$ ) .....	27
<b>Figure II.8:</b> Etape de transfert d'un soluté lors de son adsorption.....	30

### FIGURE DU CHAPITRE III : Les hydrogels.

<b>Figure III.1:</b> Classification des hydrogels .....	37
<b>Figure III.2:</b> Egg-box model.....	38
<b>Figure III.3:</b> Le modèle "Egg-box": a. Chélation des cations divalents	

b. Formation de la jonction entre les chaînes .....	38
<b>Figure III.4:</b> Etapes de formation du gel Ca-Alginate .....	39
<b>Figure III.5:</b> Schéma de formation et de structure d'un gel physique .....	40
<b>Figure III.6:</b> Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé .....	41
<b>Figure III.7:</b> Schéma du mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium .....	46
<b>Figure III.8:</b> Classification des hydrogels « intelligents » .....	47
<b>Figure III.9:</b> Module d'Young de gels d'alginate en fonction du nombre moyen d'unités G par bloc G .....	52
<b>Figure III.10:</b> Représentation schématique de la courbe contrainte-déformation pour des solides viscoélastiques.....	52
<b>FIGURE DU CHAPITRE IV : Etude bibliographique sur l'alginate.</b>	
<b>Figure IV.1:</b> Procédé pour l'isolement de l'alginate à partir l'algue .....	62
<b>Figure IV.2:</b> Espèces récoltées pour l'extraction d'alginate .....	63
<b>Figure IV.3:</b> Algue verte .....	63
<b>Figure IV.4:</b> Algue rouge .....	64
<b>Figure IV.5:</b> Algue brune .....	64
<b>Figure IV.6:</b> Schéma des constituants d'une algue brune .....	65
<b>Figure IV.7:</b> Structure d'alginate .....	65
<b>Figure IV.8:</b> a) Monomères mannuronate M et guluronate G b) Poly-guluronate GG et polymannuronate MM c) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate .....	67

## **Partie expérimental**

### **FIGURE DU CHAPITRE I : Synthèse et caractérisation des produits.**

<b>Figure I.1:</b> Réticulation de l'alginate, le réticulant est, de gauche à droite: cations $Ca^{2+}$ , épichlorohydrine.....	76
<b>Figure I.2:</b> Réaction du STMP avec un polysaccharide (ROH) en milieu alcalin a) Formation d'alcoolate, b) Ouverture de STMP, c) Formation de réticulation monophosphate, d) Formation de réticulation pyrophosphate, e) Dégradation alcaline de STMP.	77
<b>Figure I.3:</b> Dispositif expérimental .....	79
<b>Figure I.4:</b> Spectres UV-visibles du bleu de méthylène .....	80

<b>Figure I.5:</b> Spectrophotomètre UV visible model JENWAY 7305 .....	80
<b>Figure I.6:</b> Principe de la spectrophotométrie infrarouge .....	82
<b>Figure I.7:</b> Principe de la spectrophotométrie infrarouge .....	82
<b>Figure I.8:</b> Appareillage de DSC .....	83
<b>Figure I.9:</b> Cellule DSC .....	83
<b>Figure I.10:</b> Réaction de réticulation de l'alginate par une molécule d'épichlorohydrine à partir d'alginate de calcium .....	84
<b>Figure I.11:</b> Représentation schématique de réticulation par le STMP .....	85
<b>Figure I.12:</b> Etapes de synthèse du gel d'alginate.....	86
<b>Figure I.13:</b> Etapes de réalisation d'une pastille .....	86
<b>Figure I.14:</b> Spectre IR d'alginate poudre.....	86
<b>Figure I.15:</b> Spectre IR de Gépi3 .....	87
<b>Figure I.16:</b> Spectre IR de GSTMP3.....	87
<b>Figure I.17:</b> DSC de l'alginate en poudre.....	88
<b>Figure I.18:</b> DSC de GCa3.....	89
<b>Figure I.19:</b> DSC de Gépi3 .....	89
<b>Figure I.20:</b> DSC de GSTMP3.....	90
<b>Figure I.21:</b> Cinétique de gonflement de GCa .....	91
<b>Figure I.22:</b> Influence de la concentration de $Ca^{2+}$ sur le gonflement des gels (GCa) .....	92
<b>Figure I.23:</b> Influence de la concentration d'alginate sur le gonflement des gels GCa .....	92
<b>Figure I.24:</b> Effet de la concentration de l'épi sur le gonflement des gels Gépi.....	93
<b>Figure I.25:</b> Influence de la concentration de STMP sur le gonflement des gels GSTMP..	93
<b>Figure I.26:</b> Taux de gonflement de GSTMP3 en fonction de la concentration en sel de sodium .....	94
<b>Figure I.27:</b> Evolution du taux de gonflement de GSTMP3 en fonction du pH.....	95
<b>FIGURE DU CHAPITRE II : Elimination du bleu de méthylène</b>	
<b>Figure II.1:</b> Courbe d'étalonnage de BM aux maximums d'absorption (pH=6.7) .....	100
<b>Figure II.2:</b> Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.....	101
<b>Figure II.3:</b> Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps.....	102
<b>Figure II.4:</b> Effet de la concentration de Ca sur la sorption du bleu de méthylène par les gels GCa.....	103
<b>Figure II.5:</b> Effet de la concentration de L'épi sur le rendement d'élimination du BM par les gels Gépi.....	104

<b>Figure II.6:</b> Effet de la concentration de STMP sur la sorption du bleu de méthylène par les gels GSTMP .....	104
<b>Figure II.7:</b> Effet de la concentration d'alginate sur la capacité d'adsorption.....	105
<b>Figure II.8:</b> Comparaison entre les capacités d'adsorption de trois gels préparés.....	106
<b>Figure II.9:</b> Effet de la concentration initiale sur la quantité d'adsorption du bleu de méthylène par GSTMP.....	106
<b>Figure II.10:</b> Linéarisation de la cinétique de rétention du BM du premier ordre.....	108
<b>Figure II.11:</b> Linéarisation de la cinétique de rétention du BM du deuxième ordre .....	108
<b>Figure II.12:</b> Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur GSTMP3 .....	110
<b>Figure II.13:</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur GSTMP3 .....	111



## Liste d'abréviation

<b>ABM</b>	La surface couverte par une molécule de Bleu de Méthylène
<b>ADEME</b>	Agence De l'Environnement et de la Matière de l'Energie
<b>AG</b>	Le GlutarAldéhyde
<b>ALG</b>	Alginate
<b>BM</b>	Bleu de Méthylène
<b>CL50</b>	Dose Létale Médiane
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours
<b>DCO</b>	Demande Chimique en Oxygène
<b>épi</b>	épichloridrine
<b>GCa0*</b>	Gel de 0.01 M qui non retenu
<b>GCa1</b>	Gel de 0.05 M
<b>GCa2</b>	Gel de 0.1 M
<b>GCa3</b>	Gel de 0.15 M
<b>GCa4</b>	Gel de 30g/L d'alginate
<b>GCa5</b>	Gel de 40g/L d'alginate
<b>Gépi1</b>	Gel de 0.1 M
<b>Gépi2</b>	Gel de 0.15 M
<b>Gépi3</b>	Gel de 0.2 M
<b>GSTMP1</b>	Gel de 0.1 M
<b>GSTMP2</b>	Gel de 0.15 M
<b>GSTMP3</b>	Gel de 0.2 M
<b>IPN</b>	InterPenetrated Networks
<b>pH</b>	Potentiel d'Hydrogène
<b>STMP</b>	TriMétaPhosphate de Sodium
<b>Tg</b>	Température de transition vitreuse

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste d'abréviation

Introduction générale ..... 02

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I

#### Etude bibliographique sur la pollution des eaux

Introduction ..... 06

I. Classification des termes concernant la pollution ..... 06

I.1 .Classification selon le type de polluant ..... 06

    I.1.a. Pollution physique ..... 06

    I.1.b. Pollution chimique ..... 07

    I.1.c. Pollution biologique ..... 07

I.2. Classification selon l'origine de la pollution..... 07

    I.2.a. Pollution domestique ..... 07

    I.2.b. Pollution urbaine ..... 07

    I.2.c. Pollution agricole..... 07

    I.2.d. Pollution industrielle ..... 07

II. Définition d'un colorant..... 08

    II.1. Généralités sur les colorants ..... 08

    II.2. Classification des colorants ..... 09

        II.2.1. Classification chimique..... 09

            II.2.1.a. Colorants azoïques ..... 10

            II.2.1.b. Colorants anthraquinoniques ..... 10

            II.2.1.c. Colorants indigoïdes ..... 10

            II.2.1.d. Colorant Phtalocyanines ..... 10

        II.2.2. Classification tinctoriale ..... 11

            II.2.2.a. Colorant à mordant ..... 11

            II.2.2.b. Colorants acides ou anioniques..... 11

            II.2.2.c. Colorants basiques ou cationiques ..... 11

            II.2.2.d. Colorants réactifs ..... 12

            II.2.2.e. Colorants de cuve..... 12

II.2.2.f. Colorants directs .....	12
II.2.2.g. Colorants azoïques insolubles.....	12
II.2.2.h. Pigment .....	13
II.3. Application des colorants.....	13
II.4. Aspect toxicologique .....	13
II.4.1. Toxicité sur la santé humaine .....	13
II.4.2. Toxicité sur les milieux aquatiques.....	14
II.4.3. Toxicité sur les poissons .....	15
II.5. Propriétés de colorant étudié.....	15
Conclusion.....	16
Références bibliographiques .....	17

## **Chapitre II**

### **Etude bibliographique sur la technique de l'adsorption**

Introduction .....	20
I. Définition de l'adsorption .....	20
II. Principe de l'adsorption .....	20
III. Nature de l'adsorption .....	21
III.1. L'adsorption chimique.....	21
III.2. L'adsorption physique .....	21
IV. Calcul des quantités adsorbées .....	23
V. Classification des isothermes.....	23
Classe L .....	23
Classe S .....	23
Classe H.....	24
Classe C .....	24
VI. Modèles d'adsorption .....	25
VI.1. Isotherme d'adsorption de LANGMUIR .....	25
VI.2. Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH.....	26
VII. Modélisation de l'adsorption .....	27
VII.1. Modèles cinétiques .....	27
VII.1.1. Modèle cinétique de premier ordre .....	28
VII.1.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre .....	29
VIII. Cinétique d'adsorption .....	29
VIII.1. Transfert de matière.....	29

IX. Paramètres liées à l'adsorption.....	30
IX.1. Facteurs liés à l'adsorbant .....	30
IX.1.a. Origine de l'adsorbant .....	31
IX.1.b. Surface spécifique .....	31
IX.1.c. Distribution de la taille des pores et des grains .....	31
IX.2. Facteurs liés à la nature de l'adsorbat .....	31
IX.2.a. La polarité.....	31
IX.2.b. La solubilité.....	31
IX.2.c. Dimension moléculaire.....	31
IX.3. Facteurs liés aux conditions opératoires.....	31
IX.3.a. Influence du paramètre pH .....	31
IX.3.b. Influence du température.....	31
IX.3.c. Influence du mélange des métaux lourds dans les solutions .....	31
X. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption .....	31
Conclusion.....	32
Références bibliographiques .....	33

### **Chapitre III**

#### **Les hydrogels**

Introduction .....	36
I. Définition de l'hydrogel .....	37
II. Classification .....	37
III. Modèle de la boîte à œufs "egg-box model" .....	37
IV. Etape de formation des gels d'alginate de calcium .....	39
V. Gels physiques et gels chimiques .....	39
V.1.Gels physiques .....	39
V.2. Gels chimiques .....	41
VI. Méthodes pour l'obtention des hydrogels .....	41
VI.1.Réticulation covalente .....	42
VI.2. Réticulation ionque.....	43
VI.3. Réticulationpar interaction hydrogène .....	43
VI.4. Interaction hydrophobes .....	44
VII. Techniques de gélification .....	44
VII.1. Gélification externe ou par diffusion .....	44
VII.2. Gélification interne .....	45

VII.3. Gélification par refroidissement.....	45
VIII. Mécanisme de gélification de l'alginate .....	45
IX. Les hydrogels stimulables ou "intelligent" .....	46
X. Propriétés des gels d'alginate .....	47
X.1. Solubilité.....	47
X.2. Viscosité .....	48
X.3. Stabilité.....	49
X.4. Gonflement .....	50
XI. Propriétés mécaniques des gels d'alginate.....	51
XI.1. Comportement aux petites déformations .....	51
XI.2. Comportement aux grandes déformations.....	52
XII. Diffusion des espèces à travers l'hydrogel .....	53
Conclusion.....	54
Références bibliographiques.....	55

## **Chapitre IV**

### **Etude bibliographique sur l'alginate**

Introduction .....	61
I. Historique.....	61
II. Production d'alginate .....	61
II.1. Prétraitement.....	61
II.2. Purification.....	61
II.3. Extraction .....	62
II.4. Récupération .....	62
III. Source d'alginate .....	62
III.1. Algues .....	63
III.1.1. Algues vertes .....	63
III.1.1. Algues rouges .....	64
III.1.1. Algues brunes .....	64
III.1.1. Algues bleues .....	65
IV. Composition chimique .....	65
V. Propriétés d'alginate .....	66
V.1. Propriétés chimiques .....	66
V.1.1. Masses molaires moyennes .....	66
V.1.2. Rapport M/G.....	66

V.2. Propriétés physiques .....	67
V.1. Solubilité et viscosité.....	67
V.2. Stabilité.....	67
VI. Principales applications d’alginate.....	68
VI.1. Applications dans le domaine alimentaire .....	68
VI.2. Applications dans le domaine textile .....	68
VI.3. Applications dans le domaine pharmaceutique.....	68
VI.4. Applications dans les techniques de moulage .....	69
Conclusion.....	70
Références bibliographiques .....	71

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **Chapitre I**

#### **synthèse et caractérisation des produits**

Introduction .....	75
I. Synthèse des hydrogels .....	77
I.1. Produits utilisés .....	77
I.2. Techniques de caractérisation .....	78
I.2.1. Spectrophotométrie UV-visible.....	78
I.2.2. Spectroscopie IR .....	81
I.2.3. Analyse thermique DSC .....	82
I.3. Préparation des gels par réticulation avec $Ca^{+2}$ (GCa).....	83
I.4. Préparation des gels par réticulation avec $Ca^{+2}$ +épi (G épi) .....	84
I.5. Préparation des gels par réticulation avec $Ca^{+2}$ +épi+STMP (G STMP). .....	84
II. Caractérisation des produits. ....	86
II.1. Caractérisation des gels par FTIR.....	86
II.2. Propriétés thermiques des gels par DSC.....	88
II.3. Taux de gonflement.....	91
II.3.1. Effet de la force ionique du liquide gonflant .....	94
II.3.2. Effet du pH sur le gonflement.....	95
Conclusion.....	95
Références bibliographiques .....	96

## CHAPITRE II

### Elimination du bleu de méthylène

Introduction .....	99
I. Cinétique d'adsorption .....	99
I.1. Méthodes d'analyse.....	99
I.2. Dispositif Expérimental .....	100
II. Etude de l'élimination du bleu du méthylène par les gels d'alginate .....	101
II.1. Etude de l'établissement de l'équilibre .....	101
II.2. Paramètres affectant l'adsorption .....	102
II.2.1. Évaluation de la capacité d'adsorption du BM en fonction de la concentration de Ca .....	103
II.2.2. Effet de la concentration de l'épi sur la capacité d'adsorption du BM.....	103
II.2.3. Influence de la concentration du STMP sur la capacité d'adsorption du BM .....	104
- Impact de la concentration d'alginate sur la capacité d'adsorption .....	105
- Influence de la concentration initiale de BM .....	106
II.3. Modélisation des résultats de l'adsorption .....	107
- Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	107
- Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre .....	108
II.4. Etude des isothermes d'adsorption .....	109
-Modèle de Langmuir .....	109
-Modèle de Freundlich .....	110
Conclusion .....	112
Références bibliographiques .....	113
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>115</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

---

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre.

La pollution de l'eau est un problème majeur qui présente un vrai danger pour la vie humaine et la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles et les eaux souterraines. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1].

Par ailleurs, les industries textiles rejettent des eaux usées chargées de produits chimiques divers, avec des risques variables pour l'environnement. Parmi les polluants notoires, présents dans les effluents liquides des industries textiles, les colorants ont retenu notre attention : certains de ces colorants sont extrêmement stables et peuvent demeurer inchangés dans l'environnement bien longtemps. À titre d'exemple la période de demi-vie est autour de quarante-six ans pour le colorant hydrolysé, « Reactive Blue 19 » ou RB19 [2].

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en oeuvre. Elles font intervenir plusieurs procédés physicochimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la coagulation/ floculation et la biodégradation [3].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus fiable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [4].

Afin de réussir cette technique ; il est largement reconnu que l'adsorption sur charbon actif est devenue une méthode de choix, simple et efficace dans son utilisation. Cependant les charbons actifs (CA) commerciaux sont relativement chers ; ce qui a conduit de nombreux chercheurs à remplacer les CA par d'autres matériaux adsorbants comme les polysaccharides (biopolymères). Parmi les biopolymères [5]; la chitine et le chitosane, qui sont des sources renouvelables que l'on peut trouver en abondance dans la nature [6]. Ainsi que l'alginate qui

## INTRODUCTION GENERALE

---

est un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la réalisation de matériaux pouvant être mis en œuvre dans des procédés du traitement des eaux [7].

Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à synthétiser un nouveau matériau valorisable pour piéger et transporter les molécules polluantes. Ce matériau se présente sous forme d'un gel à base d'alginate.

Ce manuscrit est divisé en deux sections. Dans la première, nous présentons une recherche bibliographique sur trois thèmes : la pollution des eaux, l'étude bibliographique sur la technique d'adsorption, les hydrogels, et l'étude bibliographique sur l'alginate. La deuxième section est représentée la partie expérimentale, constituée de deux chapitres est consacrée à la synthèse et la caractérisation des produits puis l'élimination du bleu de méthylène. Et enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

## INTRODUCTION GENERALE

---

### Références bibliographiques :

- [1] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre 2008.
- [2] (Hao, O.J., Kim, H., Chang, P.C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **30**, 449–505.)
- [3] Aliouche Sihem. Étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, 01, 2007.
- [4] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. *Flui. Phas. Equil.* 9-14 317 2012.
- [5] Mlle.Ararem Faïza, Synthèse et caractérisation de biopolymères .Application au piégeage de colorants, 2010
- [6] Tolaimate A., Desbrieres J., Rhazi M., Alagui A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical propert. *Polym*, 44: 7939-7952, 2003.
- [7] Abdellahi ELY, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argile encapsulées dans les alginates : application au traitement des eaux, p3, 26/10/2010.

# **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique sur la pollution des eaux**

**Introduction :**

Notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2, 3] donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

L'objectif de ce chapitre est de présenter une revue bibliographique sur la pollution de l'eau ainsi qu'une généralité sur les colorants textiles (classification, application et les procédés d'élimination des colorants) et nous terminons par une conclusion.

**I. Classification des termes concernant la pollution :**

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère. On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou selon d'autres critères [4].

**I.1 Classification selon le type de polluant :**

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

**I.1.a Pollution physique :**

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [4].

**I.1.b Pollution chimique :**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

**I.1.c Pollution biologique :**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.) [4].

**I.2 Classification selon l'origine de la pollution :**

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

**I.2.a Pollution domestique :**

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) [4].

**I.2.b Pollution urbaine :**

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout -à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [4].

**I.2.c Pollution agricole :**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [4].

**I.2.d Pollution industrielle :**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [5]. Il est évident que les effluents

déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

## II Définition d'un colorant :

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant lui conférant la propriété de teindre.

Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués. Ces critères sont : la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [6].

### II.1 Généralités sur les colorants :

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [7]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [8]. Exemples de structures de colorants :

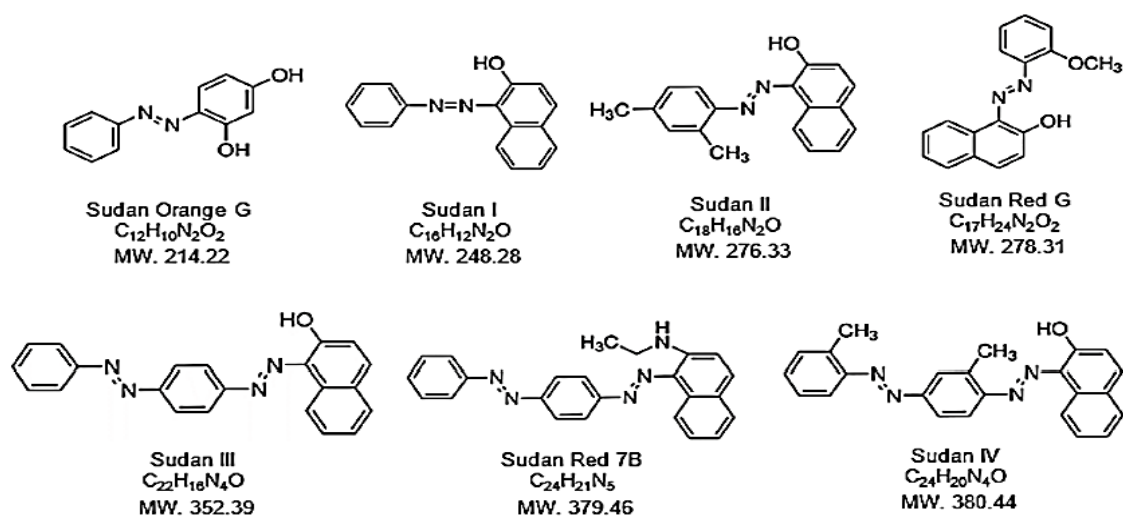


Figure I.1 Structures de colorants



Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [9].

## II.2 Classification des colorants :

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés ; on en dénombre aujourd'hui plus de 10000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique ; si cette classification présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier utilise plutôt la classification par domaine d'application.

Le tableau I.1 présente les principaux groupes chromophores et auxochromes [10].

**Tableau I.1** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante :

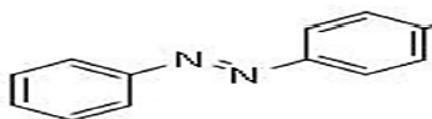
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### II.2.1 Classification chimique :

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, phtalocyanines et indigoïdes sont parmi les colorants les plus utilisés. D'autres types de colorants tels que lesdiphénylméthanes, les triphénylméthanes, les colorants polyméthiniques et les colorants du soufre sont aussi d'autres familles chimiques moins utilisés que les premiers.

#### II.2.1.a Colorants azoïques :

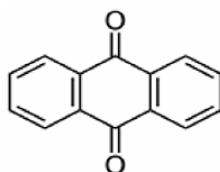
Ces colorants ont pour chromophore le groupe-N=N- suivant le nombre azo rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les poly azoïques.



**Figure I.2** Structure d'un colorant mono azoïque

### II.2.1.b Colorants anthraquinoniques:

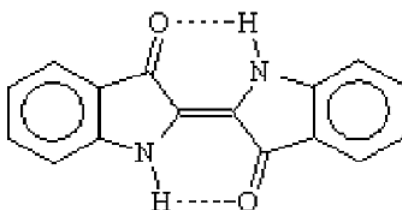
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



**Figure I.3** Structure d'un colorant anthraquinonique

### II.2.1.c Colorants indigoïdes :

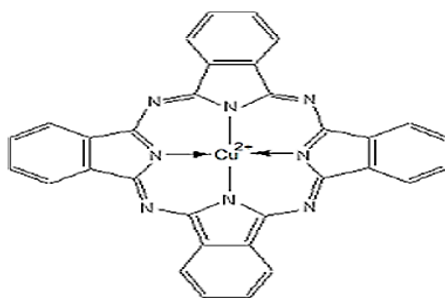
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ces colorants peuvent être utilisés comme additifs dans les produits pharmaceutiques ainsi que dans les diagnostics médicaux.



**Figure I.4** Structure d'un colorant indigoïde

### II.2.1.d Colorant Phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur un atome central. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le colorant le plus utilisé et le plus stable est la phtalocyanine de cuivre.



**Figure I.5 :** Structure d'un colorant Phtalocyanines

### II.2.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes.

#### II.2.2.a Colorant à mordant :

Ce type de colorant contient généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, chrome, cobalt, cuivre, nickel ou fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

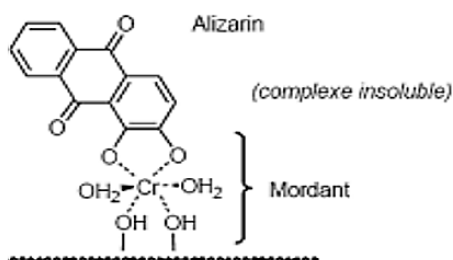


Figure I.6 Structure d'un colorant à mordant

#### II.2.2.b Colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, cette classe de colorants est la plus utilisée de nos jours.

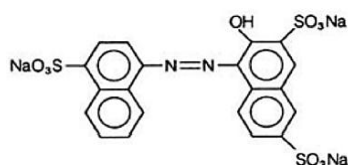


Figure I.7 Structure d'un colorant anionique

#### II.2.2.c Colorants basiques ou cationiques :

Ces colorants sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ces produits résistent mal à l'action de la lumière de ce fait, ils ne sont pas utilisés pour la teinture de fibres naturelles.

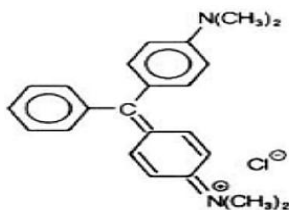
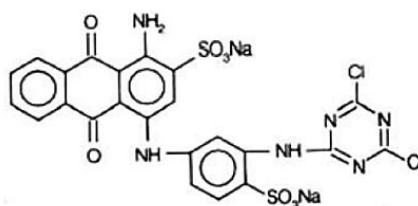


Figure I.8 Structure d'un colorant cationique

**II.2.2.d Colorants réactifs :**

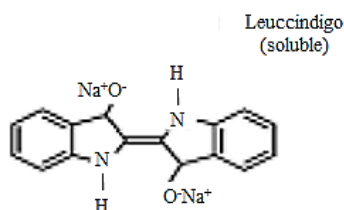
Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres .Ils sont solubles dans l'eau.



**Figure I.9** Structure d'un colorant réactif

**II.2.2.e Colorants de cuve :**

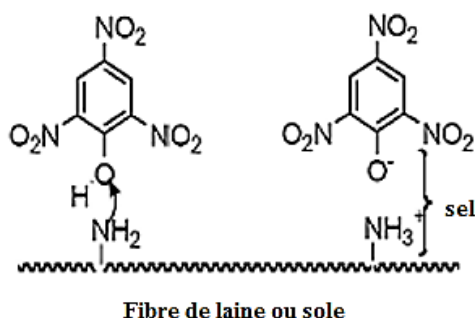
Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par le ré oxydation.



**Figure I.10** Structure d'un colorant de cuve

**II.2.2.f Colorants directs :**

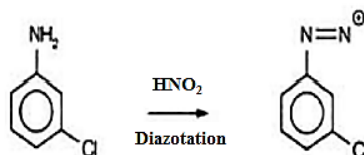
Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres .Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant.



**Figure I.11** Structure d'un colorant direct

**II.2.2.g Colorants azoïques insolubles :**

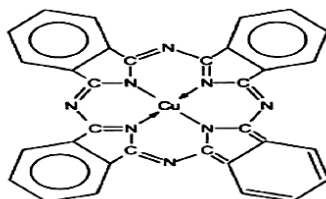
Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions.



**Figure I.12** Structure d'un colorant azoïque insoluble

### II.2.2.h Pigment :

Ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Ils sont utilisés en impression textile et en teinturerie.



**Figure I.13** Structure d'un pigment

### II.3 Application des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- ✓ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- ✓ Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- ✓ Teinture du cuir et des fourrures.
- ✓ Teinture du papier et du parchemin.
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour les prés colorations et enduits sur bâtiments.
- ✓ Colorants pour l'impression des papiers peints.
- ✓ Préparation des encres.
- ✓ Colorations des denrées alimentaires.
- ✓ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [10].

### II.4 Aspect toxicologique :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

#### II.4.1 Toxicité sur la santé humaine :

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [11]. Ont montré que les colorants

aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [12].

Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes [13].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie [14].

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite.

Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Hépatomes chez l'homme Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [15]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer.

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [16].

#### **II.4.2 Toxicité sur les milieux aquatiques :**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [17].

✓ La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [18].

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions Telles que: l'augmentation de la DBO<sub>5</sub> et la DCO, diminuant la capacité de réparation des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [19].

### II.4.3 Toxicité sur les poissons :

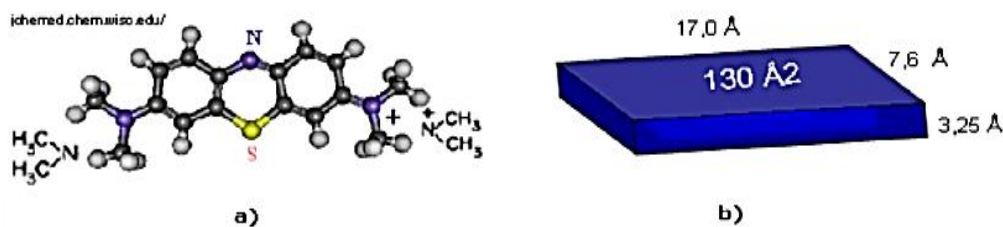
Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme.

Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indiquent qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/l,

Concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane [20]. Le colorant noir de luxantholutilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/l. Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu' 100 mg/l [21].

### II.5 Propriétés de colorant étudié :

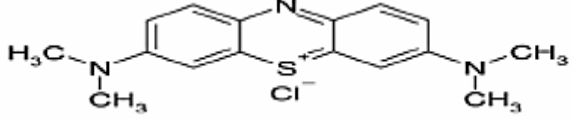
Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. La formule chimique est  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , avec un poids moléculaire correspondant à 373,91 g/mol. La (Figure I.14.a) montre qu'à l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique,  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . La molécule de bleu de méthylène peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions 17,0 Å x 7,6 Å x 3,25 Å. La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de Bleu de méthylène se trouve à plat sur sa plus grande face (Figure I.14. b) a donné 135 Å<sup>2</sup>, 132 Å<sup>2</sup>, et 130 Å<sup>2</sup>. En général, on admet que la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène (ABM) est 130 Å<sup>2</sup> [35].



**Figure I.14** Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique

b) Volume rectangulaire

**Tableau I.2** Les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène :

Non	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants basiques
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure	
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium
$\Lambda_{max}$	664nm
pH	5.9
Pureté (%)	$\geq 85$
Température de fusion (°C)	180
PKa	2.6, 11.2
Solubilité à 20°C	50 g·L <sup>-1</sup> eau 10 g·L <sup>-1</sup> éthanol
Masse molaire (g/mol)	320
Forme physique	Poudre verte

**Conclusion :**

En conclusion, nous avons présenté dans ce chapitre une revue bibliographique sur la pollution de l'eau ainsi qu'une généralité sur les principaux polluants qui sont les colorants en générale et à la fin nous avons précisé le colorant étudié (BM).



**Références bibliographiques :**

- [1] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dye stuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.
- [4] H. Roques, *Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I* Technique et Documentation, Paris. (1979).
- [5] Dégremont. *Memento. Technique de l'eau. 7<sup>ème</sup> Edition* Dunod, Paris (France). (1984).
- [6] Djelal H, Rigail M., Boyer L., 2008. Les effluents industriels et leur traitement, *Management & Avenir* : 275-288.
- [7] J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques». Université de Delaware – Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
- [8] K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, «Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010
- [9] F. Ramade, «Dictionnaire encyclopédique des pollutions». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [10] Donzé J.J., 2006. Colorants textiles, *Techniques de l'Ingénieur*, K350, 6 pages.
- [11] K. Winnacker, L. Küchler, «Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3<sup>ème</sup> partie, Editions Eyrolles, Paris 5<sup>e</sup>, 1968, 165-166.
- [12] A. Abouzaid, «Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [13] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5<sup>ème</sup> Edition Masson, 1987, 838-845.
- [14] C. Bliefert, R. Perraud, «Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.
- [15] L. Hansser, «Tartrazine on trial». *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1984, 1019-1026.
- [16] T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». *Environ. Health Perspect.* 15, 1981, 255-270.

- [17] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». *Langmuir*, 15, 1985, 5997-6003.
- [18] G. Bringmann, R. Kuhn, *Ges. Ing.*, 80, 1959, 115-120.
- [19] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural and adsorbent. II». *J. Water Wood Research*. 10, 1978, 926-935.
- [20] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaster, *Chem. Ind.*, 12, 1957, 523.
- [21] H.J. Bandt, *Dische. Fisch. Ztg.* 4, 1957, 170-171.
- [22] K. Jean, Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, Thèse de Doctorat, Université Lava, 2008.

## **Chapitre II**

# **Etude bibliographique sur la technique de l'adsorption**

**Introduction :**

Lors de la production de l'eau potable, l'eau brute utilisée subit divers traitements physiques, chimiques, physico-chimiques et parfois biologiques avant d'être distribuée. Le traitement classique et complet d'une eau en vue de la potabiliser s'effectue généralement en plusieurs étapes dont certaines ne sont pas nécessaires aux eaux les plus propres [1] :

- la pré-oxydation (facultative).
- la clarification.
- la désinfection.

Lorsque ces traitements ne suffisent pas, ce qui est de plus en plus souvent le cas compte tenu de la présence de quantités croissantes de certains polluants comme les colorants ( $BM^+$ ), certains traitements spécifiques, dits traitements (ou étapes) de finition, sont appliqués comme: l'adsorption sur charbon actif [1].

Dans ce chapitre, une attention particulière est portée à l'adsorption. A cette fin nous rappellerons, en premier lieu quelques généralités comme la définition, le principe, et classification ; ensuite les modèles, les modélisations ; puis les paramètres et les domaines d'application. On terminera ce chapitre par une conclusion.

**I. Définition de l'adsorption :**

L'adsorption est le phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption [2].

**II. Principe de l'adsorption :**

Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre étapes [3] :

- 1<sup>ère</sup> étape : Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- 2<sup>ème</sup> étape : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- 3<sup>ème</sup> étape : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration (étape lente).

- Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

- A l'état libre, par diffusion de pore.

- 4<sup>ème</sup> étape : Adsorption dans un micropore (étape très rapide).

Après un temps de contact suffisant, on arrive à un équilibre qui dépend de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température. L'adsorption est un phénomène exothermique.

Elle diminue si la température augmente [4].

### III. Nature de l'adsorption :

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

#### III.1. L'adsorption chimique :

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol. D'après WEBER [5], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

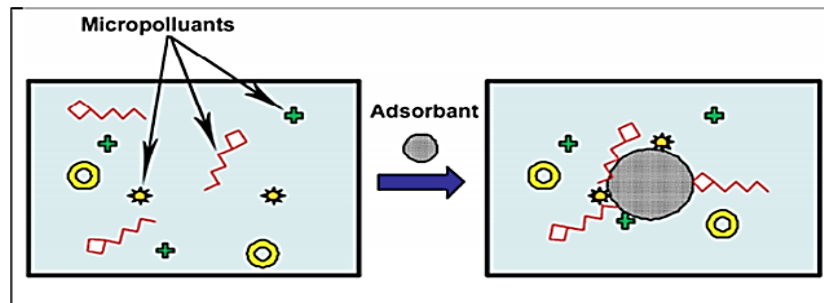


Figure II.1 Adsorption chimique [7]

#### III.2. L'adsorption physique :

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide dû à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation [6].

**Tableau.II.1** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou plus à une monocouche

#### IV. Calcul des quantités adsorbées :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q = (c_0 - c_e) \cdot v/m \quad \text{(Equation II.1)}$$

Avec,

**q** : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>)

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale (mg.L<sup>-1</sup>)

**C<sub>e</sub>** : concentrations à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>)

**V** : volume de l'adsorbat (L)

**m** : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (qe) en fonction de (Ce) [8].

Le taux de fixation (adsorption) du colorant sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante :

$$p\% = (c_0 - c_t) \cdot 100/c_0 \quad \text{(Equation II.2)}$$

**P%** : Le taux de fixation du colorant sur le matériau.

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale.

**C<sub>t</sub>** : Concentration de colorant après fixation au temps t.

**V. Classification des isothermes :**

On distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III.1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [9]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

**Classe L :**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [10].

**Classe S :**

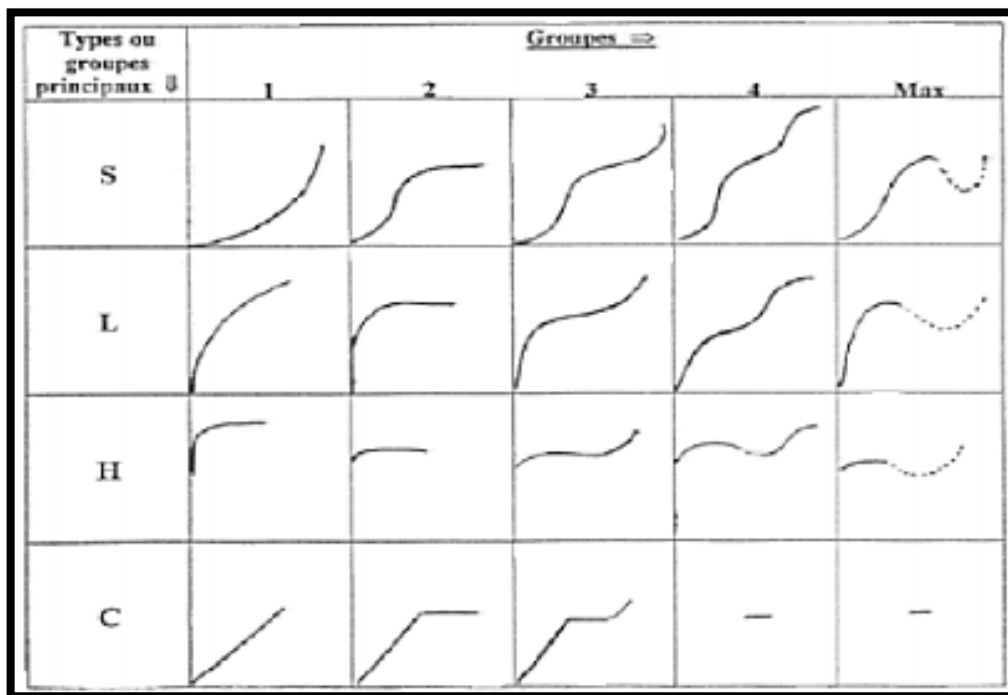
Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [11].

**Classe H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [11].

**Classe C :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [11].



**Figure II.2** Types d'adsorption

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.



## VI. Modèles d'adsorption :

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, il s'agit des relations non cinétiques, que l'on nomme « isothermes ». Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impuretés en solution [12]. Les deux isothermes les plus connues sont ceux de [13]: LANGMUIR et FREUNDLICH.

### VI.1 : Isotherme d'adsorption de LANGMUIR :

C'est un modèle conceptuel : on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion  $\alpha S$  de la surface  $S$ .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- Il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface ;
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- L'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption est constante ;
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [14, 15].

L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est la suivante :

$$X = Q \frac{bc}{1+bc} \quad \text{(Equation II.3)}$$

Où :  $X$ , la concentration de l'adsorbât présente à la surface / la masse d'adsorbant.

$q$ , capacité maximale d'adsorption correspondante à l'occupation de tous les sites disponibles (mg/g).

$b$ , constante relative à l'énergie d'adsorption définie comme suit :

$$b = b_0 \exp(-H_{\text{ads}}/RT) \quad -$$

$b_0$ , constante relative à l'énergie.

$H_{\text{ads}}$ , énergie d'adsorption (Kcal/mole).

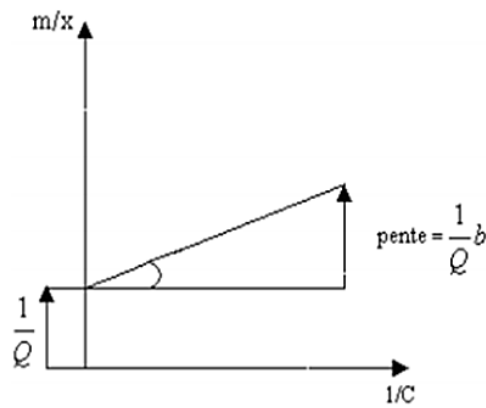
$R$ , constante des gaz parfait.

$T$ , température absolue (K).

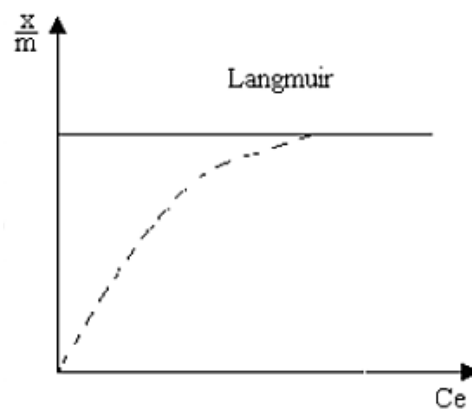
$c$ , concentration de la solution à l'équilibre (g/l).

En exprimant l'inverse de  $X$  dans l'équation (1) :

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{bcQ} \quad \text{(Equation II.4)}$$



**Figure II.3** Evaluation graphique des constantes d'isotherme d'adsorption de modèle de Langmuir



**Figure II.4** Allure de la courbe de Langmuir.

## VI.2. Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH

L'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH, présentée en 1926, stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre [16]. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{1/n} \quad \text{(Equation II.5)}$$

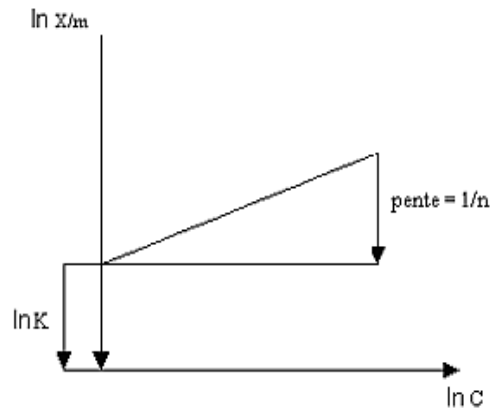
Où : **k** et **n** sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très variable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car **x** croît sans limite si **C** croît.

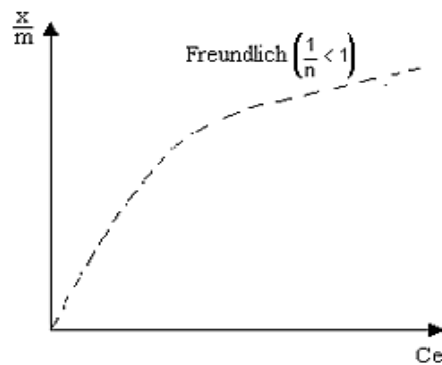
L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln k + \frac{1}{n} \ln c \quad \text{(Equation II.6)}$$

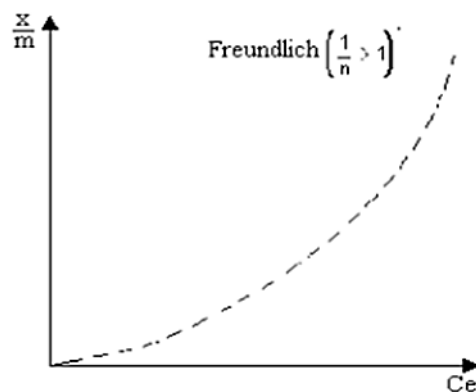
Ainsi, si l'on porte **ln x** en fonction de **ln C**, on doit obtenir une droite en pente **1/n** et d'ordonnée à l'origine **ln K** [17].



**Figure II.5** Evaluation graphique des constantes courbes d'isotherme d'adsorption modèle de Freundlich



**Figure II.6** Allure de la de Freundlich ( $1/n < 1$ )



**Figure II.7** Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich ( $1/n > 1$ ).

## VII. Modélisation de l'adsorption :

### VII.1. Modèles cinétiques :

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté

fixée. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

### VII.1.1. Modèle cinétique de premier ordre :

Lagergren, (1898)\* propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes.

L'expression de la vitesse dépend directement de la quantité adsorbée  $q_t$ , soit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{(Equation II.7)}$$

Où

$k_1$  constante cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),

$q_t$  capacité d'adsorption au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $\text{g}^{-1}$  d'adsorbant sec),

$q_e$  capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$  d'adsorbant sec),

Et  $t$  temps (min).

La quantité de soluté fixée à l'équilibre,  $q_e$  (ou à l'instant  $t$ ) est obtenue par le bilan de conservation de la matière :

$$q_e m = (c_0 - c_e) v \quad \text{(Equation II.8)}$$

Où

$m$  masse sèche d'adsorbant introduite dans le réacteur (g)

$V$  volume de réacteur (L)

$C_0$  concentration initiale du soluté en solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  concentration à l'équilibre du soluté en solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

L'intégration de l'équation 1 aux conditions limites ( $q_t = 0$  quand  $t = 0$  et à  $t=t$ ,  $q_t=q_t$ ) donne :

$$\ln \left[ \frac{q_e - q_t}{q_e} \right] = -k_1 t \quad \text{(Equation II.9)}$$

L'équation 3 peut être écrite sous forme non linéaire

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{(Equation II.10)}$$

Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées.

### VII.1.2 Modèle cinétique de pseudo second ordre :

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé [18, 19]. Il a permis de décrire correctement la fixation du cuivre, du nickel et du plomb sur de la tourbe. En effet, l'hétérogénéité des sites réactionnels de ce type de matériau ne permet pas d'imaginer que la sorption des espèces métalliques est simplement d'ordre un. Plus généralement, [20] recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation. Ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases : une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie. En faisant l'hypothèse que l'énergie d'adsorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, [20] posent :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{(Equation II.11)}$$

Avec  $k_2$ , la constante de vitesse de pseudo second ordre du modèle ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) L'intégration de l'équation (équation 3) et les conditions limites  $q_t = 0$  à  $t = 0$  conduisent à la relation :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \quad \text{(Equation II.12)}$$

L'équation 6 peut être écrite sous la forme suivante :

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e} \quad \text{(Equation II.13)}$$

## VIII. Cinétique d'adsorption

### VIII.1. Transfert de matière

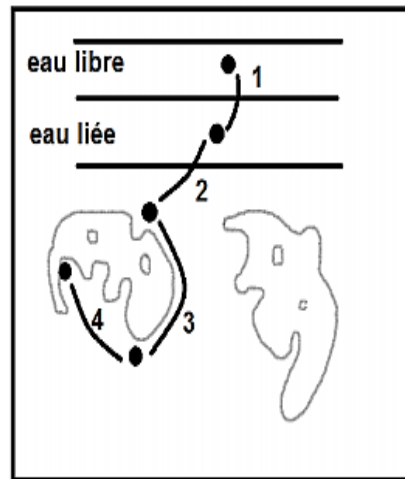
Les phénomènes relevant de ce que l'on appelle le transfert de matière se manifestent chaque fois que dans un mélange fluide, les différents constituants sont en déplacement relatif les uns par rapport aux autres, ceci se produit lorsque les concentrations ne sont pas uniformes au sein du mélange.

Si par conséquence, un constituant prend naissance ou disparaît localement dans le mélange, il se produit un transfert de ce constituant à partir de la région où elle est plus faible [21].

Ceci se traduit par un mouvement désordonné des molécules ou particules fluides, et on sera amené à caractériser le transfert de matière par des critères qui dépendent de :

- La nature des substances.
- Les conditions hydrodynamiques régissant le transfert.

Le transfert de matière dans un corps poreux s'effectue en plusieurs étapes [22, 23].



**Figure II.8** Etape de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

On détermine lors de la deuxième étape, un coefficient de transfert  $K_f$  qui dépend de l'agitation du milieu. Sa valeur est de l'ordre de  $10^{-3} \text{cm.s}^{-1}$ . Celle-ci augmente si la granulométrie diminue. Par contre, elle chute si la masse moléculaire de soluté progresse car la diffusion moléculaire est limitée. Cette étape limite la vitesse d'adsorption.

La troisième étape fait intervenir un coefficient de diffusion  $D_S$  dont la valeur extrême est  $10^{-8} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour les composés simples comme le phénol et  $10^{-12} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour les macromolécules de type acide humique [22].

### IX. Paramètres liés à l'adsorption :

Pour optimiser le procédé d'adsorption, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation, comme les facteurs liés à l'adsorbant, à la nature de l'adsorbat, ainsi aux conditions opératoires.

#### IX.1. Facteurs liés à l'adsorbant :

**IX.1.a. Origine de l'adsorbant :** La capacité de chaque adsorbant dépend essentiellement de la nature de la matière première qui entre dans sa fabrication [24].

**IX.1.b. Surface spécifique :** L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption, elle est exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  [25].

La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique : surface/poids de corps adsorbant. Les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  [26].

**IX.1.c. Distribution de la taille des pores et des grains :** est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites [24].

## **IX.2. Facteurs liés à la nature de l'adsorbat :**

**IX.2.a. La polarité :** Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire [25].

**IX.2.b. La solubilité :** Moins une substance est soluble dans le solvant ou bien l'adsorbant mieux elle est adsorbée [24].

**IX.2.c. Dimension moléculaire :** L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [27].

## **IX.3. Facteurs liés aux conditions opératoires :**

**IX.3.a. Influence du paramètre pH :** Dans la plupart des cas, l'adsorption des traces de métaux augmente avec le pH, lorsque le pH augmente la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu [28].

**IX.3.b Influence de la température :** La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant de la température [29].

**IX.3.c Influence du mélange des métaux lourds dans les solutions :** Les cas des mélanges peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [30].

## **X. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption :**

Les phénomènes d'adsorption sont opératoires dans les systèmes physiques, biologiques, et chimiques les plus normaux. Des opérations d'adsorption utilisant des solides tels que le charbon actif et les résines synthétiques sont utilisées largement dans des applications industrielles et pour la purification des eaux [31, 32].

**Conclusion :**

En conclusion, si tous les êtres humains n'ont pas accès à l'eau potable et que tant de personnes en souffrent et en meurent. L'eau ne suffit pas, il faut évidemment qu'elle soit potable, l'eau est aussi la cause de graves maladies, c'est pour cela qu'une eau avant d'être consommée doit avoir subi un traitement et respecter des normes. Sans eau, la vie n'est pas possible, c'est pour cela que c'est un besoin indispensable à l'homme [33].

Différents méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer les polluants à partir des eaux, les méthodes les plus populaires sont faites par la voie chimique physicochimique ou biologique tel que [34] l'adsorption, qui est le procédé de traitement le plus efficace [35]

Au cours de ce chapitre nous avons rappelé une étude un peu plus détaillée sur une technique de l'élimination des polluants présents dans les eaux de rejets qui est l'adsorption.



**Références bibliographiques :**

- [1] ManalSoufan, Thèse de l'Université de POITIERS, (2011).
- [2] Batouche Khaled, Thèse de l'Université de Constantine, (2010).
- [3] Weeber, W.J., SMITH, E.H. (1987). Simulation and design models for adsorption processus. Sci. Technol. 21,1040.
- [4] SAGEP. (2006). Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur charbon actif, (EAU DE PARIE): Document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Parie(SAGEP), conf2006/62,p 8-56.
- [5] W.J. WEBER., B. M. VANVIELT., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 15, 1980.
- [6] B. R. PURI., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 353, 1980.
- [7] <http://www.degremont.fr/fr/actualite/dossiers-thematiques/micropolluants-dans-l-eau-les-procedes-de-traitement/>
- [8] Djab M, "Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium – Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Têlon) ", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 28, (2012).
- [9] GUVEN. N, "Smectites", Rev. Mineral. , 19, 497559 (1988).
- [10] Mouazizsoumia, "Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu telen", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 24, (2012).
- [11] M. Belmouden, "Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques (cas des acides benzenepolycarboxyliques et des herbicides phenoxyalcanoïques) sur plusieurs supports : charbons actifs et sols ", Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [12] OREDLICH, OPETERSON, physicalchemistry, (1959) 10- 24-63.
- [13] RAYMOND DESJARDINS, Traitement des eaux, édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [14] C.E.CHITOUR, Chimie de surface, Introduction à la catalyse, 2eme édition, (1981).
- [15] A.W. ADAMSON, Physicalchemistry of surfaces, 3rd edition Willey, (1976), New York.
- [16] A. MELLAH, A. BOUALIA, KMENACER, T. AISSAOUI, A. SILEM, applied science, 7 (1993) 431-445.
- [17] P. SAVENKO, Chimie colloïdale, Cours pour les élèves technicien, (1974) 35-42.
- [18] Ho, Y. S. and McKay G. (1998). "A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents." Process Safety and Environmental Protection 76(4): 332-340.

- [19] Ho, Y. S. and McKay G. (2000). "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat." *Water Research* 34(3): 735-742.
- [20] Ho, Y. S. and McKay G. (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* 34(5): 451-465.
- \*Lagergren, S. (1898). "About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens.*" *Handlingar* 24(4): 1-39.
- [21] J.VANDER LAAN, WSA. Brussels Pergamon - press.Elmsford-New-York, (1979) 106.
- [22] C.CARDOT, Les traitement de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques cours et problèmes résolus, ellips édition (1999).
- [23] M. MESSOUD-BOUREGDA, Thèse de l'Université de Boumerdes, (2001).
- [24] BABAKHOUYA N. (2010). Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, mémoire de magistère en génie de l'environnement, option : traitement des effluents industriels, université de Boumerdes, Algérie, p 1-130.
- [25] JEDELIN F.(1998). L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, 4<sup>ème</sup> éditions, CEBEDOC. spril, Liège, p 280-287
- [26] SAGEP. (2006). Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur Charbon actif, (EAU DE PARIE) : Document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Parie(SAGEP),conf2006/62, p 8-56.
- [27] DAIFULLAH A.A.M., GIRGIS B.S., (1998). Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste, *Wat, Res, Vol 32, N°4*, p 1169-1177.
- [28] JAZJA N. (2003). Etude des matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, p1-120.
- [29] AUBOIROUX M. (1998). Affinité de différents cations métalliques ( $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pd}^{+2}$ ) pour une montmorillonite calcique, expérimentation et application, thèse université d'Orléans, France, p 1-178.
- [30] JEDELIN F. (1992). L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. Cebedoc Editeur, p 183-250.
- [31] F. L. Selko, Technologies d'adsorption, Marcel Dekker, New York, 1985
- [32] M. Suzuki, Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1990
- [33] <http://leapotable.wikeo.net/conclusion.html>
- [34] (Aslıhan et Sava. ;2005) Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes
- [35] (Reyad A. Sha. ;2003) Experimental study and modeling of basic dye sorption

# **Chapitre III**

## **Les hydrogels**

**Introduction :**

L'hydrogel est un type particulier de gel formé par un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Sa principale caractéristique est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter lorsque celle-ci s'évapore. Suivant la nature des pontages mis en œuvre dans le réseau, il est possible de distinguer les hydrogels « chimiques » et les hydrogels « physiques ». Dans les hydrogels chimiques, des liaisons covalentes assurent la cohésion du gel et l'équilibre de gonflement est déterminé par le taux de réticulation. Les hydrogels « physiques » présentent des pontages ioniques et des interactions de type Van der Waals. Ils sont plus hétérogènes en termes de structure chimique que les hydrogels chimiques en raison de la présence de larges domaines d'enchevêtrement des chaînes. Un cas particulier est celui des polyélectrolytes qui, combinés avec un ion multivalent de charge opposée, peuvent former un hydrogel physique connu sous le nom de « gel ionotropique » et dont l'alginate de calcium est un exemple [1].

Wichterle et coll. ont élaboré pour la première fois des hydrogels en les utilisant comme lentilles de contact dans les années 1960 [2] dans le domaine biomédical à cause des possibilités de combiner les polymères naturels avec ceux qui sont synthétiques mais aussi à cause de l'existence d'une gamme variée d'agents de réticulation qui peuvent être utilisés pour obtenir des propriétés adéquates à l'application désirée.

**I. Définition de l'hydrogel :**

Le terme de gel échappe à toute définition précise. Le gel est un état de la matière. Il s'agit généralement d'une solution ou une suspension colloïdale qui subit une transformation physique ou chimique conduisant à un état semi-solide tout en conservant une grande partie du solvant à l'intérieur de sa structure [3].

Un gel macromoléculaire est une matrice polymère gonflée par une grande quantité de solvant. Les chaînes polymères sont connectées entre elles, formant un réseau qui sert à retenir le liquide et qui donne au gel sa rigidité [4].

Les gels sont doux et humides, ils ressemblent à des matériaux solides mais ils sont capables de subir de grandes déformations, ce qui est en contraste avec la plupart des matériaux industriels, tels que les métaux, les céramiques et les matières plastiques qui sont secs et durs.

L'organisme vivant est en grande partie constitué de gels sauf les os, les dents et les ongles.

Les couches extérieures de la peau et les tissus des mammifères sont des gels dans lesquels la teneur en eau va jusqu'à 90% (plasma - sang) ce qui permet à l'organisme de transporter les ions et les molécules tout en gardant sa rigidité [4, 5].

## II Classification:

Les hydrogels peuvent classer selon différents critères lesquels sont représentés dans le diagramme de la figure II.1 :

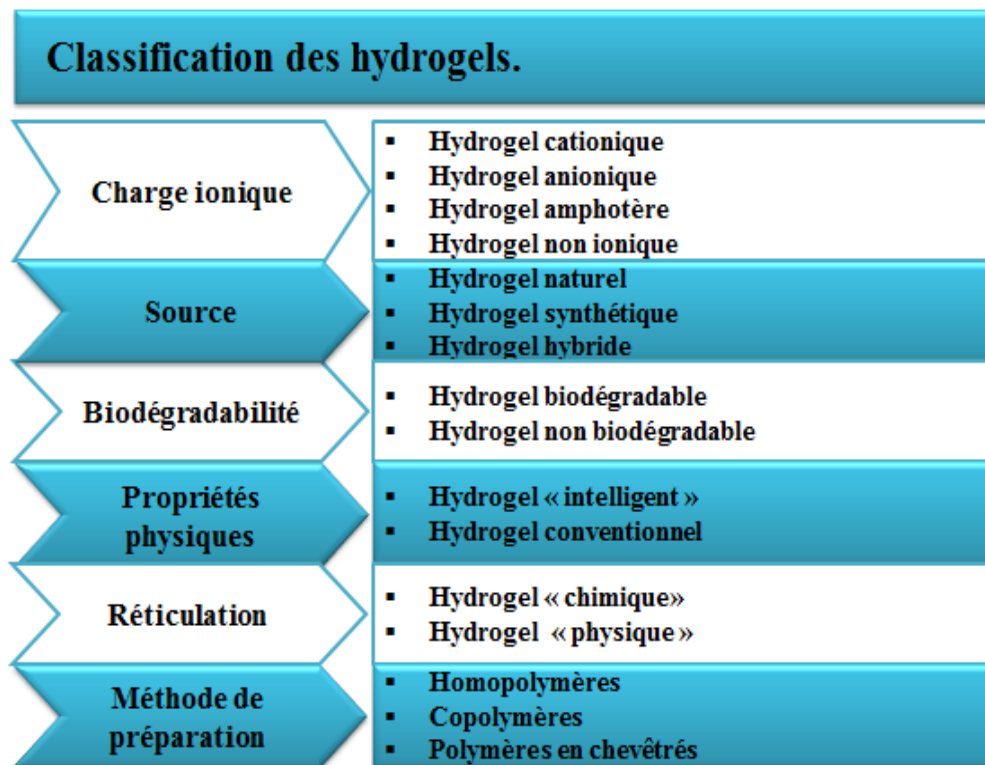


Figure III.1 Classification des hydrogels [6].

## III. Modèle de la boîte à œufs (Egg-box model) :

Une des particularités les plus intéressantes des alginates est qu'ils sont capables de se lier aux cations divalents tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  afin de former des hydrogels. Les alginates présentent une affinité sélective, c'est-à-dire qu'ils se lient plus ou moins facilement aux cations divalents en fonction de la nature de ceux-ci [7]. Par exemple, l'affinité augmente dans l'ordre :  $\text{Mg}^{2+} \ll \text{Mn}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$

Cette affinité dépend des forces électrostatiques mais aussi en grande partie de l'encombrement stérique. Elle varie aussi fortement en fonction de la composition de l'alginate, en augmentant avec la quantité de blocs G présents dans le polymère [8].

Le modèle boîte à œufs («Egg-box » model) est la représentation la plus couramment utilisée pour rendre compte des interactions entre les chaînes d'alginates et les cations divalents (Figure III.2). Selon ce modèle, deux unités G de deux chaînes d'alginates

différentes se lient au même cation divalent afin de former une jonction. La sélectivité du phénomène tient à la géométrie particulière de la liaison diaxiale entre les unités G qui forment une cavité permettant une « capture » efficace du cation. Les autres types de liaison sur la chaîne (diéquatorial et équatorial-axial) ne permettent pas une telle affinité avec les cations [9, 10].

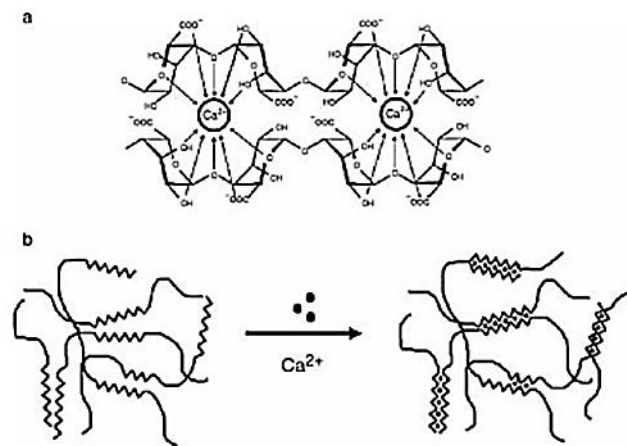


**Figure III.2** Egg-box model

Smidsrød a mis en évidence les forces relatives de liaison entre les cations divalents et les trois types de fragments d'alginate [8] :

- Blocs GG :  $Ba > Sr > Ca \gg Mg$
- Blocs MM:  $Ba > Sr \approx Mg \approx Ca$
- Blocs MG:  $Ba \approx Sr \approx Ca \approx Mg$

La formation d'une zone de jonction entre les chaînes alginales, *via* le contre-ion calcium par exemple, aboutit de proche en proche à la formation d'un hydrogel (Figure III.3). Après séparation par dialyse et analyse des produits, on montre qu'il existe un ratio 4 : 1 entre le nombre d'unités G et d'ions Calcium, ce qui amène au schéma possible d'interactions suivant :



**Figure III.3** Le modèle "Egg-box": **a.** Chélation des cations divalents

**b.** Formation de la jonction entre les chaînes

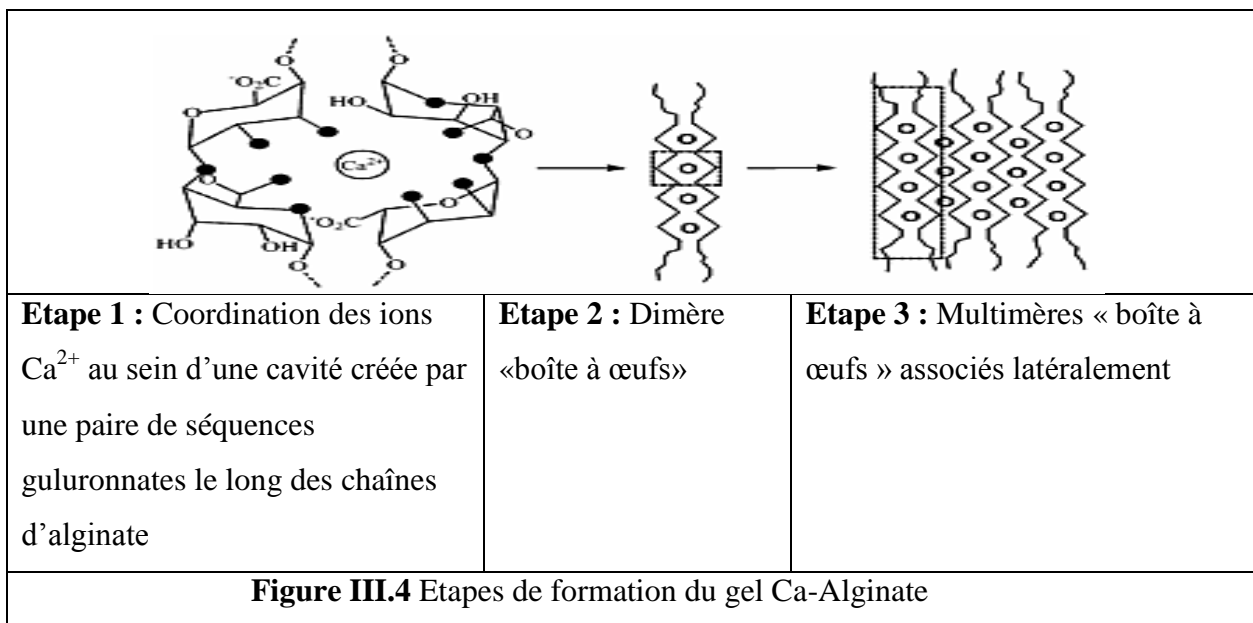
**IV. Etapes de formation des gels d’alginate de calcium :**

Il existe trois étapes consécutives qui mènent à l’association du calcium à l’alginate quand la concentration en ions calcium augmente [11] (**Figure III.4**).

-La première étape est l’interaction des ions  $Ca^{2+}$  avec une simple chaîne guluronate pour former un monocomplexe.

-La deuxième étape consiste en la propagation et la formation de dimères de type « boîte à œufs » via l’association de ces monocomplexes.

-La troisième et dernière étape est l’association latérale des dimères « boîte à œufs », qui forment ainsi des multimères.



Les points noirs représentent les atomes d’oxygène potentiellement impliqués dans la coordination avec le  $Ca^{2+}$ .

Les points blancs représentent les ions  $Ca^{2+}$ . Les stœchiométries varient donc en fonction de la conformation adoptée. On utilise le paramètre R pour caractériser la stœchiométrie:

**R= nombre de  $Ca^{2+}$  / nombre d’unités G**

**V. Gels physiques et gels chimiques:**

**V.1 Gels physiques :**

La réticulation n’est pas nécessairement produite par une réaction chimique.

Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d’un polymère peut conduire à un gel [12, 13].

Dans le cas des gels physiques les connexions, appelées noeuds de réticulation, ne sont pas permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des noeuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par ailleurs une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [14, 15].

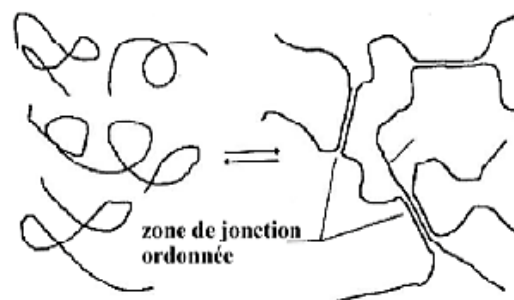
Les noeuds de réticulation peuvent être de différentes natures:

- Interactions de type « association »: Interactions coulombiennes, dipôle/dipôle, liaisons H.

- Interactions de type « transition de phase »: Interactions de type colloïdales, zones cristallines ou vitreuses, enchevêtrements.

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et le caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs [15].

La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui d'une solution aqueuse de gélatine, les gels des molécules biologiques, tels que les protéines et certains polysaccharides. Une autre classe importante de gels comprend des polyamides, polyester, les polyuréthanes, et d'autres polymères polycondensés [16].



**Figure III.5** Schéma de formation et de structure d'un gel physique [17]

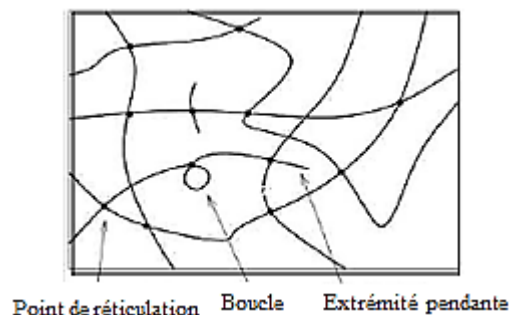
La solution de gélatine est un exemple type de gel physique. Le caractère transitoire dû au passage de la solution au gel vient du fait que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique [18].



## V.2 Gels chimiques :

Les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les noeuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...).

Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, cette méthode de synthèse des gels chimiques est basée sur la condensation des unités multifonctionnelles. L'exemple typique est la réaction de condensation entre un trialcool et le diisocyanate où la réaction conduit à des chaînes réticulées, chaque trialcool devient un point de réticulation quand ces trois groupes fonctionnels réagissent [13]. L'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation, cette approche de la synthèse des gels chimiques est la polymérisation additive. Par exemple si un radical libre réagit avec un monomère vinyle il agit sur sa double liaison pour générer une chaîne linéaire. S'il existe dans la solution un dérivé di-vinyle,  $\text{CH}_2 = \text{CH-R} - \text{CH} = \text{CH}_2$ , les deux doubles liaisons participeront à la construction de deux chaînes distinctes et - R - deviendra un pont de réticulation dans la structure [13, 14]. Du fait de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont insolubles quel que soit le solvant, mais, selon leur compatibilité avec ce solvant, ils peuvent l'absorber en plus ou moins grande quantité [19, 20] et leur taux d'hydratation ou de gonflement dépendra fortement de la densité de leur réticulation [15].



**Figure III.6** Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé [17]

## VI. Méthodes pour l'obtention des hydrogels :

Les hydrogels basés sur les polymères naturels ou/et synthétiques ont prouvé leur intérêt dans la libération prolongée et soutenue de médicament au niveau local ou systémique. Les propriétés des hydrogels permettent l'adaptation fine des caractéristiques finales de ces matériaux conformément à l'application visée. Les propriétés mécaniques, la porosité, la biodégradabilité et la biocompatibilité, la charge électrique ou leur hydrophile peuvent être

ajustées par le choix des polymères qui forment l'hydrogel, la nature de la réticulation, le choix des conditions de polymérisation ou des groupes fonctionnels attachés au polymère [21].

Les hydrogels peuvent être obtenus à l'aide des deux mécanismes principaux: les hydrogels chimiques avec des liaisons covalentes irréversibles ou physiques. La deuxième catégorie consiste des hydrogels formés par les interactions ioniques (hydrogels réticulés ioniques ou des complexes polyélectrolytiques) ou des interactions secondaires (hydrogels "enchevêtrés", hydrogels greffés ou complexés, etc.). Le processus de réticulation représente un outil par lequel les hydrogels peuvent s'adapter aux sollicitations de chaque application (le taux de biodégradabilité, les propriétés mécaniques, le degré de gonflement, la capacité d'inclusion/libération des principes actifs, la porosité, etc.). Les réseaux polymères réticulés covalents ou physiquement ne se diluent pas dans des solutions aqueuses et ils ont une affinité pour l'eau grâce aux groupes fonctionnels qu'elles possèdent: -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H [22].

### VI.1 Réticulation covalente :

La réticulation covalente des chaînes polymères peut se réaliser soit sur le même polymère (la réticulation ayant lieu sur des unités structurales qui appartiennent à la même chaîne macromoléculaire ou sur des chaînes différentes) ou sur un mélange de polymères (chaque polymère contribuant à la réaction avec une unité fonctionnelle). On obtient des réseaux interpénétrés par l'introduction dans le système d'un polymère différent qui peut participer soit séparément à une réaction de réticulation en formant ainsi des réseaux "full-IPN" (de l'anglais "Interpenetrated networks") soit rester dispersé dans le gel formé du premier polymère réticulé en formant des réseaux semi-IPN.

Les hydrogels covalents peuvent être obtenus avec l'utilisation de petites molécules de réticulant, par polymérisation secondaire ou par irradiation. Le problème dans l'utilisation de ces réticulants covalents est représenté par la toxicité que les éventuelles traces de réticulant qui n'a pas réagi représentent et le potentiel de lier le médicament chargé. C'est pourquoi les hydrogels sont soumis à des purifications rigoureuses afin d'améliorer la compatibilité avec l'organisme qui complique et augmente le prix de production d'un biomatériau. En outre, à côté de la toxicité des aldéhydes, l'utilisation des enzymes comme la transglutaminase et même l'utilisation de la génipine (agent de réticulation naturel) est très cher.

Pour la réticulation chimique du chitosane des molécules bifonctionnelles diverses comme le glutaraldéhyde (AG), le formaldéhyde, le glyoxal, la génipine, le diacrylate ont été utilisées. Ces hydrogels présentent des propriétés mécaniques supérieures aux hydrogels

physiques [23].

### **VI.2. Réticulation ionique :**

Pour obtenir des hydrogels avec une durée de vie plus courte dans le milieu biologique que des hydrogels covalents et avec des propriétés de biocompatibilité supérieures on a fait appel à l'utilisation d'agents de réticulation ionique comme les sulfates, les citrates et les phosphates ou les anions métalliques [24, 25]. Ce type de réticulation peut se réaliser à l'aide de molécules anioniques et aussi à l'aide des molécules cationiques selon la nature ionique du polymère. La réticulation ionique se réalise soit par l'immersion dans une solution contenant le réticulant ionique soit par un mélange de la solution polymère avec la solution de réticulant. La réticulation ionique peut être réalisée aussi bien avec des ions de masse molaire petite que grande [25]. L'ionisation des groupes fonctionnels du polymère et de l'agent de réticulation, outre le caractère hydrophile des matériaux, le degré de réticulation ou le pH déterminent la capacité de gonflement de ces hydrogels. Ce type de réticulation produit des hydrogels qui gonflent en milieu aqueux et éventuellement se détruisent. Le chlorure de calcium [26], le citrate de sodium [27], le sulfate de sodium [28], le phosphate et le pyrophosphate de sodium [29] ou d'autres molécules comme les aminoacides ont été utilisés en qualité d'agent de réticulation ionique.

### **VI.3 Réticulation par interaction hydrogène :**

La structure tridimensionnelle des hydrogels est due aux jonctions qui peuvent être formées par des liaisons covalentes ou ioniques, par l'intermédiaire de réseaux polymères enchevêtrés, par la formation de zones microcristallines ou par des interactions faibles telles que les interactions hydrogène [30]. Les interactions hydrogène peuvent se former entre un atome d'hydrogène et des atomes d'azote, oxygène et fluor par exemple.

Plusieurs formulations injectables ont à la base des hydrogels formés par des interactions hydrogène avec des propriétés viscoélastiques supérieures aux polymères les constituant, propriétés attribuées à ces interactions labiles [31]. Phadkeet *al.* ont démontré le rôle des interactions hydrogène dans l'élaboration des hydrogels intelligents, hydrogels covalents capables d'autocicatrisants (anglais self-healing) après la rupture préalable [32]. Le principe est le greffage sur la chaîne polymère de chaînes latérales mobiles hydrocarbonées avec des groupes fonctionnels spécialement conçus pour former des interactions hydrogène qui se reforment dans certaines conditions de pH [32]. Les réseaux polymères qui ont possèdent des interactions hydrogène peuvent se dissoudre et se disperser dans le milieu aqueux dans un temps très court [31].

#### VI.4. Interactions hydrophobes :

Les polymères avec des domaines hydrophobes peuvent réticuler en milieu aqueux par thermogélification réversible. Dans ce cas un segment hydrophobe est couplé à un polymère hydrophile par greffage ou par la synthèse directe d'un copolymère à blocs pour obtenir un polymère amphiphile hydrosoluble à basse température. Lorsque la température augmente, les domaines hydrophobes s'associent pour minimiser le contact avec l'eau. Cette température dépend de la concentration du polymère, de la longueur de la chaîne hydrophobe et de la structure chimique du polymère [30].

Après que l'on dépasse la concentration ou la température critique, les copolymères à blocs forment des micelles et aux grandes concentrations celles-ci se compactent et des interactions physiques peuvent apparaître entre les micelles ou des domaines entre les chaînes qui forment la couronne. Ces matrices peuvent être utilisées dans l'ingénierie tissulaire du cartilage [33] ou dans la libération contrôlée de médicament [34]. En utilisant les interactions hydrophobes apparues entre les chaînes polymères comme une méthode complémentaire aux interactions hydrogène, des matrices ont été réalisées dont la stabilité à la rupture a été améliorée [35].

#### VII Techniques de gélification :

On distingue en fait trois techniques:

##### VII.1. Gélification externe ou par diffusion:

- ✓ C'est la technique la plus simple.
- ✓ Elle est mise en œuvre à température ambiante.

Une solution d'alginate est versée goutte à goutte dans une solution contenant du calcium libre.

- ✓ La gélification de l'alginate est immédiate à la périphérie de la goutte.
- ✓ Des échanges peuvent ensuite se produire entre l'intérieur et l'extérieur de la gouttelette.
- ✓ Quand l'alginate doit jouer le rôle de matrice immobilisante, on aura recours à cette technique de gélification.
- ✓ Par conséquent, on utilise principalement cette méthode dans la fabrication de billes, films et fibres; ce principe est mis à profit pour réaliser des encapsulations d'enzymes ou bactéries.
- ✓ L'inconvénient de cette méthode est la non uniformité du produit obtenu: la concentration en alginate décroît de la surface au centre du gel.

✓ Néanmoins, on peut contrôler l'homogénéité: l'homogénéité maximum sera obtenue en utilisant des alginates de haut poids moléculaire avec de fortes concentrations aussi bien en ions gélifiants que non-gélifiants; on peut également améliorer l'homogénéité en ajoutant du chlorure de sodium [36].

### **VII.2. Gélification interne:**

Dans cette technique, le calcium est présent dans la masse du produit et réagit avec l'alginate suivant une cinétique contrôlée. Elle a lieu, tout comme pour la méthode précédente, à température ambiante.

Pour obtenir un gel d'alginate homogène, il convient de piéger le calcium du milieu. Une fois le calcium piégé, l'alginate peut se dissoudre. Ensuite, un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour donner un gel. La source de calcium est principalement du sulfate dihydraté dans les systèmes à pH neutre et du phosphate dicalcique dans les systèmes à pH acide. Dans les systèmes acides, c'est le pH acide qui permet de solubiliser et d'ioniser le calcium.

La cinétique peut être contrôlée en jouant sur la taille des particules et l'abaissement du pH avec la glucono-o-lactone par exemple.

Dans les systèmes neutres, un séquestrant du calcium est utilisé pour réagir avec celui-ci avant l'alginate. La présence de séquestrant permet d'homogénéiser les solutions avant la gélification [37].

### **VII.3. Gélification par refroidissement:**

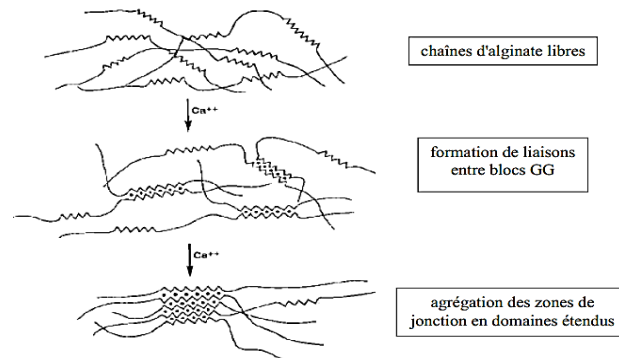
Tous les constituants nécessaires à la gélification (alginate, source de calcium, séquestrant) sont mélangés à chaud. L'organisation du gel se met en place au refroidissement. Le gel n'est pas thermoréversible mais il est moins sujet à la synérèse que les gels mis en œuvre à froid [38].

### **VIII .Mécanisme de gélification de l'alginate :**

Le mécanisme de gélification de l'alginate a fait l'objet d'une étude approfondie par différentes équipes [39]. ils ont utilisé des études de rhéologie et de diffusion des rayons X aux petits angles pour observer la géométrie adoptée par l'alginate lors de sa gélification ; l'interaction calcium/polysaccharide a été simulée à l'aide des modèles de dynamique moléculaire pour observer la conformation des chaînes de polysaccharide en présence et en l'absence de cations calcium [40, 41].

Le mécanisme proposé consiste en une transition conformationnelle des chaînes d'alginate après addition des cations multivalents à un sel d'alginate de sodium, les chaînes passant de l'état d'hélices flexibles à un état ordonné où deux chaînes sont associées.

L'association de ces deux chaînes se fait par un mécanisme coopératif : la fixation d'un cation dans un bloc GG facilite la capture d'un second cation au sein du même bloc entre les deux chaînes impliquées ; ce mécanisme mène à la formation de zones de jonction au niveau des blocs GG. Par la suite, la gélification se poursuit par une agrégation des zones de jonction en domaines étendus (figure III.7).



**Figure III.7** Schéma du mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium [42].

### IX. Les hydrogels stimulables ou « intelligents » :

Certains hydrogels peuvent réagir à des stimuli extérieurs et subir des modifications relativement importantes de leur structure et de leurs propriétés telles que le gonflement, la perméabilité ou encore la résistance mécanique. Ces hydrogels sont appelés hydrogels « intelligents ». Ils peuvent être classés selon les différents types de stimuli (chimiques ou physiques) auxquels ils sont sensibles (Figure III.8) [43].

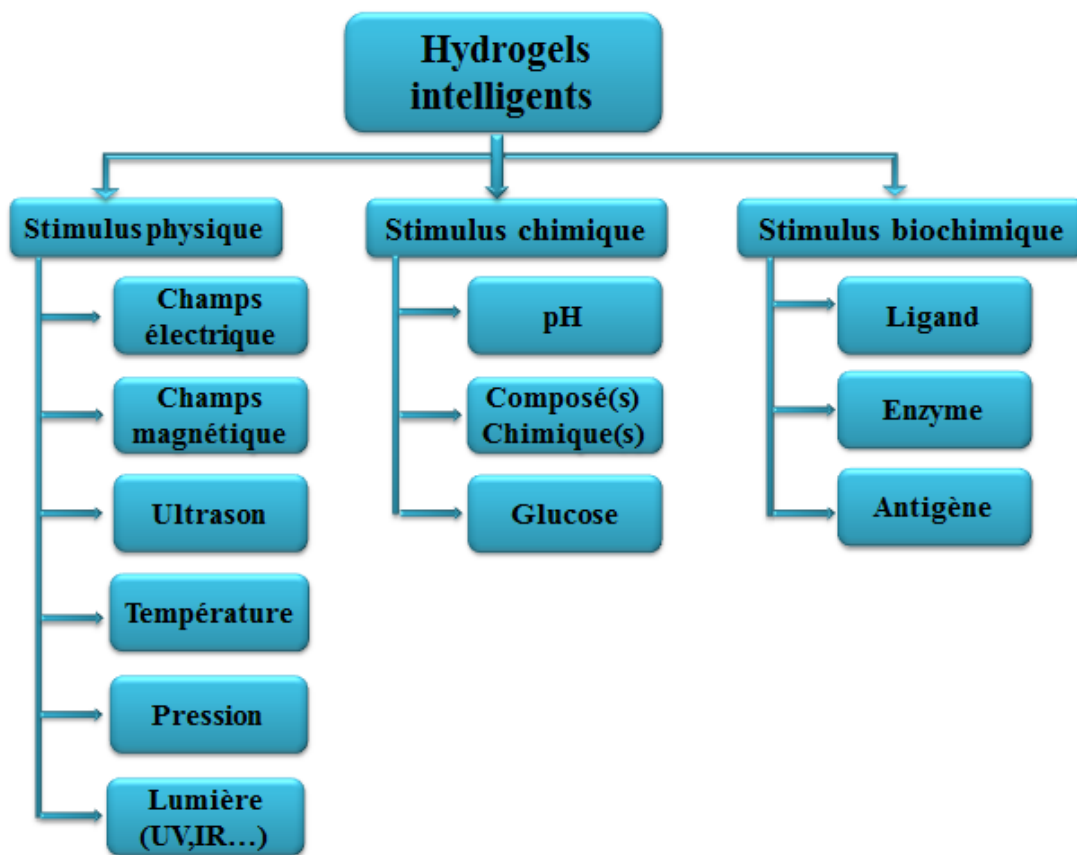


Figure III.8 Classification des hydrogels « intelligents ».

## X. Propriétés des gels d'alginate :

### X.1. Solubilité :

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques.

Cependant, la solubilité est inversement proportionnelle à la longueur des chaînes [36].

Trois paramètres essentiels déterminent et limitent la solubilité des alginates dans l'eau:

**-Le pH du solvant:** les constantes de dissociation des monomères d'acide mannuronique et guluronique sont respectivement 3.38 et 3.65.

La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisin de ces valeurs mesurées pour les monomères.

Une chute brutale du pH va entraîner la précipitation des molécules d'acide alginique, alors qu'un ajout progressif de protons va permettre de former un gel d'acide alginique .

On note que pour des valeurs de pH faibles la solubilité dépend des séquences constituant le polymère, selon l'ordre suivant: Séquences GG < séquences MM < séquences MG [44]

**-La force ionique du milieu:** tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur le déploiement de la pelote statistique mais aussi sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée [45].

**-La présence ou non d'ions favorisant la gélification:**

- ✓ La dureté de l'eau (reflétant la charge en ions calcium) a ainsi une grande importance.
- ✓ En dessous d'une certaine teneur en ions calcium, seuls 1 à 3% des alginates vont être retrouvés en solution.
- ✓ Dans les milieux riches en calcium libre, la dissolution nécessitera alors la présence d'un agent complexant.
- ✓ L'acide alginique et les sels de métaux divalents (alginate de calcium) ou trivalents sont insolubles, excepté l'alginate de magnésium.
- ✓ Les alginates de sodium, potassium, ammonium sont solubles à froid [46].

## X.2. Viscosité :

On s'intéressera ici plus particulièrement à la viscosité des alginates en solution.

Les alginates commercialisés peuvent être dissous dans de l'eau chaude ou froide pour obtenir des solutions dont la viscosité s'étend de quelques centipoises à plusieurs centaines de centipoises.

La viscosité va dépendre de la concentration du polymère et de sa masse moléculaire: plus celles-ci augmentent, plus la viscosité croît. La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution obtenue.

Le caractère pseudo-plastique des alginates module également la viscosité: les alginates sont des macromolécules déformables qui déployées, peuvent en tournant, balayer un volume important, ce qui conduit à une forte gêne à la mobilité [36].

Lorsque le cisaillement augmente, les molécules se déforment et s'orientent progressivement dans le sens du cisaillement: la gêne à la mobilité se réduit, la viscosité diminue.

De façon prépondérante, la viscosité de la solution obtenue va dépendre du type d'alginate utilisé [47].



### X.3 Stabilité :

#### X.3.1 Stabilité des alginates :

Une poudre sèche d'alginate de sodium a une durée de conservation de plusieurs mois si elle est stockée au sec, au frais et à l'abri de la lumière.

Par contre, un acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires du fait de l'existence de dégradations catalytiques intramoléculaires.

Ainsi, la viscosité d'une solution d'un même alginate peut être très diminuée dans une courte période du fait de l'existence de phénomènes de dégradation.

De plus, les alginates étant des substances naturelles, beaucoup de microorganismes sont capables de les digérer.

Pour ce qui est du pH, la dégradation est minimale autour de la neutralité.

Néanmoins, même autour de la neutralité, la dégradation peut être observée: la plupart des algues brunes contiennent des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate. Ceux-ci représentent une contamination dans la plupart des alginates commerciaux.

La dégradation des alginates en solutions peut être diminuée en réduisant la quantité de phénols présents: ceci est possible en les rendant insolubles avant extraction par ajout de formaldéhyde [44].

#### X.3.2 Stabilité des solutions et gels :

##### a. Influence de la température :

Les gels d'alginates sont **thermoirréversibles**. La viscosité des solutions d'alginate diminue quand la température augmente, mais si la haute température n'est pas maintenue longtemps, ce phénomène sera réversible.

On observera une dépolymérisation partielle si les solutions sont exposées à une température excessive ou une température plus modérée pendant une longue période [36].

Les alginates dépolymérisés ont alors un comportement rhéologique presque Newtonien (tension de cisaillement proportionnelle à la vitesse de cisaillement; viscosité constante quel que soit le cisaillement) [47].

##### b. Influence du pH :

Dans le cas de l'acide alginique, la viscosité est indépendante du pH si celui-ci est de 5 à 10, mais en dessous de 4.5, la viscosité augmente jusqu'à ce que le pH atteigne 3, moment où l'acide alginique insoluble va précipiter.

A pH très basique, l'alginate de sodium forme un gel. L'alginate de propylène glycol est soluble et stable entre pH 2 et 3 mais pas au-dessus de pH 6.5 [48].

**c. Evolution temporelle après gélification:**

Un gel étant une structure loin de l'équilibre, divers processus peuvent apparaître après gélification, induisant des modifications structurelles et/ou fonctionnelles.

Le mécanisme le plus courant se traduit par une contraction (shrinking). Ce phénomène, qualifié de synérèse, peut traduire la poursuite de la réaction de condensation ou de réticulation au-delà du point de gélification, ainsi que les réarrangements structuraux associés. Cette compaction progressive du réseau dépend fortement des conditions de gélification et reste difficile à prévoir quantitativement.

Les expériences menées à ce sujet par Draget et coll. ont pu montrer que le phénomène de synérèse dans les gels d'alginate de calcium dépend du poids moléculaire de l'alginate mais aussi du degré de flexibilité du polymère.

Ainsi, le degré de synérèse est réduit d'un facteur 2 quand le poids moléculaire diminue de 320 à 50 kDa (pour des concentrations identiques en polymère et en calcium).

De même en augmentant la flexibilité du polymère (par épimérisation des régions polymannuronate en régions alternant les séquences guluronate/mannuronate en utilisant la C5 mannuronanépimérase=AlgE4), on s'est aperçu que l'augmentation de la flexibilité des chaînes conduit à un plus haut degré de synérèse [49, 50].

**X.4. Gonflement :**

En présence d'un excès de solvant, un gel absorbe des molécules de solvant jusqu'à atteindre un équilibre de gonflement qui est tel que le potentiel chimique du solvant dans la phase gel est égal à celui du solvant pur.

Le réseau du gel d'alginate contient en partie des segments raides constitués par les blocs G liés entre eux par des segments flexibles que sont les blocs M et les séquences alternées M-G.

Les propriétés de gonflement du gel reflètent en fait les capacités d'expansion de ces segments de liaisons.

Un autre facteur important va être le gradient osmotique existant entre le gel et le milieu environnant; s'il est contrôlé, le gel peut jouer le rôle de "pompe osmotique".

Ce sont ces effets qui sont mis à profit lorsqu'on utilise les alginates en tant que désintégrant dans la formulation de comprimés [51].

## XI. Propriétés mécaniques des gels d'alginate :

### XI.1 .Comportement aux petites déformations :

Le module élastique est fréquemment utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques du gel. Il dépend de la quantité du contre-ion utilisée, de la concentration et de la composition de l'alginate, ainsi que de sa masse molaire :

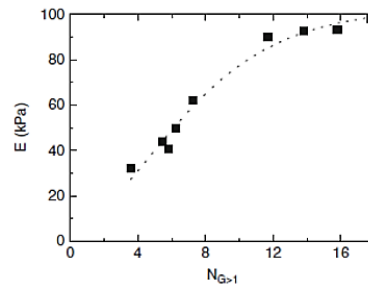
- Lorsque la quantité de cations augmente, alors la quantité de jonctions Ca-Alginate formées augmente : il y a donc un plus grand nombre de chaînes qui développent un comportement élastique. Les hydrogels saturés en calcium présentent ainsi des performances mécaniques de type élastique

- Pour la même raison, la concentration en alginate aura une forte influence sur le module élastique du gel. Smidsrød et Haug [52] ont montré qu'il existe une loi de puissance entre le module d'Young (pente de la courbe de la contrainte en fonction de la déformation relative) et la concentration en alginate :  $Eac^2$ .

Les gels d'alginate obtenus par diffusion montrent que le module élastique dépend de la masse molaire pour des valeurs allant jusqu'à  $10^5$  g/mol. En comparaison, les gels préparés par gélification interne montrent cette relation de dépendance pour des masses molaires allant jusqu'à  $3 \cdot 10^5$  g/mol [53].

Le type de cation utilisé a aussi une influence notable sur les propriétés mécaniques des hydrogels d'alginate. Stokke [54] a montré que la longueur nécessaire d'unités G pour former une jonction inter-chaînes diminue lorsque l'affinité du cation envers les alginate augmente. Les cations ayant une affinité plus forte forment un plus grand nombre de jonctions (et donc un plus grand nombre de chaînes élastiques actives) par unité de volume. Ces jonctions étant elles-mêmes beaucoup plus résistantes, le module d'Young de l'hydrogel augmente. La rigidité des gels d'alginate diminue dans l'ordre :

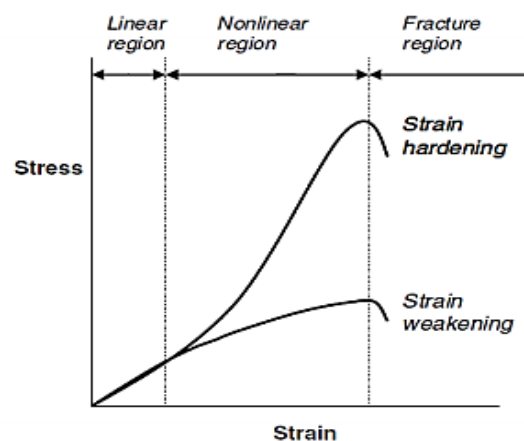
Pb > Cu, Ba > Sr > Cd > Ca > Ni > Zn > Co > Mn La composition de la chaîne d'alginate a de fait une influence sur les propriétés mécaniques de l'hydrogel. La rigidité du gel augmente avec la longueur des blocs G ( $N_G > 1$ ) et non avec la fraction d'unités G de la chaîne d'alginate (FG). Cet effet est particulièrement important pour des blocs G comportant entre 4 et 15 unités G.



**Figure III.9** Module d'Young de gels d'alginate en fonction du nombre moyen d'unités G par bloc G[55]

### XI.2. Comportement aux grandes déformations :

Les gels d'alginate ont un comportement similaire aux solides viscoélastiques classiques. La plupart des courbes de contrainte-déformation des gels d'alginate présentent une partie linéaire (comportement élastique) pour des déformations allant jusqu'à 12%. Pour les gels d'alginate saturés en cations divalents, cette partie n'est linéaire que jusqu'à 6 à 8% de déformation. Au-delà de cette valeur, la courbe devient non-linéaire et décrit un comportement « d'écrouissage » (strain-hardening) du gel (augmentation de la pente de la courbe contrainte-déformation). De plus, lorsque les gels d'alginate sont saturés en cations divalents, une zone de comportement plastique où la déformation augmente grandement avec une faible augmentation de la contrainte peut apparaître. Mørch[56] a montré que la zone de comportement plastique est liée à la présence de longues séquences MG dans la chaîne d'alginate.



**Figure III.10:** Représentation schématique de la courbe contrainte-déformation pour des solides viscoélastiques.

La présence de zones de jonctions, qui sont beaucoup plus larges que les nœuds de réticulation des réseaux de caoutchoucs naturels, est la cause principale d'apparition de la

zone « d'écrouissage ». Zhang et al. [57] ont proposé un modèle décrivant la contrainte totale comme étant la somme de deux contributions spécifiques:  $\sigma = \sigma_c + \sigma_j$

Où  $\sigma_c$  est la contrainte due à la déformation des chaînes élastiques actives et  $\sigma_j$  est la contrainte due à la déformation des jonctions.

En pratique, pour de faibles déformations, ce modèle considère que les jonctions ne subissent aucune déformation et que le gel se comporte comme un matériau élastique classique. En revanche, pour de plus grandes déformations, la contrainte est transmise aux zones de jonction qui vont alors se déformer, voire même rompre. Ainsi, les zones de jonction rendent la contrainte dépendante de la déformation, ce qui mène à cet effet « d'écrouissage ». Dans le cas du réseau d'alginate, la contrainte à la rupture est directement liée à la solidité ainsi qu'au nombre de jonctions par unité de volume. Cependant, il n'y a pas de lien direct entre la contrainte à la rupture et le module élastique [58]. Les hydrogels riches en alginate de type M, en dépit de leur module élastique plus bas, présentent une contrainte à la rupture plus grande que les gels riches en alginate de type G. Ceux-ci sont donc considérés comme plus fragiles. La longueur des jonctions a aussi une influence sur la contrainte à la rupture, celle-ci diminuant avec la taille des jonctions. Suite à la rupture d'une jonction, la contrainte est immédiatement transférée aux jonctions voisines, ce qui accélère la rupture du gel. La contrainte à la rupture dépend à la fois du cation divalent utilisé et de la concentration en alginate, alors que la déformation à la rupture est indépendante de ces deux paramètres.

## XII .Diffusion des espèces à travers l'hydrogel :

D'après le modèle « Egg-box », les cations divalents se lient de façon sélective aux blocs guluronates de la chaîne alginate pour former des dimères. Quand la concentration en calcium est suffisamment grande, il y a une association des dimères pour former des multimères. Ce sont ces associations qui permettent la création d'une structure à pores ouverts à haute porosité au sein de la solution d'alginate réticulé. Les propriétés de diffusion des espèces à travers ces hydrogels d'alginate sont fonctions de la taille et de la distribution des pores du gel. Andresen et al. [59] ont montré que les alginates traités avec du calcium forment des réseaux dont les pores ont une taille comprise entre 50 et 1500 Å. La diffusion de petites molécules est très peu affectée par la structure hydrogel de l'alginate. Par exemple, Tanaka et al. [60] ont montré que les coefficients de diffusion du glucose et de l'éthanol dans le gel sont au moins égaux à 90% de leur valeur dans l'eau. Pour les molécules de taille plus grande, telles que les protéines, la diffusion est moins aisée. Cependant, des protéines avec une masse molaire de 300 000 g/mol sont toujours capables de diffuser au travers du gel, avec un coefficient de diffusion qui varie en fonction de leur masse molaire [61]. La diffusion des

molécules au travers du gel dépend à la fois de la concentration en cation divalent et de la composition de l'alginate :

-L'utilisation d'une plus grande concentration de cations divalents va provoquer la formation d'un gel plus compact dont certaines des jonctions pourront se condenser. Cela mènera à une augmentation des tailles de pore et donc une diffusion des protéines [62] plus facile. En revanche, le type de cation divalent utilisé ne semble pas faire varier la porosité [63].

- Une augmentation de la concentration en alginate implique une diminution de la taille des pores, alors que l'augmentation du nombre d'unités G de la chaîne a l'effet inverse. En effet, la condensation des jonctions est favorisée lorsque la chaîne comporte de plus grands blocs de G.

#### **Conclusion :**

En conclusion, Cette étude bibliographique montre que les hydrogels sont des réseaux de polymères réticulés capables d'absorber et de conserver d'importantes quantités d'eau. Leurs structures sont hétérogènes dans différents ordres de micro-morphologie[64]. De nombreuses méthodes sont disponibles pour préparer des matériaux hydrogels. Ces polymères sont principalement fabriqués à partir de monomères hydrosolubles par des réactions de polymérisation radicalaire à l'aide d'un agent de réticulation approprié. Ces monomères peuvent être utilisés pour synthétiser des homopolymères et des copolymères réticulés consistant en différents co-monomères par une solution aqueuse ou d'autres procédés de polymérisation.

De tels hydrogels peuvent être utilisés dans le largage contrôlé des médicaments [65, 66], dans les biomatériaux [67], en tant que capteurs [68]. En plus de ces applications dans divers domaines, ces hydrogels présentent un intérêt particulier dans le domaine de l'agriculture. Ces matériaux sont utilisés comme agents de réduction de la consommation d'eau en réduisant le nombre d'irrigation [69]. Ils protègent également les plantes contre la déshydratation [70] et stabilisent les engrais dans le sol en empêchant la matière active de s'échapper vers les eaux souterraines, ce qui permet une amélioration de la croissance des plantes [71].

**Références bibliographiques :**

- [1] Donati, 2009I. Donati, S. Paoletti, Materialproperties of alginates. MicrobiologyMonographs 13 : 1-53.
- [2] O. Wichterle, D. Lim, Nature, 185 (1960) 117-118.
- [3] Y. Bar-Cohen, Electroactivepolymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges, SPIE Press (2001).
- [4] Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, Polymer gels, Journal of macromolecular science Part CPolymerreviews 44 (2004) 87–112.
- [5] Y. Osada, J.P. Gong, Soft and wetmaterials: Polymer gels, Advanced materials 10 (1998) 827 – 837.
- [6] Patel and Mequanint, 2011 Patel, A. and Mequanint, K. (2011). HydrogelsBiomaterials. In Reza Fazel, P., editor, Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges, chapter 14. Intechedition.
- [7] Haug, 1970A. Haug, O. Smidsrød, Selectivity of someanionicpolymers for divalent metal ions. ActaChem. Scand. 24 : 843-854.
- [8] Smidsrød, 1974 O. Smidsrød, Molecular basis of physicalproperties of alginates in the gel state. FaradyDiscuss. Chem. Soc. 57 : 267-274.
- [9] Grant, 1973G.T. Grant, E.R.Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith, D. Thom, Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. FEBS Lett. 32: 195-198.
- [10] Morris, 1978E.R. Morris, D.A. Rees, D. Thom, J. Boyd, Chiroptical and stoichiometricvidence of a specific, primarydimerizationprocess in alginate gelation. Carbohydr. Res. 66 :145-154.
- [11] Fang, 2007Y. Fang, S. Al-Assaf, K. Nishinari, G.O. Phillips, T. Funami, P.A. Williams, L. Li, Multiple steps and criticalbehaviors of the bonding of calcium to alginate. J.Phys. Chem. B,
- [12] Y. Bar-Cohen, Electroactivepolymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges, SPIE Press (2001).
- [13] Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, Polymer gels, Journal of macromolecular science Part CPolymerreviews 44 (2004) 87–112.
- [14] P.J. Flory, Principles of polymerchemistry; CornellUniversityPress: Ithaca, NY (1953).
- [15] G. Miquelard-Garnier, Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes, Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2007).

- [16] P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymerphysics*; CornellUniversityPress: Ithaca, NY (1979).
- [17] [Durand 1990] D. Durand, “Les réseaux macromoléculaires et les gels”, Groupe français d’étude et d’application des polymères, chap 5, 121-182, 1990
- [18] Guillaume MIQUELARD-GARNIER, “synthèse et propriétés mécaniques d’hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes”, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [19] B. Cabane, S. Hénon, *Liquide Solution dispersion, émulsion, gels*, Belin (2003).
- [20] S. Wu, H. Li, JP. Chen, Modeling investigation of volume variation kinetics of fast response hydrogels, *Journal of macromolecular science Part C-Polymerreviews* 44 (2004) 113–130.111 (10) : 2456-2462.
- [21] Lee K.Y. et Yuk S.H., *Polymericproteindeliverysystems*, 2007, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 669– 697.
- [22]Veretiuc L. et Tnase E.C., *Medical applications of Polymers*, 2011, American ScientificPublishers, California, USA, Popa, M., Ottenbrite R.M. et Uglea C.V., *BiodegradablePolymers for Controlled Release of Drugs*, 2, 298-319.
- [23]Bhattacharai N., Gunn J. et Zhang M., *Chitosan-based hydrogels for controlled, localizeddrugdelivery*, 2010, *Advanced Drug DeliveryReviews*, 62, 83–99.
- [24]Pierog M., Gierszewska-Druyska M. et Ostrowska-Czubenko J., Effect of ionic crosslinking agents on swellingbehaviour of chitosan hydrogel membranes, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its ...*, 2009, XIV.
- [25]Ibezim E.C., Andrade C.T., Marcia C., Barretto B., Odimegwu D.C. et De Lima F.F., *Ionically Cross-linkedChitosan/TripolyphosphateMicroparticles for the ControlledDelivery of Pyrimethamine, an Antiprotozoal*, *Journal of Medicine and Biomedical Sciences*, 2011, 3, 77-88.
- [26]Nasefe M.M., El-Hefian E.A., Saalah S. et Yahaya A.H., *Preparation and Properties of Non-Crosslinked and IonicallyCrosslinkedChitosan/Agar Blended Hydrogel Films*, *Journal of Chemistry*, 2011, 8, S409-S419.
- [27]Rana V., Babita K., Goyal D. et Tiwari A.K., *Sodium citrate cross-linkedchitosan films: optimization as substitute for human/rat/rabbitepidermalsheets*, *J PharmPharmSci.*, 2004, 8, 10-7.
- [28] Al-Remawi M.M.A., *Properties of ChitosanNanoparticlesFormedUsing Sulfate Anions as Crosslinking Bridges*, *American Journal of Applied Sciences*, 2012, 9, 1091-1100.
- [29]Shu X.Z. et Zhu K.J., *The influence of multivalent phosphate structure on the properties*



of ionically cross-linked chitosan films for controlled drug release, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2002, 54, 235–243.

[30] Rosa R. Slaughter B.V., Khurshid S.S., Fisher O.Z., Khademhosseini A. et Peppas N.A., *Hydrogels in Regenerative Medicine*, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 3307–3329.

[31] Hoare T.R. et Kohane D.S., *Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges*, *Polymer*, 2008, 49, 1993–2007.

[32] Phadke A., Zhang C., Arman B., Hsu C.-C., Mashelkar R.A., Leled A.K., Tauber M.J., Aryab G. et Varghese S., *Rapid self-healing hydrogels*, *PNAS*, 2012, 109, 4383–4388.

[33] Cao Y., Rodriguez A., Vacanti M., Ibarra C., Arevalo C. et Vacanti C.A., *Comparative study of the use of poly(glycolic acid), calcium alginate and pluronic in the engineering of autologous porcine cartilage*, *J Biomater Sci Polym*, 1998, 9, 475–87.

[34] Zhang L., Parsons D., Navarre C. et Kompella U., *Development and in vitro evaluation of sustained release poloxamer 407 (P407) gel formulations of ceftiofur*, *J Control Release*, 2002, 85, 73–81

[35] Tuncaboylu D.C., Sari M., Oppermann W. et Okay O., *Tough and self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions*, *Macromolecules*, 2011, 44, 4997–5005.

[36] Desprairies M. Société Degussa- texturant systems Les hydrocolloïdes autres que l'amidon Septembre 2002

[37] Algorithme n° 55 3<sup>ème</sup> trimestre 2001 p 5 Dossier: Les alginates: hydrocolloïdes incontournables dans la fabrication des produits alimentaires restructurés

[38] Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. *Alginate based new materials* *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, p. 47-55, 1997

[39] B. T. Stokke, K. I. Draget, O. Smidsrod, Y. Yuguchi, H. Urakawa et K. Kajiwara (2000). *Macromolecules* 33(5): 1853-1863.

[40] I. Braccini, R. P. Grasso et S. Perez (1999). *Carbohydrate Research* 317(1-4): 119-130.

[41] L. Peric, C. S. Pereira, S. Perez et P. H. Hunenberger (2008). *Molecular Simulation* 34(4): 421-446.

[42] D. J. McHugh (2001). *Production and utilization of products from commercial seaweeds*, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome (Italy)

[43] C. Karakasyan, M. Legros, S. Lack, F. Brunel, P. Maingault, G. Ducouret, D. Hourdet, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 2966-2975.

[44] Draget K.I. *Alginates* In *Handbook of hydrocolloïds* Phillips G.O., Williams PA CRC Press, 2000.

- [45] [Draget et coll., 2001] Draget K.I., Gaserod P., Aune I., Andersen P.O., Storbakken B., Stokke B.T., Smidsrod O. Effects of molecularweight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels *Food Hydrocolloids*, 15, p. 485-490, 2001
- [46] Razzouk Y. Les polymères gélifiants: utilisation de formes à application cutanée Thèse de Docteur en Pharmacie, Marseille, 1998.
- [47] Colwell R.R., Pariser ER, Sinskey Anthony J. Biotechnology of marine polysaccharides Proceedings of the thirdannual MIT Sea Grant College program lecture and seminar, 1984
- [48] RobinI. Exploitation des alginates et des carraghénanes en industrie agro-alimentaire Mémoire de Maîtrise des Sciences et Techniques de Nutrition et Diététique Université Henri Poincaré, Nancy, 1996.
- [49] Favre E. Génie de la formulation: Gels Polycopié du cours de troisième année ENSIC Nancy, 2004.
- [50] Draget K.I., Gaserod P., Aune I., Andersen P.O., Storbakken B., Stokke B.T., Smidsrod O. Effects of molecularweight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels *Food Hydrocolloids*, 15, p. 485-490, 2001.
- [51] Skaugrud O. Drug deliverysystemswith alginate and chitosan In Excipients and deliverysystems for pharmaceutical formulations Edited by DR Karsa& RA Stephenson The Royal Society of Chemistry, 1995.
- [52] Smidsrød, 1972 O. Smidsrød, A. Haug, B. Lian, Properties of poly(1,4-hexuronates) in the gel state I. Evaluation of a method for the determination of stiffness. *Acta Chem. Scand.* 26 : 71- 78.
- [53] Draget, 1993K.I. Draget, M.K. Simensen, O. Smidsrød, E. Onsøyen, Gel strength of Ca-limited alginate gels made in situ. *Hydrobiologia* 260-261 : 563-565.
- [54] Stokke, 1991B.T. Stokke, P. Bruheim, O. Smidsrød, G. Skjåk-Bræk, Distribution of urinateresidues in alginate chains in relation to alginate gellingproperties. *Macromolecules* 24 : 4637-4645
- [55] Skjåk-Bræk, 1986G. Skjåk-Bræk, H. Grasdalen, B. Larsen, Monomersequence and acetylation pattern in somebacterial alginates. *Carbohydr. Res.* 154 : 239-250..
- [56] Mørch, 2009Y.A. Mørch, I. Donati, B.L. Strand, S. Holtan, G. Skjåk-Bræk, Mechanicalproperties of C5-epimerized alginates. *Biomacromol.* 9 : 2360-2368.
- [57] Zhang, 2007J. Zhang, C.R. Daubert, E.A. Foegeding, A proposedstrain-hardeningmechanism for alginate gels. *J. Food Eng.* 80 : 157-165.
- [58] Mitchell, 1976J.R. Mitchell, J.M.V. Blanshard, Rheologicalproperties of alginate gels. *J. Texture Stud.* 7 : 219-234.

- [59] Andresen, 1977 I.L. Andresen, O. Skipnes, O. Smidsrød, K. Østgaard, P.C. Hemmer, Some biological functions of matrix components in enthalgalgae in relation to their chemistry and the composition of seawater. ACS Symp. Ser. 48, 361-224.
- [60] Tanaka, 1984 H. Tanaka, M. Matsumura, I.A. Veliky, Diffusion characteristics of substrates in CaAlginate beads. Biotechnol. Bioeng. 26 : 53-58.
- [61] Martinsen, 1989 A. Martinsen, G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrød, Alginate as immobilization material I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads. Biotechnol. Bioeng. 33 : 79-89.
- [62] Gåserød, 1998 O. Gåserød, O. Smidsrød, G. Skjåk-Bræk, Microcapsules of alginate-chitosan I : a quantitative study of the interaction between alginate and chitosan. Biomaterials 19 : 1815-1825.
- [63] Mørch, 2006 Y.A. Mørch, I. Donati, B.L. Strand, Effect of Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> on alginate microbeads. Biomacromol. 7 : 1471-1480.
- [64] Y. Osada, Jian-Ping Gong, J. Advanced Materials, 827 (1998)837
- [65] V. Carelli, G. Di Colo, E. Nannipieri, B. Poli, M.F. Serafini, Int. J. Pharm., 202 (2000)103.
- [66] B.S. Lele, A.S. Hoffman, J. Control. Release, (3 November 2000)237.
- [67] M.K. Chun, C.-S. Cho, H.-K. Choi, J. Control. Release, 81 (Jun 2002)327.
- [68] K.S. Soppimath, T.M. Aminabhavi, A.M. Dave, S.G. Kumbar, W.E. Rudzinski, Dev. Ind. Pharm. 28 (September 2002)957.
- [69] Kouros Kabiri, and M.J. Zohuriaan-Mehr, Polym. Adv. Technol. (6 June 2003)438.
- [70] A.K. Bajpai, Anjali Giri, Reactive & Functional Polymers, 53 (2002)125.1.
- [71] T. Caykara, S. Kiper, and G. Demirel, European Polymer Journal, 42 (2006)348.

# **Chapitre IV**

## **Etude bibliographique sur l'alginate.**

**Introduction :**

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la matière de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides, les protéines et la lignine [1].

Les polysaccharides peuvent être les matériaux de demain qui seront pleinement utilisés quand les ressources en pétrole commenceront à se tarir. Ces polymères sont, en effet, des substances uniques dans le sens où elles sont naturelles, abondantes, issues de ressources renouvelables et exploitables dans de nombreux pays, présentant de nombreuses propriétés à la fois physico-chimiques et biologiques. Ces ressources sont par nature biodégradables puisqu'elles sont d'origine naturelle.

Les polysaccharides peuvent être d'origine végétale (cellulose, amidon, **alginates**,...), animale (chitine, chitosane,...) ou bactérienne (xanthane, gellane). Chaque année, la terre en produit mille milliard de tonnes [2].

Parmi les polysaccharides d'intérêt pour l'homme, l'alginate qui est reconnu aujourd'hui comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [3], il est vendu dans les magasins de beaux-arts commercialisant les produits traditionnels de moulage. Il existe différentes marques d'alginates, chacune exige une technique de préparation spécifique et destinée à un mode d'emploi bien défini [3].

Dans cette optique, nous avons choisi d'utiliser l'alginate comme matériau de base pour élaborer un gel destiné à la dépollution des eaux. Dans ce chapitre, nous détaillerons une synthèse bibliographique sur l'alginate.

**II. Production d'alginate :**

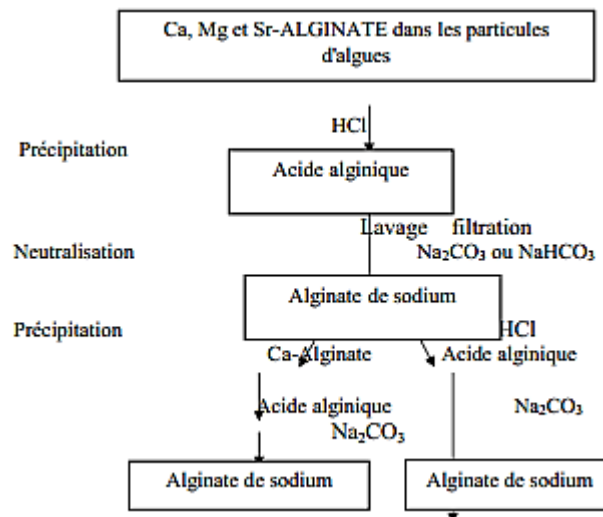
L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais ses sels de cations monovalents tels que le sodium  $\text{Na}^+$  ou le potassium  $\text{K}^+$  sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et sa séparation des autres composants. Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate sont :

**II.1.Prétraitement :** les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.

**II.2.Purification :** la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.

**II.3.Extraction :** l'acide alginique est dissout dans une solution légèrement basique de  $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.

**II.4.Récupération :** la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées [4]



**Figure IV.1** Procédé pour l'isolement de l'alginate à partir l'algue [5].

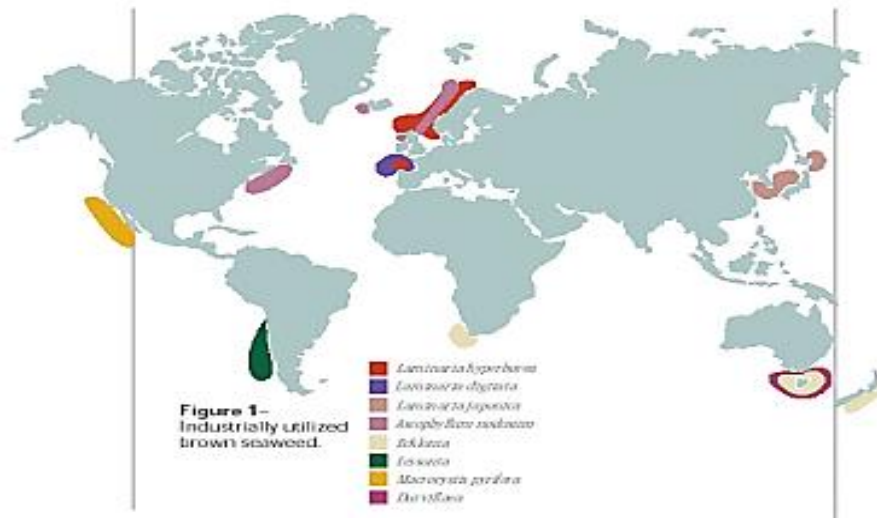
### III. Source d'alginate :

L'alginate est un polymère linéaire de structure hétérogène [6] dérivé d'une source marine naturelle, il est aussi biodégradable et non toxique [7], il existe en algues brunes comme polysaccharide le plus abondant, comportant jusqu'à 40% de la matière sèche. Il est situé dans la matrice intercellulaire comme gel contenant le sodium, le calcium, le magnésium, le strontium, et les ions de baryum [8]. Les molécules d'alginate fournissent à la plante, à la fois flexibilités et forces : conditions nécessaires à sa croissance sous-marine.

L'alginate est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseria* et *Turbinaria*. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [9].

Celles-ci sont récoltées dans quelques-unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégiennes et canadiennes et dans

l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en grande Bretagne, France et en Norvège (figure II-5).



**Figure IV.2** Espèces récoltées pour l'extraction d'alginate [6]

### III.1 Algues :

Les algues sont des êtres vivants capables de faire la photosynthèse dont le cycle de vie se déroule généralement en milieu aquatique. Elles constituent une part très importante des plantes largement exploitées par l'homme, et sont utilisées par l'agriculture, l'industrie alimentaire et même comme produit essentiel dans le moulage [10].

L'étude des algues s'appelle la phycologie (le terme d'algologie est parfois utilisé mais il désigne également la branche de la médecine qui traite de la douleur). Les couleurs des algues peuvent être très variées : verte, jaune, rouge, brune.

#### III.1.1. Algues vertes (Chlorophycées)m

Elles sont de formes très variées, uni- ou pluricellulaires. Leurs plastes sont colorés en vert par les chlorophylles. La plupart des algues vertes vivent en eau douce ou en milieux marins, mais certaines espèces peuvent également se développer sur terre.

Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux, favorisant ainsi la vie animale [11].



**Figure IV.3** Algue verte

### III.1.2. Algues rouges (Rhodophycées) :

Les algues rouges forment un groupe très diversifié. Ces algues doivent leur couleur à la présence de plastes roses dans lesquels un pigment rouge, la phycoérythrine, est associé à plusieurs autres pigments dont les chlorophylles.

La plupart de ces algues rouges sont pluricellulaires et marines, mais il existe quelques formes unicellulaires et quelques-unes vivent également en eau douce.

Les algues rouges sont divisées en deux groupes : celui des Bangiophycées (qualifiées de primitives) et celui des Floridéophycées (plus complexes). Elles se distinguent généralement par leur cycle de reproduction particulièrement complexe [11].



**Figure IV.4** Algue rouge

### III.1.3. Algues brunes :

La couleur brune de ces algues résulte de la dominance du pigment. Toutes possèdent une structure pluricellulaire, mais leurs dimensions varient depuis les éléments microscopiques jusqu'aux très grands spécimens [11].

Cette algue se développe surtout dans les aquariums qui disposent d'un éclairage inadapté (tube trop vieux, temps d'éclairage trop faible ou même puissance du tube insuffisance...). En outre, le fait qu'un aquarium soit faiblement planté et que l'eau ait un fort taux d'azote et de nitrate favorise la croissance de cette algue [12].



**Figure IV.5** Algue brune

Les algues brunes sont constituées d'un squelette polysaccharide, une matrice polysaccharide et d'un réseau de protéines. **Figure I.6.**





1. Squelette polysaccharidique : **Cellulose-Xylofucoglucanes (hémicellulose)**
2. Matrice polysaccharidique : **Alginates et/ou acides uroniques-Fucanes.**
3. Réseaux de protéines et autres constituants : **Oses neutres (galactose)-Ions, H<sub>2</sub>O**  
**Protéines ou peptides-Polyphénols ou aides aminés aromatiques**

Figure IV.6 Schéma des constituants d'une algue brune

#### III.1.4. Algues bleues :

Cette algue est de couleur verte à bleu verte. Elle se présente sous la forme d'une pellicule qui recouvre le sol de l'aquarium ainsi que les éléments du décor. Elle envahit aussi les plantes qu'elle finit par étouffer, son développement est d'une part favorisée par une mauvaise hygiène de l'aquarium (eau de mauvaise qualité, filtre encrassé, aquarium surpeuplé) ou par un le taux de nitrate élevé.

D'autre part la pousse de cette algue est aussi favorisée par une faible plantation et un éclairage inadéquat [13].

#### IV. Composition chimique :

L'alginate est un polymère formé de deux monomères liés ensemble : le mannuronate ou acide mannuronique dont certains sont acétylés et le guluronate ou acide guluronique. La proportion et la distribution de ces deux monomères sont déterminantes pour une large expansion des propriétés physiques et chimiques de l'alginate. Sa composition chimique varie selon les diverses espèces d'algues, les différentes parties de la même plante est sujette aux changements saisonniers. Néanmoins par sélection de matières premières aux différentes propriétés, il est possible de fabriquer une variété d'alginate aux caractéristiques constantes [3].

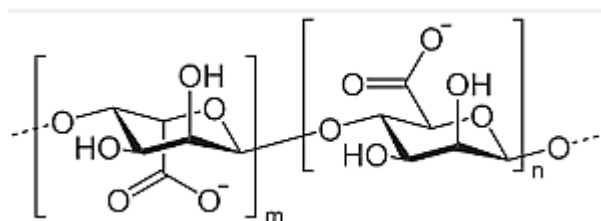


Figure IV.7 Structure d'alginate

**V .Propriétés d'alginate :****V.1.Propriétés chimiques :**

Comme tous les polymères, l'alginate est caractérisé par différents paramètres tels que les masses molaires moyennes en poids ( $M_w$ ) et masses molaires moyenne en nombre ( $M_n$ ), d'autres facteurs sont propres à l'alginate donc utiles pour l'appréciation de ses propriétés comme le rapport M/G.

**V.1.1. Masses molaires moyennes :**

La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  est définie comme la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon (Equation IV.1) [4].

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{Equation IV.1})$$

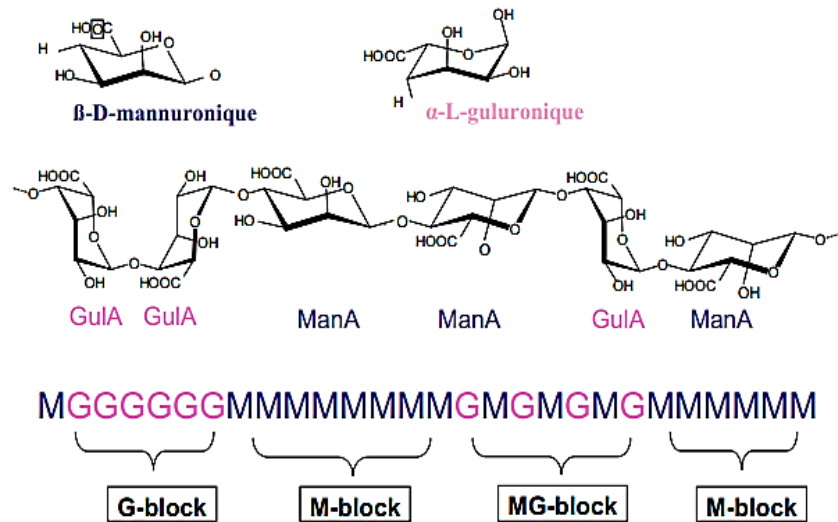
$N_i$  est le nombre de chaînes de masse molaire  $M_i$ .

La masse molaire moyenne en poids  $M_w$  est définie comme le rapport entre la somme des produits de la masse d'une chaîne  $i$  par sa masse molaire sur la masse totale des chaînes. Elle permet de prendre en compte le fait que les molécules de polymère les plus grosses contribuent plus à la masse totale de l'échantillon que les molécules plus petites. (Equation IV.2) [4].

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i m_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i} \quad (\text{Equation IV.2})$$

**V.1.2 Rapport M/G :**

La qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G. Ce rapport est fonction de l'espèce, de la variation saisonnière, de la partie et de la portion de l'algue brune en étude. Les algues brunes du genre *Sargassum* ont donné un taux élevé du bloc G et un faible pourcentage du bloc M ; tandis que les Laminaires ont une quantité énorme en bloc M, et faible en bloc G. Le rapport M/G des monomères se situe entre 0.25 et 2.25 selon l'espèce, l'organe, ou le tissu considéré. La structure primaire des alginates dépend donc du rapport M/G et des proportions relatives des trois types de blocs dans la chaîne [14].



**Figure IV.8** a) Monomères mannuronate M et guluronate G

b) Poly-guluronate GG et polymannuronate MM

c) Exemple d'enchaînement des blocs GG, blocs

MM ou blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate.

## V.2. Propriétés physiques :

### V.2.1. Solubilité et viscosité:

L'acide alginique pur est insoluble dans l'eau. Sa solubilité ou non dans l'eau dépend du type de cations qui lui sont associés. Les sels de sodium, d'ammonium, de potassium et d'autres métaux alcalins se dissolvent parfaitement en solution aqueuse, en donnant des solutions à haute viscosité. Exemple : pour une dilution de 1% d'alginate à 20°C, la viscosité est de 1.500 à 3.000 centipoises, alors que la gomme arabique à la même dilution donne moins de 30 centipoises. Les sels de cations polyvalents, tel le  $\text{Ca}^{+2}$  sont insolubles en solution aqueuse, à l'exception de celui de  $\text{Mg}^{+2}$  [15, 16].

### V.2.2 Stabilité:

L'alginate sec, en poudre et pur de sodium peut avoir une stabilité de plusieurs mois et peut être stocké dans un endroit sec et frais loin de toute lumière du soleil. A basse température, l'alginate de sodium peut être gardé pendant plusieurs années sans réduction significative de son poids moléculaire. En revanche, l'acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires dues à la dégradation intramoléculaire [17].

Vu leurs usages multiples, il est important de se rendre compte des facteurs qui déterminent et limitent la stabilité des solutions aqueuses d'alginate et des réactions chimiques responsables de la dégradation.

La viscosité relative d'une solution d'alginate peut être sévèrement réduite sur une courte période dans des conditions favorisant la dégradation.

Puisque les alginate sont des produits naturels, beaucoup de micro-organismes peuvent les digérer [18].

## VI. Principales applications des alginate :

Il y a différentes façons d'utiliser l'alginate dans des industries, aussi divers que celles du textile, des produits alimentaires et pharmaceutiques, ainsi que toutes industries produisant des substances gélifiantes [3].

### VI.1 .Applications dans le domaine alimentaire :



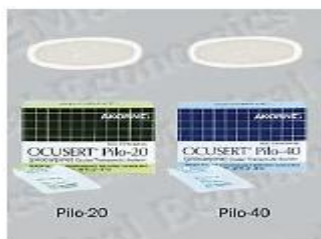
L'alginate est un additif largement accepté par l'industrie alimentaire, ou il est utilisé pour gélifier, épaissir et stabiliser. Il offre une solubilité à froid et une stabilité à chaud pour des sauces, de sirop, de produits en poudre, de conserves de viande et des pâtes de fruits.

### VI.2 Applications dans le domaine textile :



L'industrie textile a également largement recours à l'alginate pour épaissir la pâte à imprimer et rehausser la brillance des couleurs. L'alginate de sodium, agissant comme un épaississant, assure une meilleure suspension du colorant, facilite l'étalement et apporte une couverture homogène. Il renforce la brillance, la netteté des dessins et la pureté des couleurs.

### VI.3. Applications dans le domaine pharmaceutique



L'emploi de l'alginate à des fins médicales n'est pas nouveau, les chinois connaissaient déjà des algues comme médicament, il y a 5000 ans. Aujourd'hui, l'alginate est

utilisé dans un large éventail de produits concernant toutes les parties du corps humain. Ses propriétés émulsifiantes le font également participer à la fabrication de produits cosmétiques : crèmes, savon, shampoing.

Il aide à épaissir les crèmes pour la peau et joue un rôle clé pour la prévention des brûlures d'estomac et dans les additifs dentaires.

#### VI.4 .Applications dans les techniques de moulage



Ses caractéristiques utilisées dans l'art dentaire pour la prise d'empreintes ont fait de l'alginate un matériau de moulage, à la fois, d'une grande souplesse, facile à utiliser et particulièrement efficace et performant.

De nouvelles applications émergent à l'horizon, avec la contribution potentielle de l'alginate dans des désintoxications contre la drogue, grâce à ses propriétés bio-adhésives et dans les produits antirejet lors d'une transplantation.

L'alginate est utilisé dans de nombreux domaines (**tableau III.1**).

**Tableau IV.1:** Quelques applications de l'alginate [19].

Application	Rôle de l'alginate
Agroalimentaire	Agent texturant (épaississant ou gélifiant)
Travail du papier	Amélioration de l'uniformité de surface
Production de céramiques	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
Pharmacie et biotechnologies	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, empreintes dentaires
Crémage du latex	Concentration du latex naturel durant son extraction
Impression des textiles	Fixation, homogénéité de l'impression
Traitement des eaux	Agent coagulant flocculant

**Conclusion :**

En conclusion, l'alginate de sodium est un polysaccharide largement utilisé dans des différents secteurs grâce à leurs propriétés physicochimiques.

Les principales propriétés de l'acide alginique sont de permettre:

-D'épaissir très fortement les solutions aqueuses par ses sels d'ions monovalents tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{CH}_2\text{-CN-O})_3\text{NH}^+$  avec des concentrations relativement faibles.

-de produire des gels, soit des gels durs avec des cations bivalents et trivalents ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ), soit des gels souples en milieu acide.

-De donner des films protecteurs ou des filaments par évaporation.

Ainsi, on a vu que la gélification des alginates n'est pas contrôlable par une modification de la température, mais que la triade alginate-calcium-séquestrant permet de moduler de façon presque infinie les propriétés du gel ou de la solution visqueuse formés [20].

**Références bibliographique :**

- [1] Nathalie JARROUX : université d'EVRY Val d'Essonne « les biopolymères : différentes familles, propriétés et application » Références AM 3580-2008.
- [2] Rauchf, M. Dornish, chitosan in : An introduction to biomaterials. SA. Guelcher, JO. Hollinger, eds CRC press 14.2006.249.
- [3] J. P. D ELPECH, M. A. Figueres, N. Mari, Technique du moulage « Alginates et Bandes Platrées », Editions Eyrolles, Paris Août 2000. 16, 23, 15, 17.
- [4] V. Rocher, « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique », université pierre et marie curie, chap. II, 2008. 49-52
- [5] M. S. Alistair, « food polysaccharides and their applications », department of Chemistry, university of Cape Town Rondebosch, South Africa.
- [6] Diane JOUANNEAU << Les phycocolloïdes >> 2007.
- [7] L. Payet, F. Ponton ; P ; Agently<sup>b</sup>, J. Colinart ; L. Grpossiord et al ; Rhéologie caractérisation rhéologique de la gélification de l'alginate et de chitosane : effet de la température Vol.2, 2002.46-51.
- [8] A. Hang, composition and properties of alginates, thèses, Norwegian institute of technology, Trondheim, 1964.
- [9] Vicent Rocher « synthèse et caractérisation de billes d'alginates magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique » thèse de doctorat de l'université PIERRE et MARIE CURIE, 2008.
- [10] B. de Reviere, Biologie et phylogénie des algues, Tome 1, Paris, Oct.2002, p 16.
- [11] S. GARNON-LARDIERE, « étude structurale des polysaccharides Pariétaux de l'algue rouge » (asparagopsis armata), université de Gragne occidentale, 2004.
- [12] B. de Reviere, « Biologie et phylogénie des algues », Tome 1, Paris, Oct.2002, p16
- [13] Garnon-lardiere.S « étude structurale des polysaccharides Pariétaux de l'algue rouge » (asparagopsis armata), université de Gragne occidentale. 2004.
- [14] M.H.C.J. Minghou, W. Yujun, X. Zuhong and G. Yucai. « Studies on the M/G ratios in alginate ». Hydrobiology, 116, N°7, 1984.554-556.
- [15] J. Bruneton. « Les polysaccharides des algues. Eléments de Phytochimie et de Pharmacognosie ». Technique Et Documentation, Lavoisier, 1987, pp.23-30
- [16] B. Larsen. Handbook of Phycological and Biochemical Methods. Cambridge University Press, 1978.181-189

[17]O. Smidsrod, A. Haug, and B. Larsen, «The influence of pH on the hydrolysis of acidic polysaccharides», Acta Chem.1996.

[18]P. Gacesa, R. C. Caswell, and P. Kille, «Bacterial alginates, Pseudomonas aeruginosa infection», karger, Basel, 1989.67.

[19] B. H. A. Rehm, S. Valla, Bacterial alginates: biosynthesis and applications, Applied Microbiology and Biotechnology**1997**, 48, 281.

[20]Draget K.I. Alginates In Handbook of hydrocolloids Phillips G.O., Williams PA CRC Press, 2000



# **PARTIE EXPERIMENTALE**

# **Chapitre I**

## **Synthèse et caractérisation des produits**

**Introduction :**

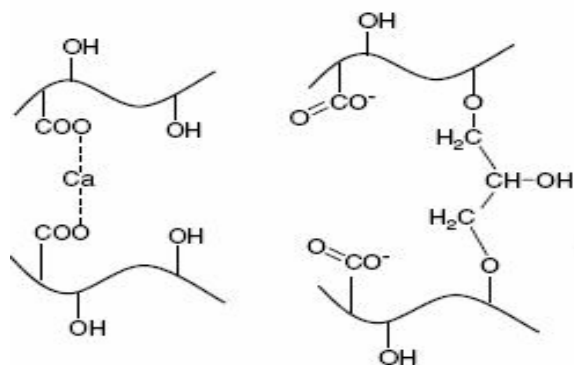
Les alginates ont la capacité de former des hydrogels en présence de cations divalents ou trivalents, les cations  $\text{Ca}^{2+}$  sont les plus employés [1]. Cette méthode de gélification, dite ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions carboxylate portées par les monomères mannuronate (M) ou guluronate (G) des chaînes d'alginate.

Le mécanisme de gélification de l'alginate a fait l'objet d'une étude approfondie par différentes équipes. [2] ont utilisé des études de rhéologie et de diffusion des rayons X aux petits angles pour observer la géométrie adoptée par l'alginate lors de sa gélification ; l'interaction calcium/polysaccharide a été simulée à l'aide des modèles de dynamique moléculaire pour observer la conformation des chaînes de polysaccharide en présence et en l'absence de cations calcium [3, 4]. Le mécanisme proposé consiste en une transition conformationnelle des chaînes d'alginate après addition des cations multivalents à un sel d'alginate de sodium, les chaînes passant de l'état d'hélices flexibles à un état ordonné où deux chaînes sont associées.

Bien que la gélification ionotropique soit le moyen le plus répandu pour préparer des gels d'alginate, le besoin de moduler les propriétés physiques, en particulier le comportement mécanique des gels, a conduit à l'utilisation de réticulants chimiques. Les réticulants chimiques utilisés sont de nature variée, mais possèdent des traits communs : deux fonctions réactives distinctes, de façon à pouvoir réagir avec deux chaînes différentes et un squelette carboné souple afin de conférer au gel une certaine élasticité au niveau des zones de jonction [5].

Généralement, un gel d'alginate de calcium est utilisé comme précurseur lors de la préparation de ces gels. Ceci permet de conserver la forme obtenue lors de la phase de dégelation ionotropique.

Parmi les réticulants couramment utilisés, on trouve l'épichlorohydrine. Ce constituant réagit au niveau des zones de jonction déjà établies où deux monomères G sont rapprochés autour d'un cation divalent. Les fonctions réactives de réticulant réagissent alors avec les fonctions hydroxyle des monomères G (Figure I.1).



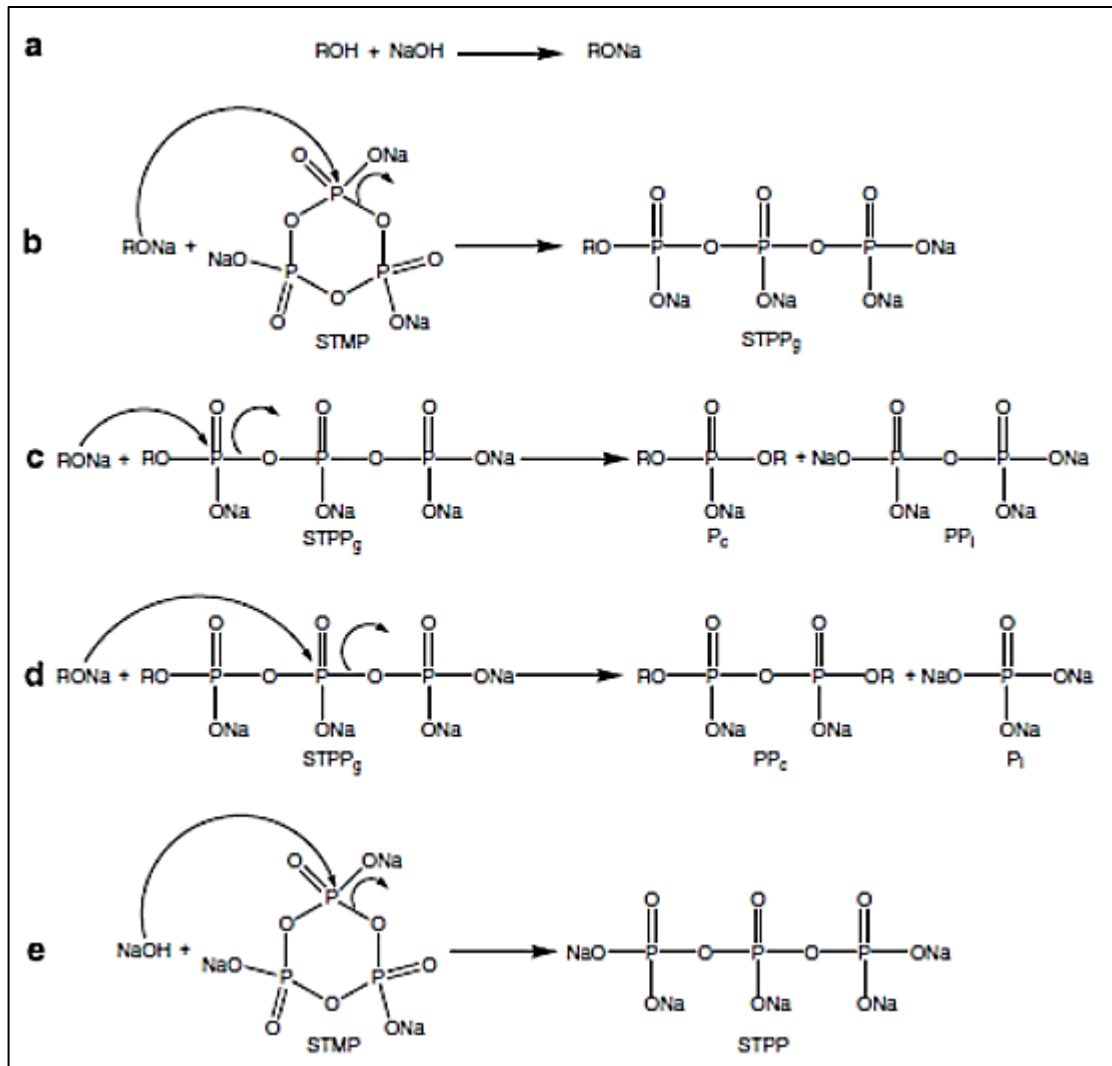
**Figure I.1** Réticulation de l'alginate, le réticulant est, de gauche à droite: cations  $\text{Ca}^{2+}$ , épichlorohydrine.

Les gels d'alginate se présentent sous différentes formes. Selon le procédé utilisé, il est possible d'obtenir des billes de taille variable [6], des films d'épaisseur contrôlée [7] ou des fibres [8]. Dans le cadre du travail présenté ici, nous avons préparé des macrogels.

Pour jouer sur la porosité des gels et améliorer la capacité d'adsorption, trois types de réticulant sont utilisés : les ions calcium, l'épichlorohydrine et le sodium trimétaphosphate (STMP). Ce dernier est une molécule phosphorée cyclique, non toxique et fortement utilisée dans l'industrie alimentaire.

De nombreuses études ont été réalisées sur la modification de l'amidon par le STMP [9-11] donnant lieu à de multiples brevets [12, 13], pourtant à notre connaissance seul Gliko-Kabir et al. [14, 15] ont publié des articles sur l'utilisation du STMP pour le développement d'hydrogels séquestrant à vocation pharmaceutique.

Actuellement, par l'utilisation de la RMN du phosphore, Stéphane Lack et al. ont proposé un mécanisme réactionnel de la réticulation du pullulane avec le STMP [16]. Le mécanisme proposé :



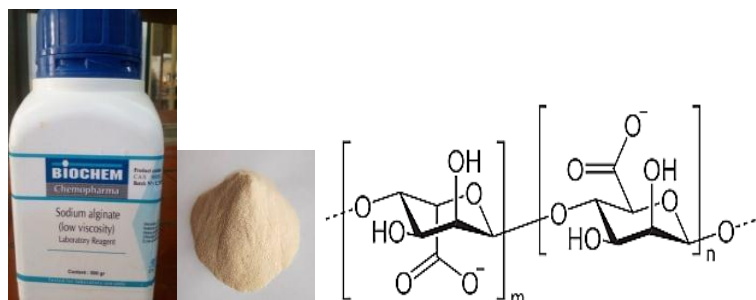
**Figure I.2** Réaction du STMP avec un polysaccharide (ROH) en milieu alcalin

a) Formation d'alcoolate, b) Ouverture de STMP, c) Formation de réticulation monophosphate, d) Formation de réticulation pyrophosphate, e) Dégradation alcaline de STMP

**I. Synthèse des hydrogels :**

**I.1. Produits utilisés :**

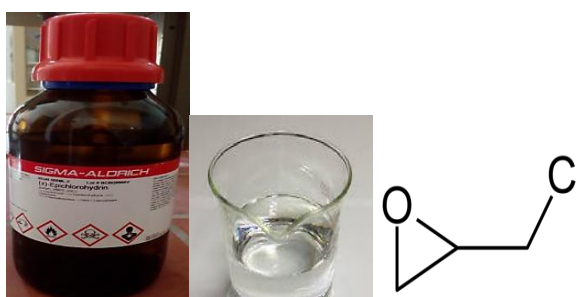
**Alginate de sodium :** L'alginate de sodium ou polymannuronate sodique, de formule  $(C_6H_7NaO_6)_n$ . Il se présente sous forme de poudre blanche à blanc crème, inodore et sans saveur, très soluble dans l'eau.



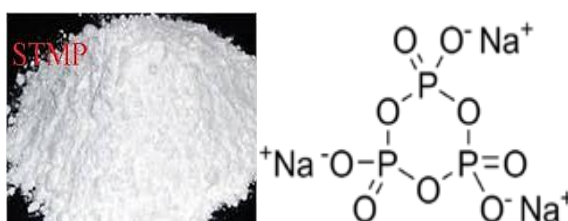
**Chlorure de calcium anhydre :** Le chlorure de calcium est un sel de calcium. C'est un produit anhydre recherché pour ses qualités exothermiques. Sa formule chimique est  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Il est déliquescent et très soluble dans l'eau.



**Epichlorhydrine :** L'épichlorohydrine ou épichlorhydrine ou 1-chloro-2,3-époxypropane, est un composé organochloré de formule semi-développée  $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{Cl}$ .



**Trimétaphosphate de sodium (STMP) :** Trimétaphosphate de sodium, anhydre, est un matériau granulaire ou en poudre blanche ayant un pH proche de neutre et sans odeur de formule semi-développée  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ .



## I.2. Techniques de caractérisation :

### I.2.1. Spectrophotométrie UV-visible :

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible est fondée sur l'étude du changement, d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer- Lambert.

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction entre la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible a toujours été une technique de mise en oeuvre facile, en s'appuyant sur la structure

électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mettre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative).

Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert [17, 18].

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en oeuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante.

Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [17].

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage  $A = f(C)$ .

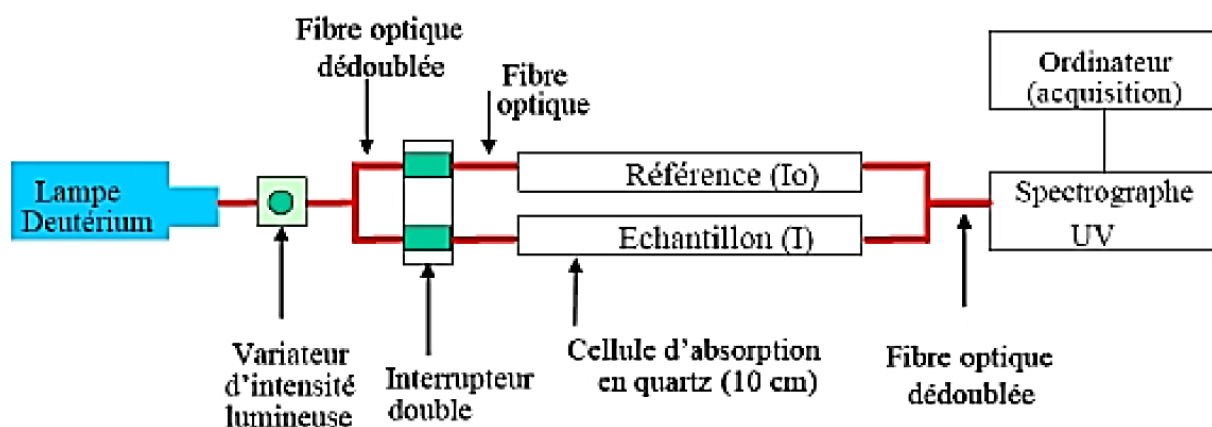
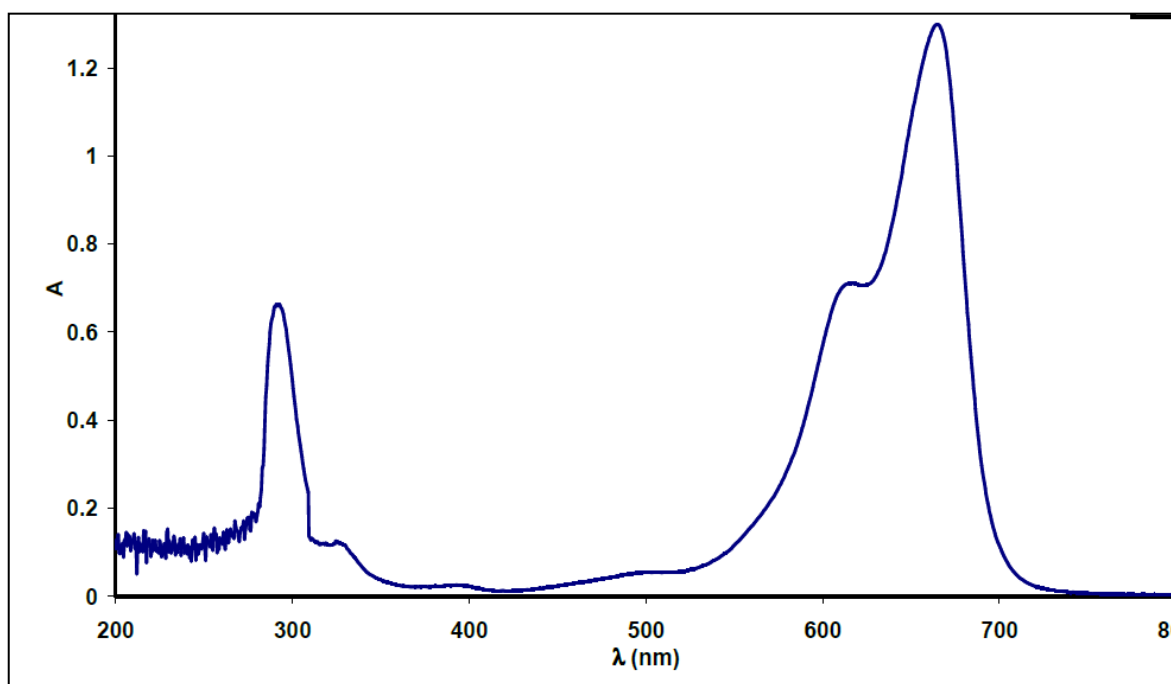


Figure I.3 Dispositif expérimental.

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm.

Le spectrophotomètre utilisé au cours de ce travail : JENWAY 7305. Cette technique sera utilisée pour déterminer les concentrations de colorant employé, le bleu de méthylène.

Ce colorant a été choisi car il absorbe la lumière dans le domaine visible, et peut donc être dosé simplement par spectrophotométrie UV-visible. La figure 3 présente un exemple de spectre d'adsorption du bleu de méthylène.



**Figure I.4** Spectres UV-visibles du bleu de méthylène



**Figure I.5** Spectrophotomètre UV visible model JENWAY 7305.



Le spectre UV-visible du bleu de méthylène présente trois pics,  $\lambda = 293$  nm, 613 nm et 664 nm, nous avons donc choisi de mesurer les absorbances à  $\lambda = 664$  nm.

### I.2.2. Spectroscopie IR :

La spectrométrie infrarouge (IR) fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Elle s'utilise principalement pour l'analyse quantitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend:

- du type d'atomes de la liaison
- du type de la liaison.

Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [19] :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0.8$  à  $2.5$  mm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5$  à  $25$  mm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  mm (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique.

Comme c'est souvent le cas, l'échelle de la transmittance, en ordonnée, est linéaire.

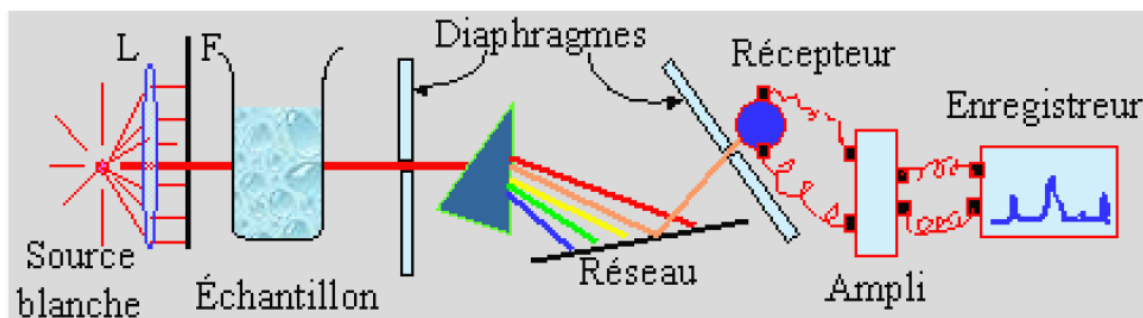
Le nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  est porté en abscisse selon une échelle, elle aussi, linéaire.

La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telle que, par exemple, la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde.

L'apparition de spectromètre à transformé de fourier relativement peu coûteux au cours de la dernière décennie a étendu le champ d'application de l'infrarouge moyen. Ce développement accru est la conséquence logique de l'amélioration du rapport signal/bruit et des limites de détections qui sont l'apanage des appareils interférométriques. Avant

l'apparition de ce type d'appareil, le domaine de l'infrarouge moyen était réservé à l'analyse qualitative organique et à la détermination de structure, toutes deux basées sur les spectres d'absorption.

Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillons complexes, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission [20].



**Figure I.6** Principe de la spectrophotométrie infrarouge [21].

L'analyse IRTF a été effectuée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type FTIR 8400 Shimadzu. L'ensemble des spectres IR ont été enregistrés entre  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure I.7** Principe de la spectrophotométrie infrarouge

### I.2.3. Analyse thermique (DSC) :

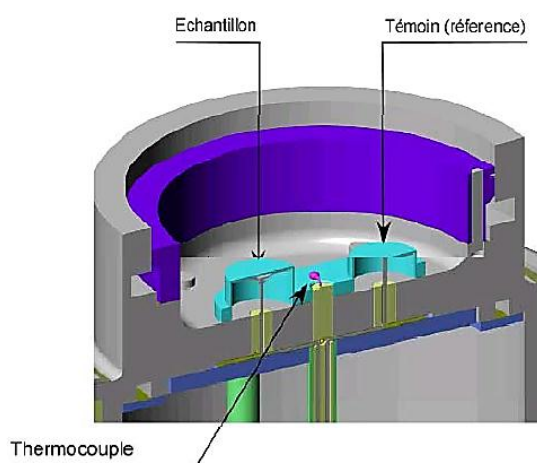
L'analyse DSC (Différentiel Scanning Calorimetry) est une technique calorimétrique différentielle, dont le principe repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin [22].

L'appareillage de DSC utilisé est un DSC Q2000 (TA Instruments) (Figure I.8). La calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) est une des techniques d'analyse thermique utilisées dans ce travail, la différence de quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon et d'une référence est

mesurée en fonction de la température. Ainsi, quand l'échantillon subit une transformation physique comme un changement de phase, la quantité d'énergie à lui fournir pour qu'il maintienne sa température au même niveau que la référence varie. Le sens de l'échange de chaleur entre l'équipement et l'échantillon dépend de la nature endothermique ou exothermique de la transformation physique. En mesurant cette différence de flux de chaleur entre la référence et l'échantillon, l'appareillage de DSC peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Des changements de phase tels que les transitions vitreuses peuvent donc être détectés.



**Figure I.8** Appareillage de DSC



**Figure I.9** Cellule DSC.

### **I.3. Préparation des gels par réticulation avec $\text{Ca}^{2+}$ (GCa):**

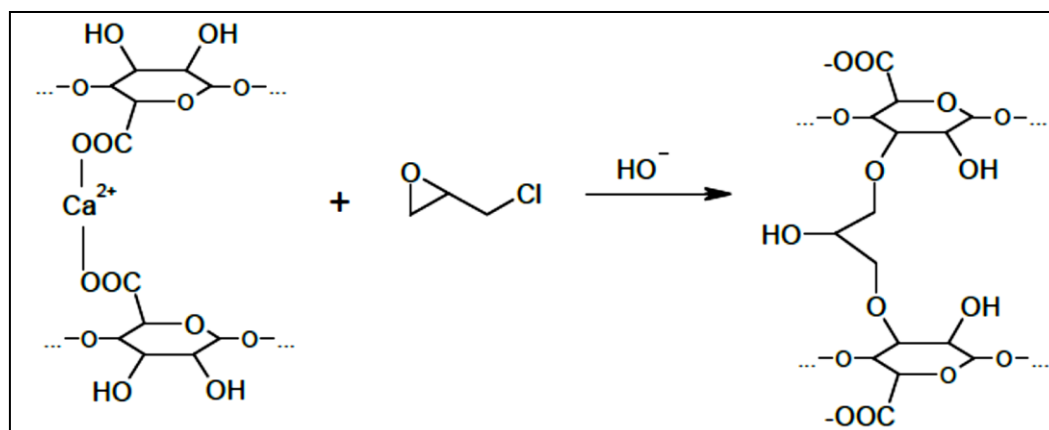
Dans un bêcher de 200 ml, on introduit une masse d'alginate et l'eau distillée. On agite jusqu'à la formation d'une solution visqueuse (pendant 1h et 30min), d'autre coté on prépare une solution du  $\text{CaCl}_2$ , On y ajoute les solutions d'alginate, continuant d'agiter pendant 10heures, jusqu'à ce que l'on obtienne un gel. On lave les hydrogels obtenus avec l'eau distillée (03fois à chaque fois pendant 30min) afin d'éliminer toutes traces de  $\text{CaCl}_2$  n'ayant pas réagi. Le gel est introduit dans une étuve à température  $45\text{C}^\circ$ .

#### I.4. Préparation des gels par réticulation avec $\text{Ca}^{2+}$ +épi (Gépi) :

Lorsque l'épichlorohydrine est utilisée en tant que réticulant, la formation du gel d'alginate est plus difficile qu'avec les ions calcium : on ne peut donc pas former directement des gels. Cette difficulté est généralement contournée en préparant dans un premier temps des gels par réticulation avec  $\text{Ca}^{2+}$ , puis en effectuant la réticulation par l'épichlorohydrine dans un deuxième temps, selon le protocole suivant :

Après, que nous avons préparé des gels (GCa) selon le protocole décrit précédemment, ces gels sont lavés dans trois bains successifs éthanol/eau (60%/40% v/v) de façon à échanger les solvants à l'intérieur des gels. Puis, Les gels sont placés dans une solution constituée d'épichlorohydrine dissoute dans un mélange éthanol/eau (60%/40% v/v) et Une solution de soude à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  est progressivement ajoutée ; le pH final est de l'ordre de 13,4.

Les gels sont laissés dans cette solution pendant 4 heures puis lavés dans trois bains successifs d'eau distillée, chaque lavage dure 2 heures. Les gels sont ensuite séchés dans une étuve à  $45^\circ\text{C}$ . La réaction de réticulation est rappelée sur la Figure I.10.



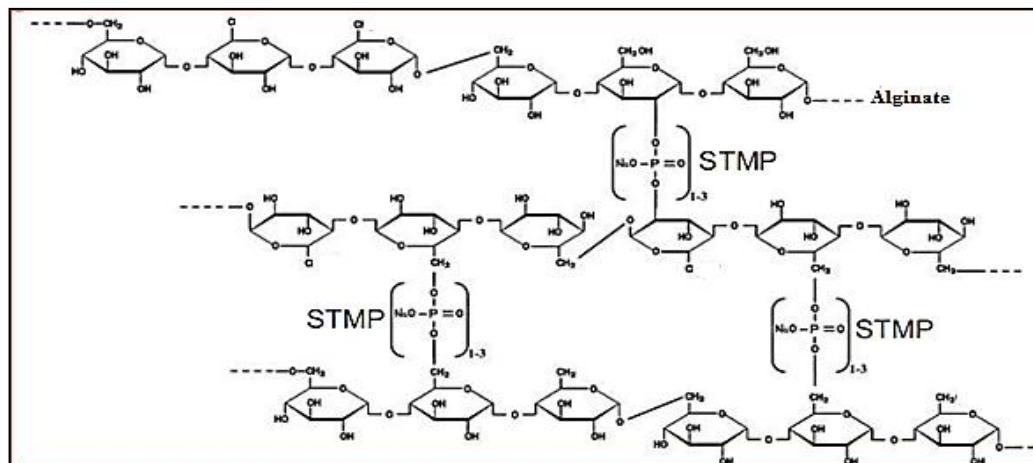
**Figure I.10** Réaction de réticulation de l'alginate par une molécule d'épichlorohydrine à partir d'alginate de calcium

#### I.5. Préparation des gels par réticulation avec $\text{Ca}^{2+}$ +épi+STMP (GSTMP) :

Une fois, les gels Gépi préparés, ils sont lavés dans trois bains successifs éthanol/eau (60%/40% v/v) et placés dans une solution constituée d'épichlorohydrine dissoute dans un mélange éthanol/eau (60%/40% v/v) et Une solution de soude à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  est progressivement ajoutée pour ajuster le pH à 13,4.

Les gels sont laissés dans cette solution pendant 24 heures puis lavés dans trois bains successifs d'eau distillée, chaque lavage dure 2 heures. Les gels sont ensuite séchés dans une étuve à 45°C.

La réaction de réticulation est représentée sur la Figure I.11.



**Figure I.11** Représentation schématique de réticulation par le STMP

Le tableau I.1 ci-dessous regroupe les principales caractéristiques des gels obtenus et les conditions de synthèse.

**Tableau I.1** Caractéristiques des principaux hydrogels synthétisés et les conditions de synthèse.

Echantillons	[Alginate] (g/L)	[NaOH] (mol.L <sup>-1</sup> )	[Ca <sup>2+</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[Epi] (mol.L <sup>-1</sup> )	[STMP] (mol.L <sup>-1</sup> )
GCa0*	20	0,20	0,01	0	0
GCa1	20	0,20	0.05	0	0
GCa2	20	0,20	0.1	0	0
GCa3	20	0,20	0.15	0	0
GCa4	30	0,20	0.15	0	0
GCa5	40	0,20	0.15	0	0
Gépi1	20	0,20	0.15	0.1	0
Gépi2	20	0,20	0.15	0.15	0
Gépi3	20	0,20	0.15	0.2	0
GSTMP1	20	0,20	0.15	0.2	0.1
GSTMP2	20	0,20	0.15	0.2	0.15
GSTMP3	20	0,20	0.15	0.2	0.2

\* : Gel non retenu



Figure I.12 Etapes de synthèse du gel d'alginate

## II .Caractérisation des produits :

### II.1. Caractérisation des gels par FTIR :

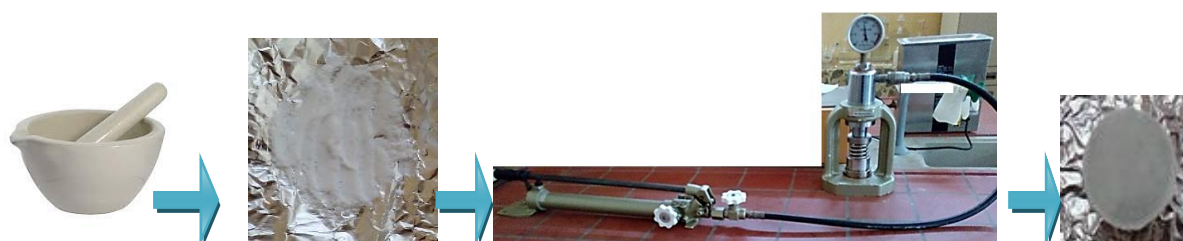


Figure I.13 Etapes de réalisation d'une pastille

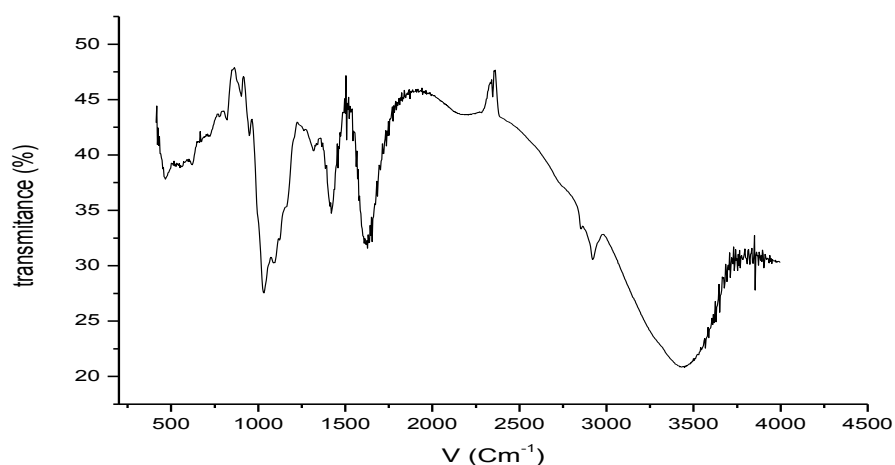


Figure I.14 Spectre IR d'alginate poudre

Le spectre de FTIR de l'alginate poudre (Figure I.14), montre des bandes d'absorption à 3300, 1580 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  qui sont assignés à vibrations OH, et asymétrique-symétrique -COO, respectivement, et de la bande à 1021  $\text{cm}^{-1}$  est assigné à C-O des groupes alcooliques.

L'analyse infrarouge de Gépi et de GSTMP ont été effectuées pour vérifier la mise en place des nouveaux groupes fonctionnels. En effet le spectre IR du Gépi (Figure I.15) a montré deux nouvelles bandes. Une bande vers 1083  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à -C-O-C et une bande à 1094  $\text{cm}^{-1}$  de O-C-C-. Tandis que le spectre du GSTMP (Figure I.16) a prouvé une bande centrée entre 1100 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à P=O, et une bande entre 900-1050  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à P-O.

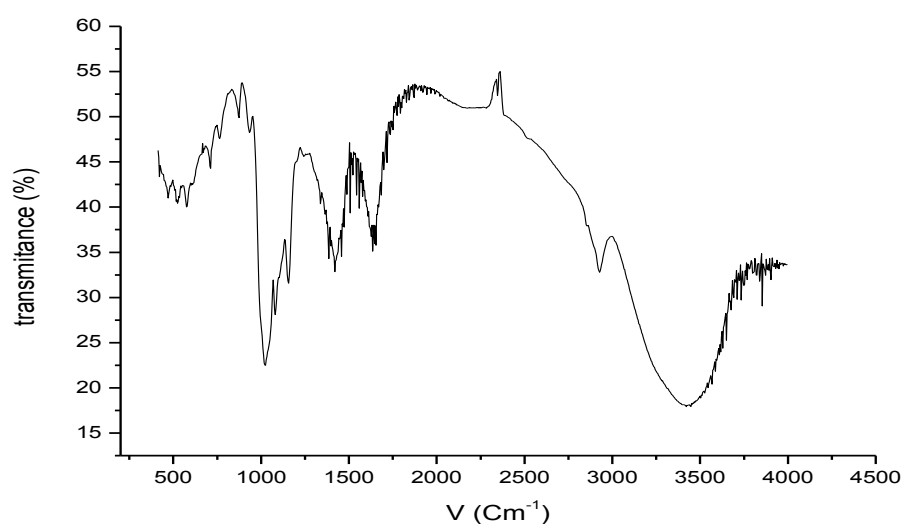


Figure I.15 Spectre IR de Gépi3

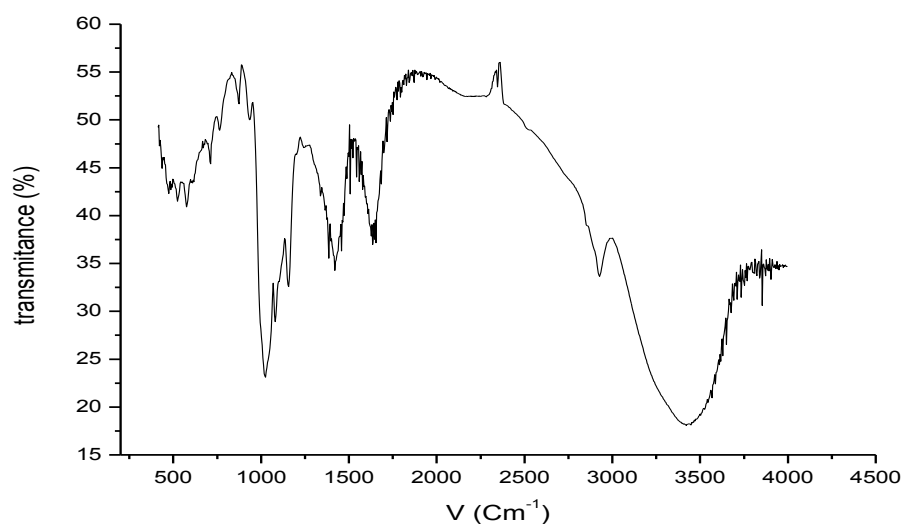
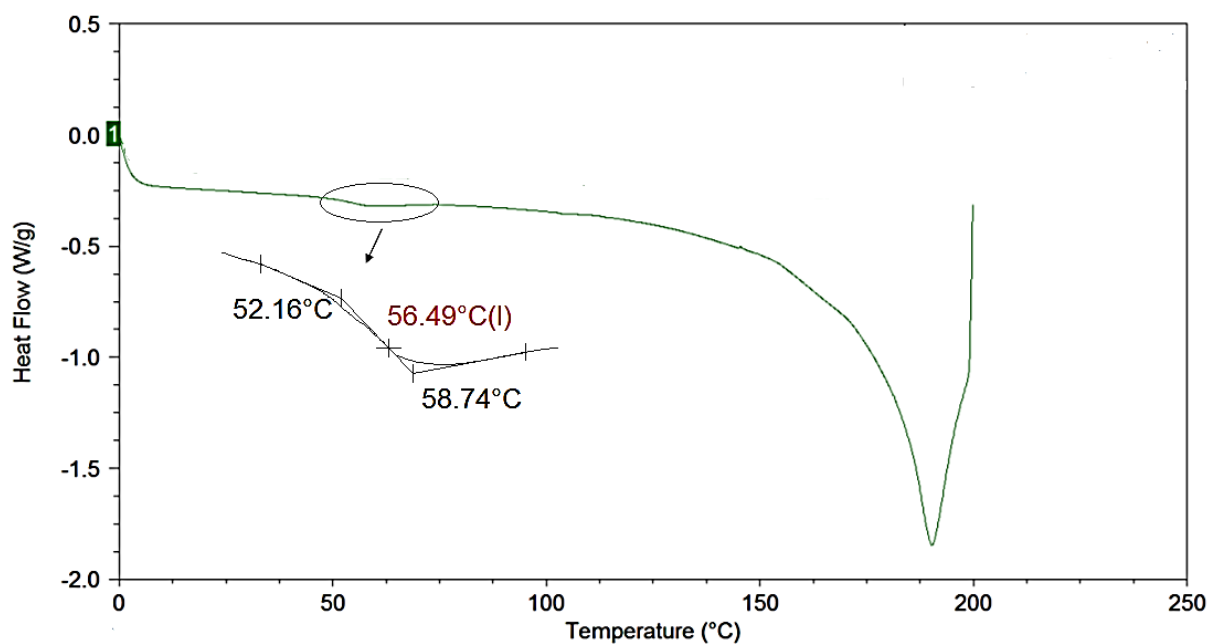


Figure I.16 Spectre IR de GSTMP3

## II.2. Propriétés thermiques des gels (DSC):

Afin de connaître le comportement en température des alginates (température de dégradation), les propriétés thermiques de l'alginate ont été déterminées par DSC (Differential Scanning Calorimetry). La poudre d'alginate est analysée entre 0 et 200°C (Figure I.17).



**Figure I.17** DSC de l'alginate en poudre.

Le thermogramme présente un large pic endothermique de dégradation irréversible aux alentours de 190°C. L'alginate en poudre présente une Tg vers 56,5°C (Figure I.17).

L'analyse des gels d'alginate préparés présentent des résultats différents (Figure I.18, I.19 et I.20).



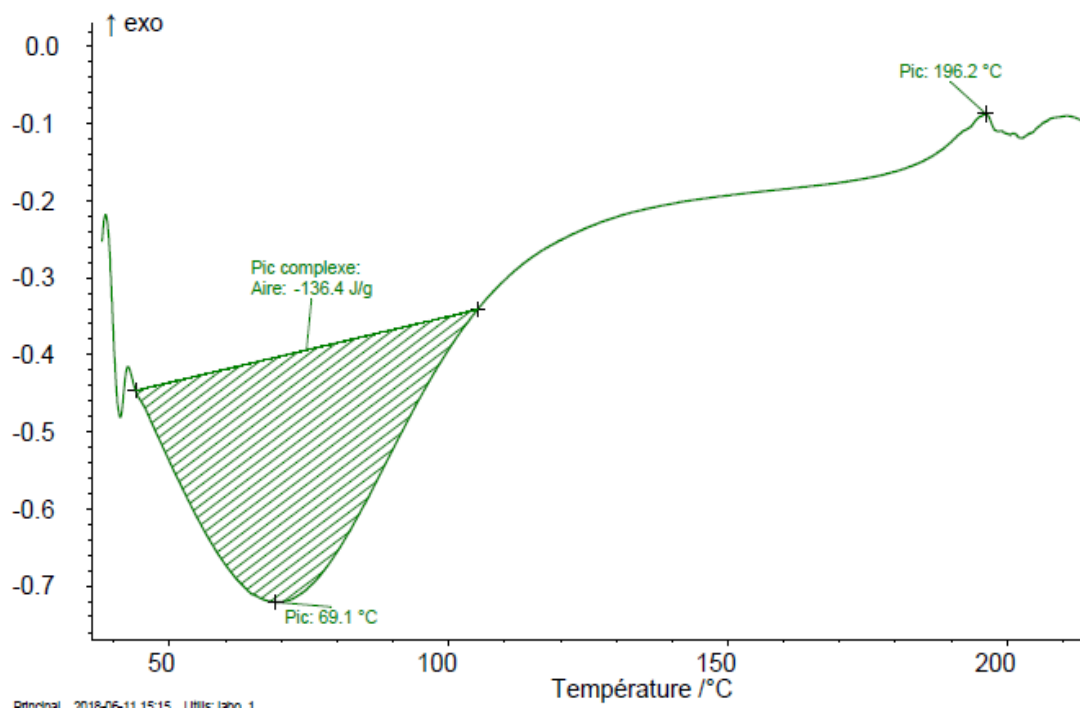


Figure I.18 DSC de GCa3

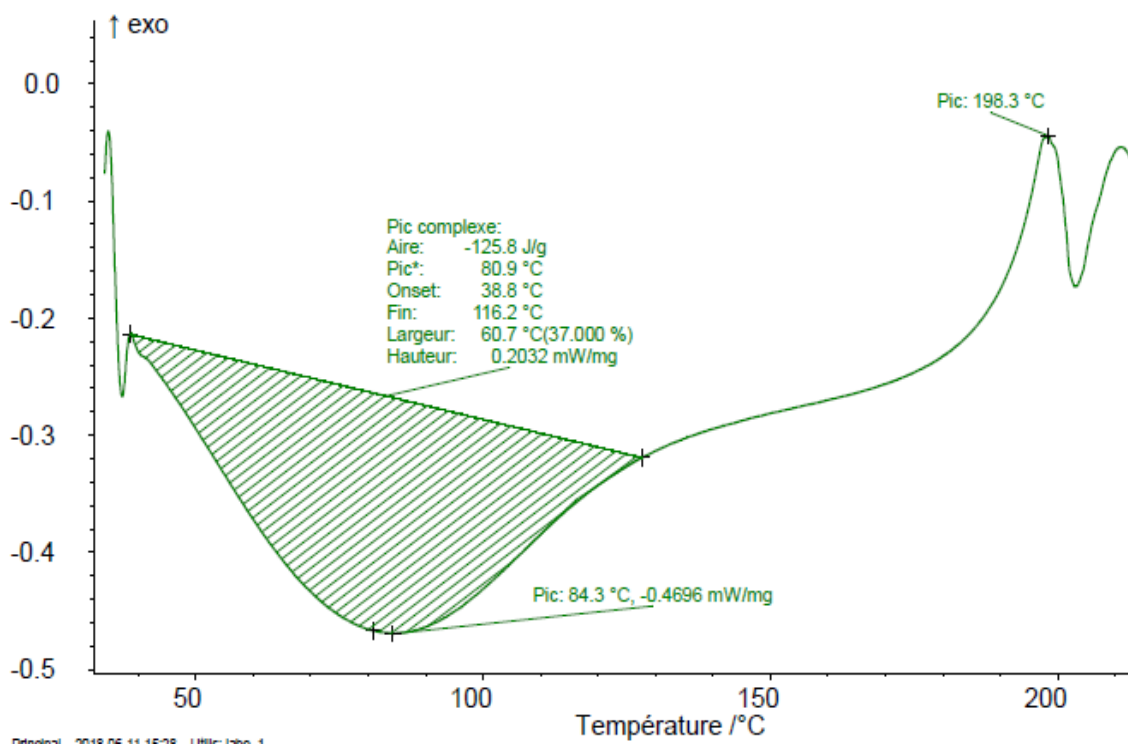


Figure I.19 DSC de Gépi3

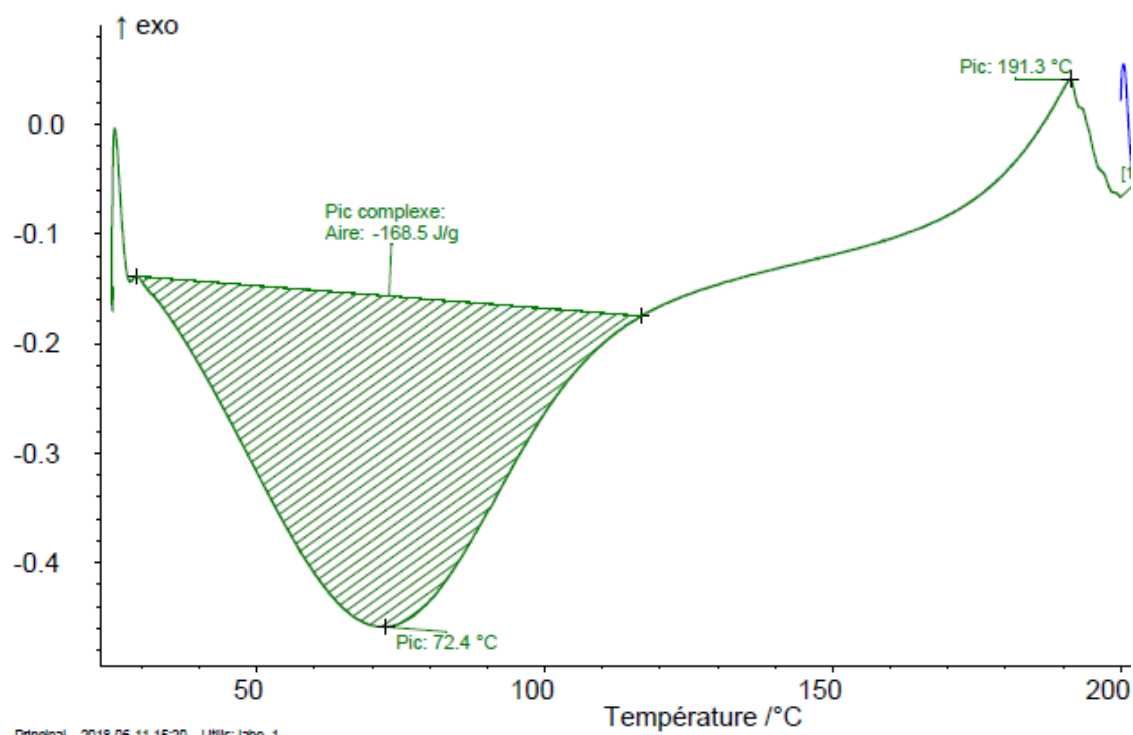


Figure I.20 DSC de GSTMP3.

Le pic caractéristique de la température de transition vitreuse de l'alginate n'apparaît plus sur les thermogrammes des figures (I.18, I.19 et I.20). Celui-ci est en effet noyé dans le large pic endothermique de fusion qui correspond à une transition conformationnelle des chaînes d'alginate après addition des agents réticulants à un sel d'alginate de sodium, les chaînes passant de l'état d'hélices flexibles à un état ordonné où deux chaînes sont associées.

Les transformations thermodynamiques de 1<sup>er</sup> ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation.

**Tableau I.2** les valeurs de  $T_f$  et  $\Delta H$  des gels trouvées par DSC :

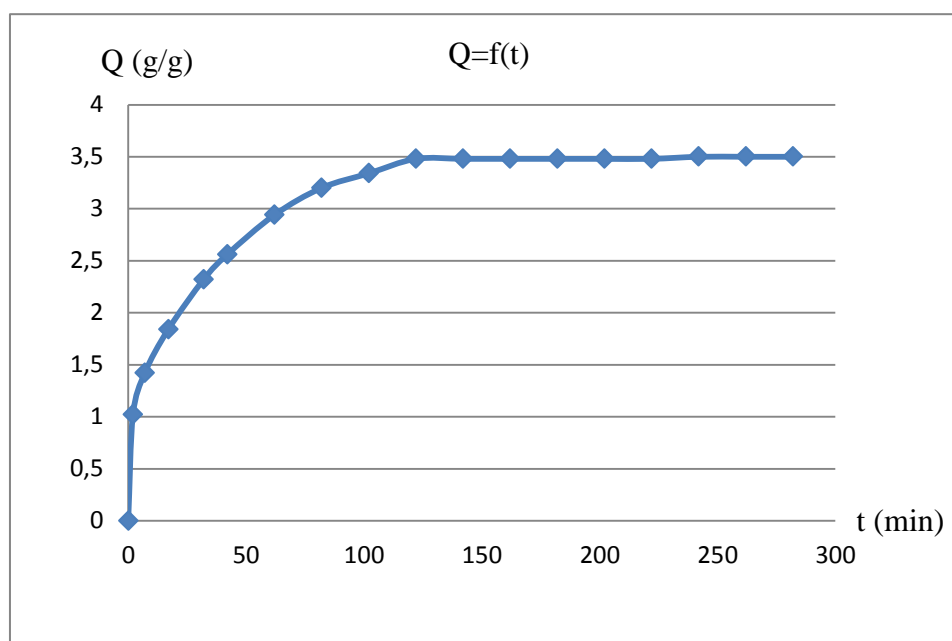
Enchantions	$T_f$ (°C)	$\Delta H$ (j/g)
GCa3	69.1	-136.21
Gépi3	84.3	-125.8
GSTMP3	72.4	-168.5

D'après les résultats de DSC, on remarque que la réticulation de l'alginate par l'épichlorhydrine fait augmenter la  $T_f$  et  $\Delta H$  par contre la réticulation par STMP rediminue ces deux paramètres.

### II.3. Taux de gonflement:

Les gels synthétisés ont été aussi caractérisés par le taux de gonflement. Dans cette partie, l'effet des paramètres structuraux a été examiné sur le gonflement des gels. Ainsi, nous avons étudié leur comportement vis-à-vis de stimuli extérieurs (variation de la salinité et du pH).

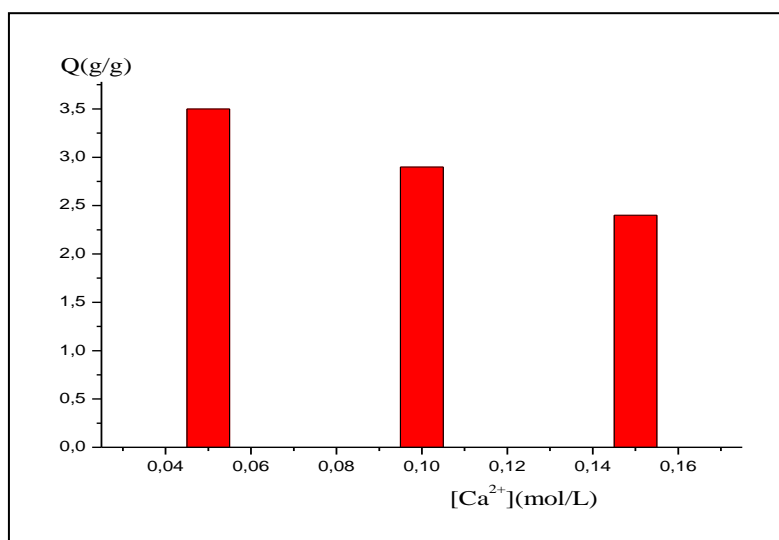
Le taux de gonflement des gels a été déterminé par gonflement dans de l'eau distillée (détermination de la masse du gel à l'état gonflé par gravimétrie) suivi d'une précipitation dans de l'acétone et d'un séchage dans une étuve à 45°C (détermination de la masse du gel à l'état sec). Une cinétique de gonflement a été réalisée sur un hydrogel (échantillon GCa) afin de déterminer un temps minimum de séjour dans l'eau distillée (Figure I.21).



**Figure I.21** Cinétique de gonflement de GCa.

Au bout de 120 minutes, le gel a atteint son taux de gonflement maximum. Toutefois pour les mesures de gonflement suivantes, nous avons décidé de majorer le temps de gonflement à 24 heures. Toutes ces précautions sont prises afin de s'assurer que le gel soit bien dans un état d'équilibre.

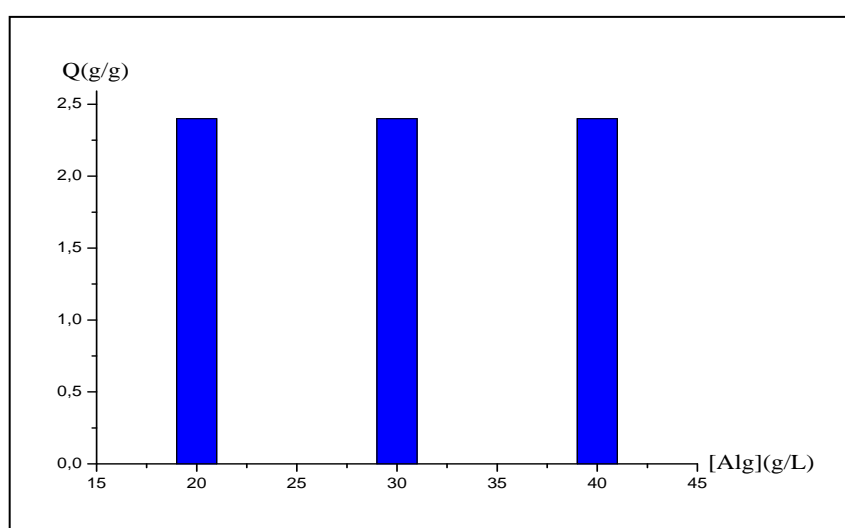
La figure ci-après présente l'influence de la concentration de  $Ca^{2+}$  sur le gonflement des gels (GCa).



**Figure I.22** Influence de la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  sur le gonflement des gels (GCa).

D'après la figure, les résultats obtenus sont conformes à la tendance attendue puisque logiquement le gonflement diminue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$ . La densité de réticulation augmente donc bien avec la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$ .

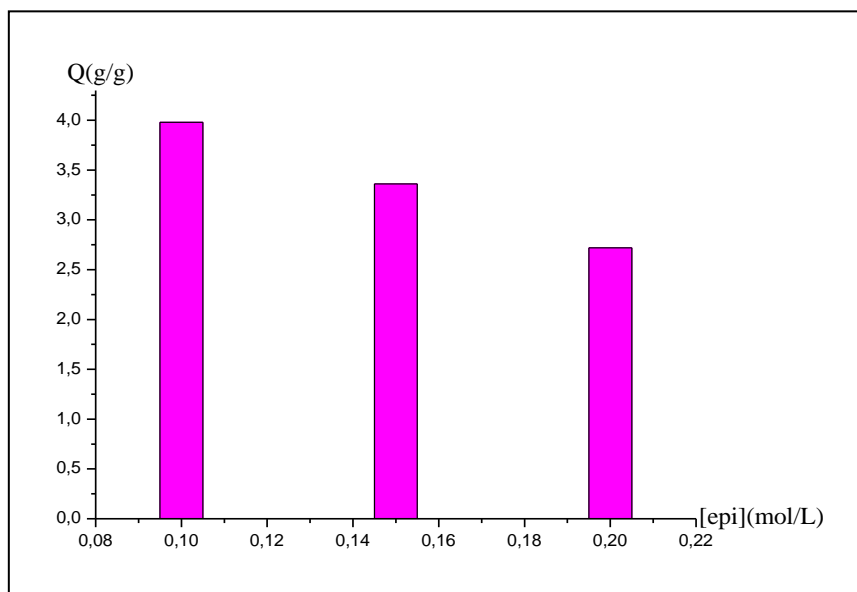
Par la suite, nous avons étudié l'influence de la concentration d'alginate sur le gonflement des gels GCa, les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :



**Figure I.23** Influence de la concentration d'alginate sur le gonflement des gels GCa

L'étude de l'influence de la concentration d'alginate sur le gonflement a montré que l'augmentation de taux d'alginate n'a aucune influence sur le gonflement de ces gels.

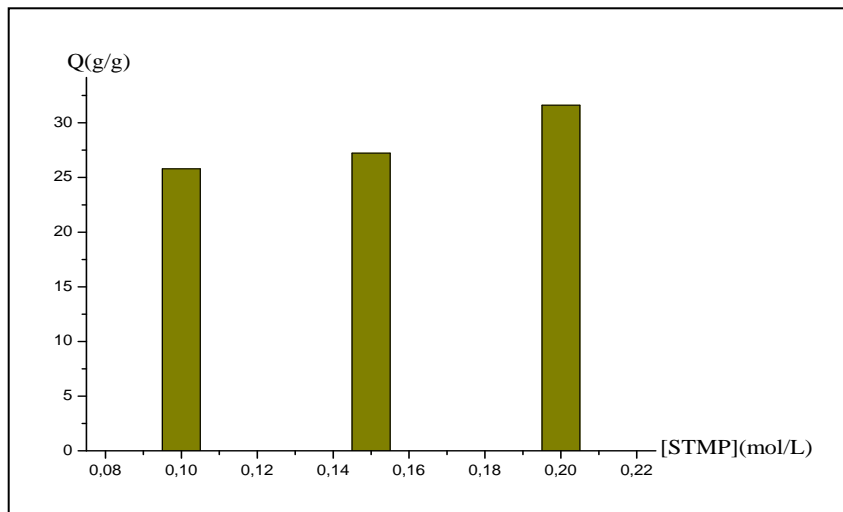
L'effet de la concentration de l'épi sur le gonflement des gels Gépi a été aussi investigué, les résultats obtenus sont présentés sur (Figure I.24) :



**Figure I.24** Effet de la concentration de l'épi sur le gonflement des gels Gépi.

Ces résultats indiquent que l'augmentation de la concentration d'agent réticulant épi entraîne une diminution du taux de gonflement, ceci peut être expliqué par l'ajout de deuxième agent réticulant.

La figure ci-après indique l'influence la concentration de STMP sur le gonflement des gels GSTMP.



**Figure I.25** Influence de la concentration de STMP sur le gonflement des gels GSTMP.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration du STMP entraîne une augmentation de taux de gonflement. En effet, l'augmentation de la concentration du STMP entraîne une augmentation des charges à l'intérieure de gels ( $\text{POO}^-$ ) ce qui entraîne une répulsion électrostatique dans réseau qui fait augmenter le taux de gonflement.

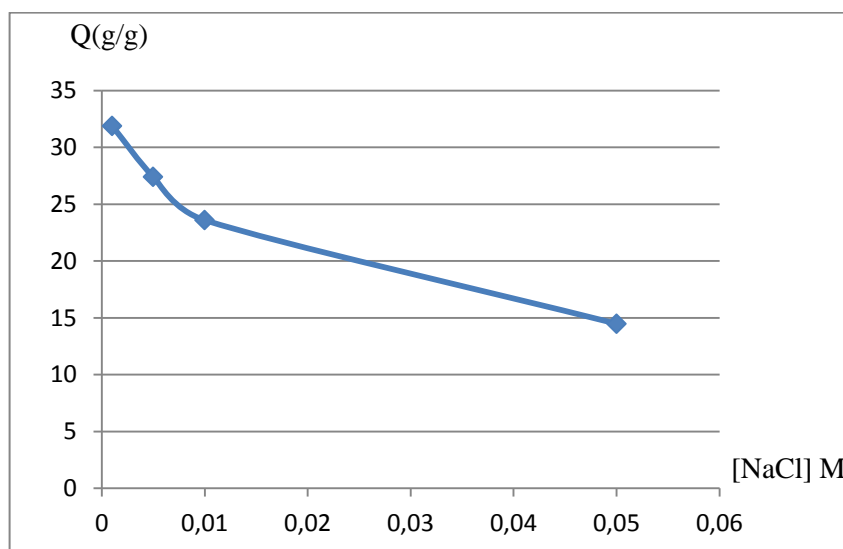
Dans la suite, nous avons étudié le comportement des hydrogels de GSTMP en fonction de l'environnement.

### II.3.1. Effet de la force ionique du liquide gonflant :

Il est connu que les eaux résiduaires de textile contiennent, à des concentrations variables, des ions organiques et inorganiques, principalement des cations et des anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates, les carbonates et les hydrogénocarbonates, etc. [23, 24]

Quatre solutions de concentration en NaCl (de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> à  $5.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) ont été préparées. Les hydrogels sont immergés pendant 24 heures dans la solution.

La figure ci-après représente le taux de gonflement de GSTMP en fonction de la concentration en sel de sodium de la solution, à pH = 6,07 et température ambiante.



**Figure I.26** Taux de gonflement de GSTMP3 en fonction de la concentration en sel de sodium.

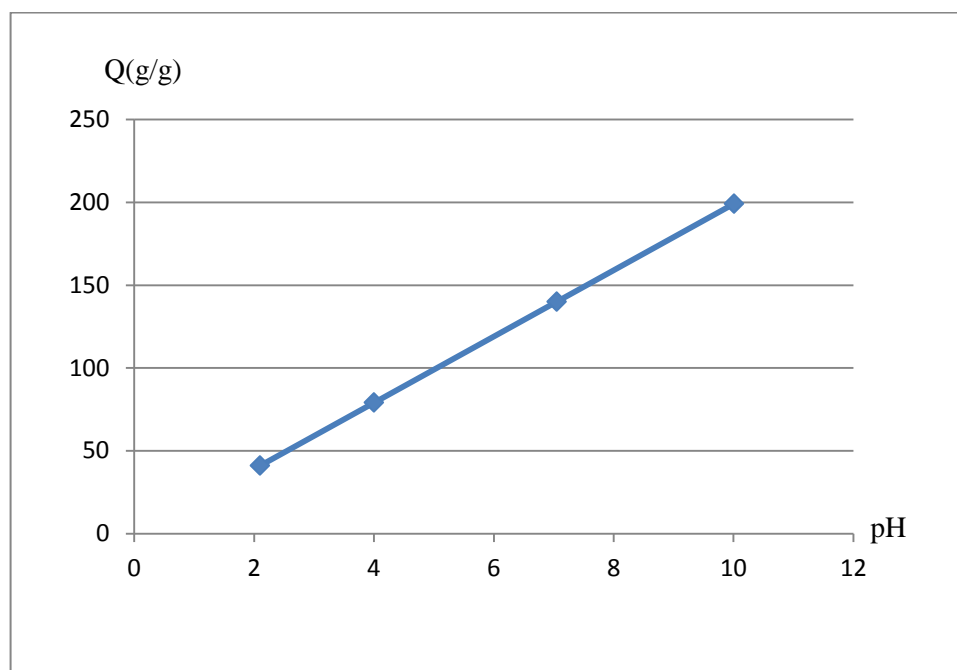
Il apparaît clair d'après ces résultats que le taux de gonflement chute lorsque la force ionique augmente. Ce phénomène peut s'expliquer d'une part par l'insertion des ions Na<sup>+</sup> entre les chaînes polymériques provoquant de ce fait un effet d'écran sur les groupes carboxylates et les groupes phosphates ce qui réduit l'intensité des répulsions électrostatiques entre les charges négatives (-COO<sup>-</sup>, POO<sup>-</sup>) et d'autre part, par la différence de concentration entre le milieu interne du polymère et le milieu externe contenant l'eau chargée au sel qui empêche l'eau de pénétrer dans le réseau macromoléculaire : le polymère absorbe moins l'eau chargée de sels qu'il n'absorbe l'eau pure (effet d'osmose).

### II.3.2. Effet du pH sur le gonflement :

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption [25, 26]

Plusieurs solutions tampons de pH compris entre 2 et 10 ont été préparées. A nouveau, les gels ont été immergés pendant 24 heures dans une solution et pesés.

La Figure I.27 représente l'évolution du taux de gonflement de GSTMP en fonction du pH.



**Figure I.27** Evolution du taux de gonflement de GSTMP3 en fonction du pH.

L'augmentation des valeurs du pH favorise l'ionisation des groupements acides et par conséquent les répulsions électrostatiques entre sites chargés. Ce qui facilite la pénétration de l'eau dans le gel et augmente son taux de gonflement.

#### Conclusion :

La réaction de réticulation est très complexe, de nombreux paramètres ont une influence sur la structure des gels obtenus. Nous avons montré la faisabilité de gels à base de d'alginate réticulés par  $\text{Ca}^{2+}$ , épi et STMP. Le comportement adaptatif de tels systèmes vis-à-vis de stimuli extérieurs tels que la force ionique, le pH ou les paramètres structuraux semble particulièrement intéressant.

**Références bibliographiques :**

- [1] K. I. Draget, O. Gaserod, I. Aune, P. O. Andersen, B. Storbakken, B. T. Stokke et O. Smidsrod (2001). *Food Hydrocolloids* **15**(4-6): 485-490.
- [2] B. T. Stokke, K. I. Draget, O. Smidsrod, Y. Yuguchi, H. Urakawa et K. Kajiwara (2000). *Macromolecules* **33**(5): 1853-1863.
- [3] I. Braccini, R. P. Grasso et S. Perez (1999). *Carbohydrate Research* **317**(1-4): 119-130.
- [4] L. Peric, C. S. Pereira, S. Perez et P. H. Hunenberger (2008). *Molecular Simulation* **34**(4): 421-446.
- [5] S. T. Moe, G. Skjaak-Braek, A. Elgsaeter et O. Smidsrod (1993). *Macromolecules* **26**(14): 3589-3597.
- [6] B. Thu, P. Bruheim, T. Espevik, O. Smidsrod, P. Soon-Shionget G. Skjak-Braek (1996). *Biomaterials* **17**(11): 1069-1079.
- [7] S. Roger, D. Talbot et A. Bee (2006). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305**(1): 221-227.
- [8] G. S.-B. O. S. H. I. Størker Moe (1994). *Journal of Applied Polymer Science* **51**(10): 1771-1775.
- [9] Woo K.; Seib P.A. "Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate" *Carbohydr. Polym.* 1997, 33, 263-271.
- [10] Muhammad K.; Hussin F.; Man Y.C.; Ghazali H.M.; Kennedy J.F. "Effect of pH on phosphorylation of sago starch" *Carbohydr. Polym.* 2000, 42, 85-90.
- [11] Le Bail P.; Morin F.; Marchessault R.H. "Characterization of a crosslinking amylose starch exipient" *Bio. Macromol.* 1999, 26, 193-200.
- [12] Rubens R.W. "Process for preparing cross-linked starches using STMP" US PATENT 1980, 4,219,646.
- [13] Lenaerts V.; Chouinard F.; Mateescu M.A.; Ispas-Szabo P. "Cross-linked high amylose starch having functional groups as matrix for the slow release of pharmaceutical agents" US PATENT 2002, 6,419,957.
- [14] Gliko-Kabir I.; Yagen B.; Penhasi A.; Rubinstein A. "Phosphated crosslinked guar for colon-specific drug delivery" *J. Controlled Release* 2000, 63, 121-127.
- [15] Gliko-Kabir I.; Penhasi A.; Rubinstein A. "Characterization of crosslinked guar by thermal analysis" *Carbohydr. Res.* 1999, 316, 6-13.
- [16] Lack S., Dulong V., Picton L., Le Cerf D. and Condamine E. "High-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy studies of polysaccharides crosslinked by sodium



trimetaphosphate: a proposal for the reaction mechanism" Carbohydrate Research,2007,342 943–953

[17]-F.Roussac et A.Roussac, Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes Edition Masson, 8, 253, 1981.

[18]-Norman. Alligner, Chimie organique, 668-987 ,1992

[19] A.Lecloux, Catalysis science and technology, Edition Springer-Verlag, Berlin, 235, 1981.

[20] N.B. Colthup, L.H. Daly et S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3e éd. New York,AcademicPress, 147-230,1990.

[21] S.H.Maron, et C. F. Prutton, Principles of PhysicalChemistry, 4ème edition, The MacMillanCompany, New York, 65-98, 1965.

[22] L. Elegend, J. Rouquerol, Application des microcalorimètres aux mesures thermiques, Techniques de l'ingénieur, 1996.

[23] Cavet, R., Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole, (2003).

[24] El Krati, M., Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Université ChouaïbDoukkali, El Jadida, Maroc(2000).

[25] Zhanga W., Yana H., Li H., Jianga Z., Donga L., Kana X., Yanga H., Li A., Cheng R., *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1120.

[26] Pavan F. A., Mazzocato A. C., Gushikem Y., *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3162.

## **Chapitre II**

# **Elimination du bleu de méthylène**

**Introduction :**

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux issues de ces industries [1]. Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées comme L'adsorption [2], qui reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation. Certainement le coût est un paramètre important pour l'application de ce procédé.

La connaissance de la cinétique de sorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un sorbant au cours d'une opération industrielle et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un sorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Aussi, l'étude des équilibres de sorption permet d'apprécier les capacités des gels à sorber le bleu de méthylène, paramètres indispensables pour la conception et la valorisation d'un sorbeur.

Cette partie du mémoire est consacrée à l'étude et la modélisation des cinétiques et des équilibres isothermes de l'adsorption du BM par les gels utilisés. En effet, les effets des conditions opératoires telles que le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la concentration des agents réticulant sur la cinétique de sorption du bleu de méthylène sont examinés. L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de sorption permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse et de capacités de sorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption du bleu de méthylène par le matériau biosorbant.

**I. Cinétique d'adsorption :**

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [3].

**I.1. Méthodes d'analyse :**

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en régime statique à différentes conditions expérimentales. Les essais de cinétique ont été réalisés en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 100 mL de solution pure du colorant bleu

de méthylène a une concentration donnée selon le cas, sous une agitation constante de 500 rpm, à 25 °C.

Les échantillons prélevés sont filtrés sur membrane à porosité de 0.45µm. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible type (JENWAY 7305). La longueur d'onde de maximum d'absorption du BM est 664 nm. La quantité adsorbée est calculée en utilisant la formule suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Équation II.1}$$

Avec, **q** : la capacité d'adsorption (mg/g),

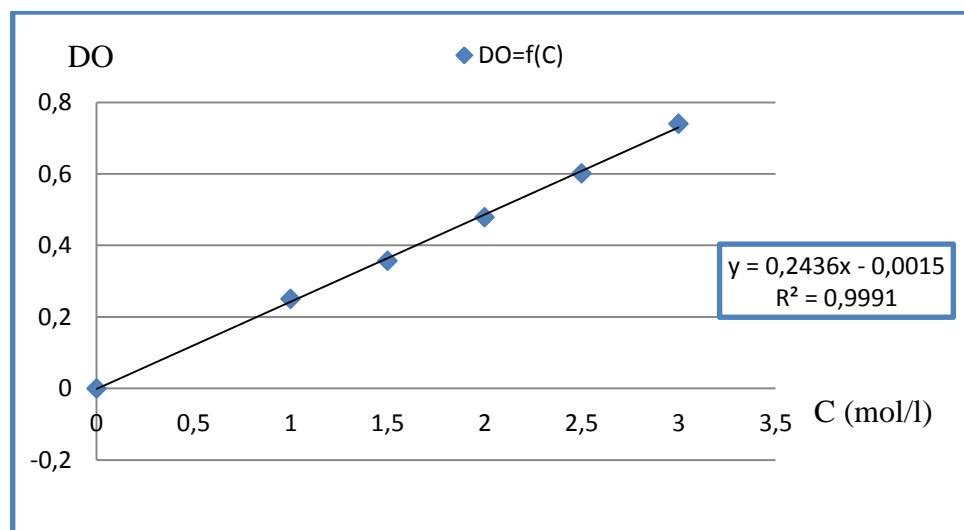
**C<sub>0</sub>** : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L),

**C<sub>e</sub>** : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L),

**V** : le volume de la solution (L)

**m** : la masse de l'adsorbant (g).

La concentration en colorant résiduel dans le mélange de réaction a été calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage représenté dans la figure suivante :

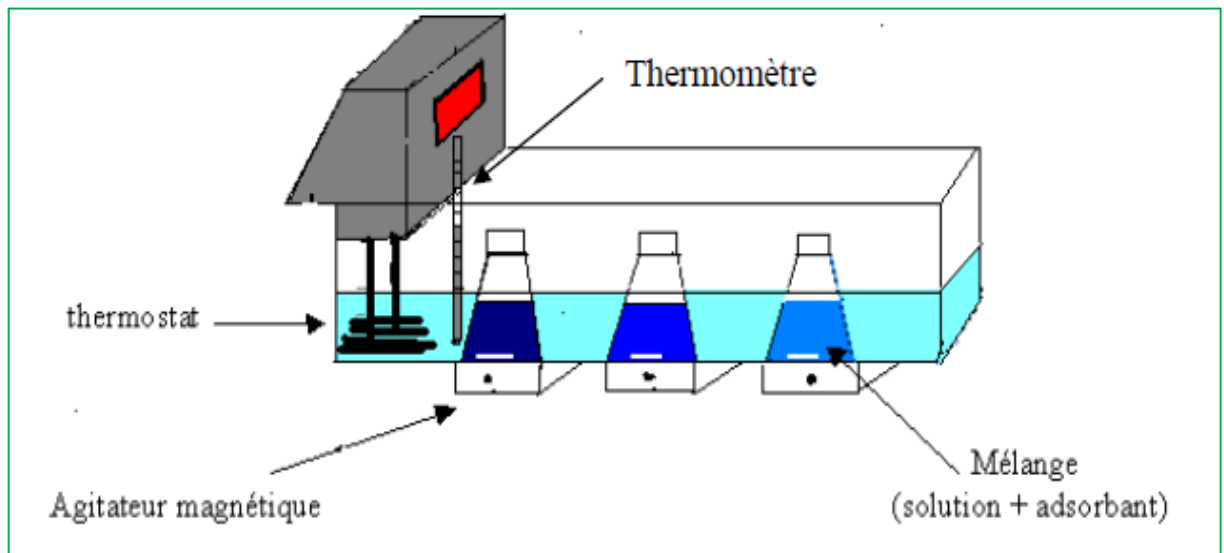


**Figure II.1** Courbe d'étalonnage de BM aux maximums d'absorption (pH=6.7)

### I.2. Dispositif Expérimental :

L'étude de l'adsorption du BM sur les gels, ainsi que l'influence des différents paramètres a été réalisée en régime statique en utilisant le dispositif montré sur la figure II.2. Ce montage comprend un bain thermostaté dans lequel on plonge des erlens

contenant les mélanges réactionnels (solution colorée et l'adsorbant). L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Des prélèvements à intervalles de temps sont effectués pour déterminer la concentration résiduelle en colorant. Ce système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbât, en évitant toute décantation de l'adsorbant. La température est maintenue constante grâce à un thermostat.



**Figure II.2** Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

## II. Etude de l'élimination du bleu du méthylène par les gels d'alginate:

### II.1. Etude de l'établissement de l'équilibre :

L'étude de l'adsorption du bleu de méthyle sur le gel, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat.

Ainsi la détermination du temps d'équilibre, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches.

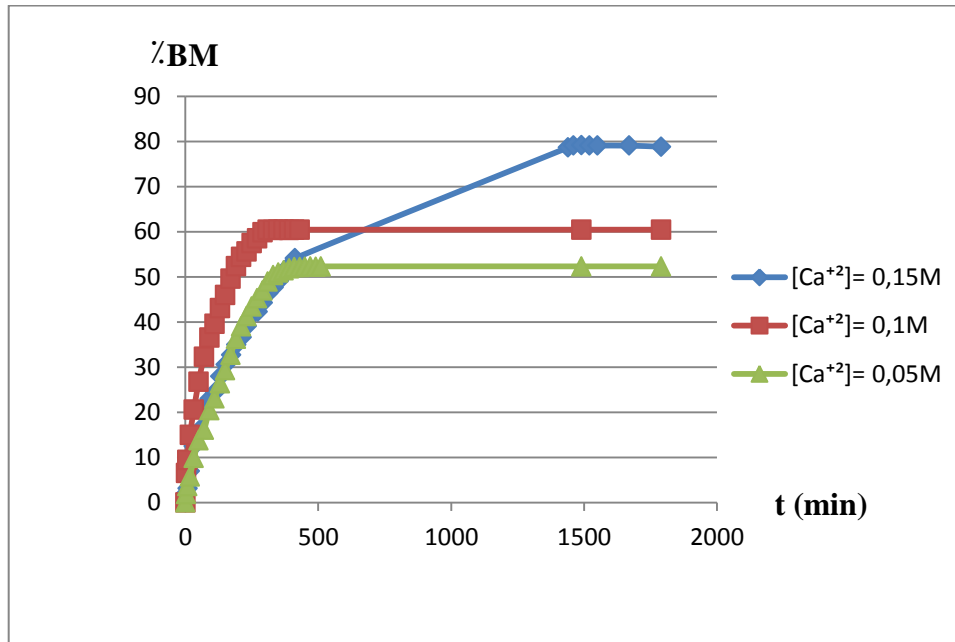
Pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption du BM sur l'hydrogel, nous avons suivi, au cours du temps et à une température de 25°C, la variation du pourcentage d'élimination du BM. Une quantité de 0,05 g du gel a été mise en contact avec 100 mL d'une solution du BM à une concentration initiale de 200 mg/L. Le mélange est mis sous agitation dans un bain thermostaté. Le pourcentage du BM éliminé par adsorption est calculé à partir de

l'équation suivante (II-2)

$$\%BM_{\text{éliminé}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Équation II.2}$$

Avec  $C_0$  et  $C_e$  sont les concentrations du BM avant et après équilibre, respectivement.

La courbe représentant la variation du pourcentage d'élimination du BM en fonction du temps est représentée dans la figure II.3.



**Figure II.3** Variation du pourcentage du BM éliminé en fonction du temps.

La variation du pourcentage de l'élimination du BM en fonction du temps montre que l'équilibre d'adsorption sur le gel est atteint au bout de 25h et que le taux d'élimination est presque de 100 %. Dans la suite de notre étude, nous travaillerons avec un temps de 34h.

## II.2. Paramètres affectant l'adsorption :

L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme la concentration initiale du BM et la concentration de l'agent réticulant utilisé lors de modification chimique d'alginate.

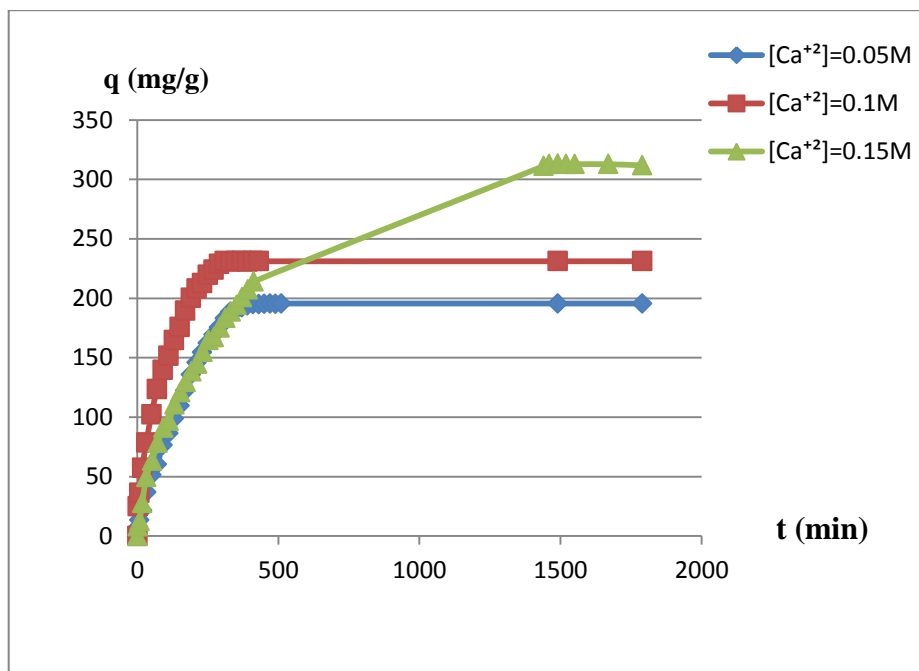
La capacité d'adsorption est la quantité de polluant que le matériau peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmole) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec.

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption. Grace aux essais effectués à température constante, le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de

modèles mathématiques [4].

### II.2.1. Évaluation de la capacité d'adsorption du BM en fonction de la concentration de Ca :

L'effet de la concentration de Ca sur la sorption du bleu de méthylène par les gels GCa a été étudié en variant le taux du Ca de 0,01 à 0,15 M. Le volume de la solution et la concentration initiale sont de 100 ml et 200 mg/L respectivement. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

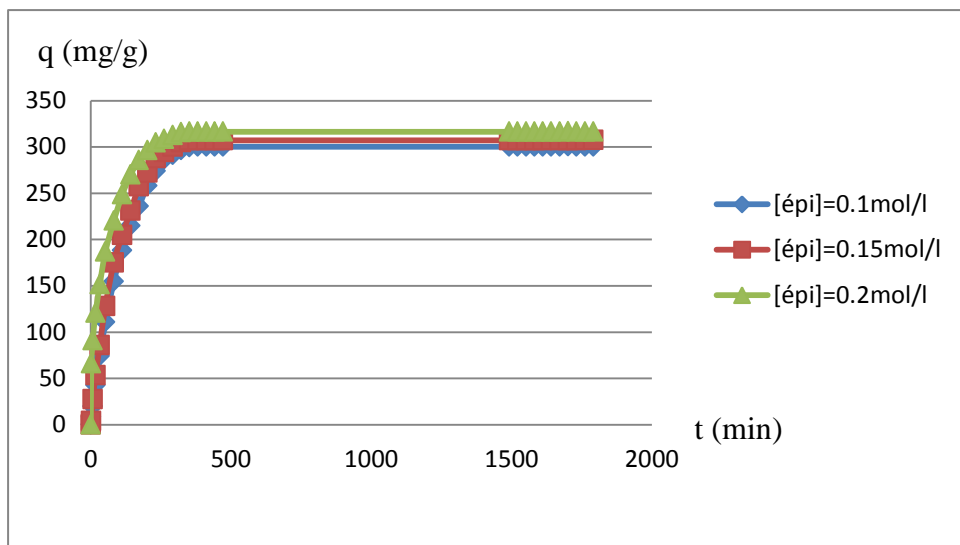


**Figure II.4** Effet de la concentration de Ca sur la sorption du bleu de méthylène par les gels GCa

Contre toute attente, l'augmentation de la concentration de Ca entraîne une augmentation de capacité d'adsorption de BM sur les gels GCa, ceci peut être expliqué par l'élévation du taux de Ca qui fait augmenter le nombre de nœud de réticulation et donc la formation du gel.

### II.2.2. Effet de la concentration de l'épi sur la capacité d'adsorption du BM:

L'étude de l'effet de la concentration de l'épi sur le rendement d'élimination du BM par les gels Gépi a été réalisée à différentes concentrations de l'épi : 0,1 ; 0,15 ; et 0,20 mol/L dans 100 ml d'une solution du BM à 200 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.5.

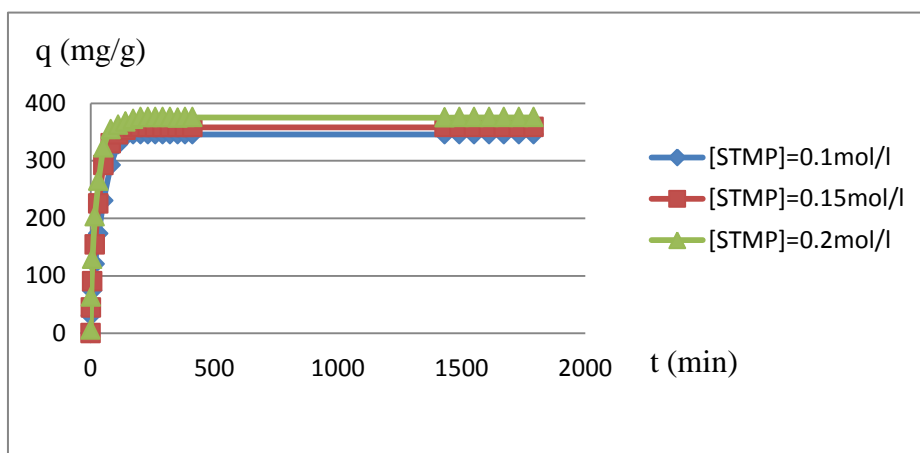


**Figure II.5** Effet de la concentration de l'épi sur le rendement d'élimination du BM par les gels Gépi

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus ont montré une légère augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration de l'épi. En effet l'élévation du taux de l'épi fait améliorer la porosité de gel ce qui entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption.

### II.2.3. Influence de la concentration du STMP sur la capacité d'adsorption du BM:

L'effet de la concentration de STMP sur la sorption du bleu de méthylène par les gels GSTMP a été étudié en variant la concentration de STMP : 0,1 ; 0,15 et 0,2 mol/L. Le volume de la solution et la concentration initiale du BM sont de 100 mL et 200 mg/L respectivement. La Figure II-6 montre l'effet de la concentration de STMP sur la cinétique de sorption du colorant.



**Figure II.6** Effet de la concentration de STMP sur la sorption du bleu de méthylène par les gels GSTMP

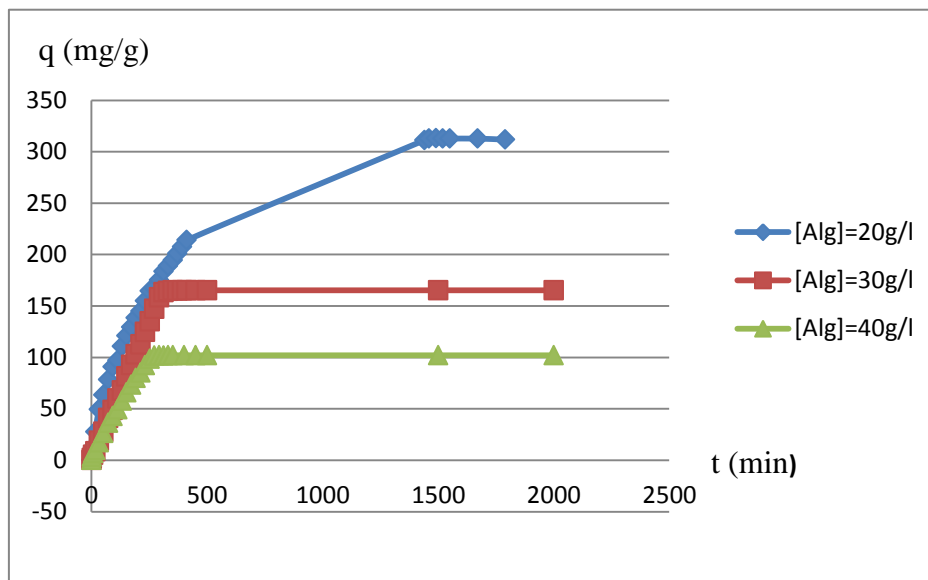


D'après les résultats obtenus, on remarque que lorsque le taux de STMP passe de 0,1 à 0,2 mol/L, la capacité d'adsorption croît de 345 jusqu'à 375 mg/g. une augmentation du taux de STMP augmente la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. En effet, la réticulation de l'alginate par le STMP fait augmenter le nombre de charges négatives à l'intérieur de réseau. Ces résultats valorise la modification chimique d'alginate effectuée dans ce travail.

#### -Impact de la concentration d'alginate sur la capacité d'adsorption :

Trois gels ont été retenus pour étudier l'effet de la concentration d'alginate sur la capacité d'adsorption, ces hydrogels ont été préparés avec une modification de taux d'alginate : 20, 30 et 40 g/L. pour cette étude nous avons fixé la concentration de BM à 200 mg/L.

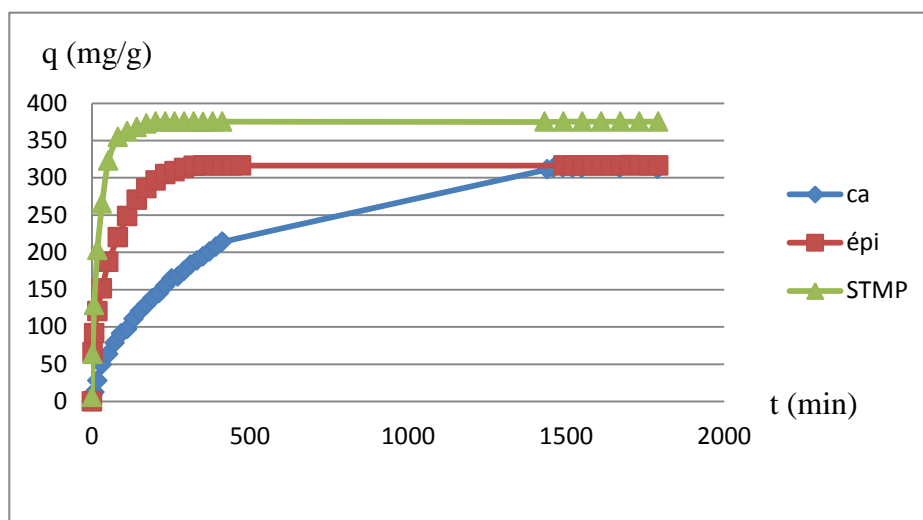
Les courbes suivantes montrent les résultats obtenus.



**Figure II.7** Effet de la concentration d'alginate sur la capacité d'adsorption

Cette figure révèle que : la diminution de la concentration d'alginate entraîne une augmentation de la capacité de sorption. Lorsque la concentration d'alginate passe de 20 à 40 g/L, la capacité de sorption diminue de 210 à 102 mg/g respectivement. Ceci peut être attribué à la diminution du nombre de sites actifs à la surface du matériau utilisé.

A la fin de cette étude et dans le but de valoriser la modification de l'alginate effectuée lors de ce travail, nous avons comparé les capacités d'adsorption de trois gels préparés. La figure suivante indique les résultats de cette étude.

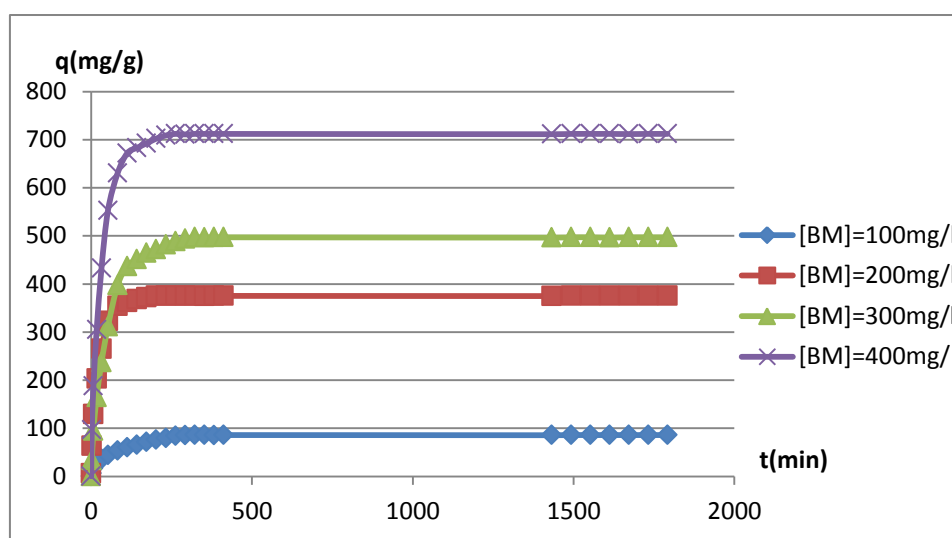


**Figure II.8** Comparaison entre les capacités d'adsorption de trois gels préparés

La réticulation de l'alginate par STMP fait améliorer la capacité d'adsorption. En effet celle-ci est augmentée de 300 à 370 mg/g par la réticulation avec STMP qui fait augmenter la porosité de la surface du gel.

#### -Influence de la concentration initiale de BM :

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption du bleu de méthylène par le gel a été étudié en variant la concentration initiale de 100 à 400 mg/L en présence de 0,05 g de biosorbant dans 100 mL de solution. Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du colorant qu'elle contient à une vitesse de 500 rpm et une température de 25 °C. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la concentration du colorant restant en solution. L'influence de la concentration initiale sur la sorption du BM par le gel est présentée sur les Figure II.9.



**Figure II.9** Effet de la concentration initiale sur la quantité d'adsorption du bleu de méthylène par le GSTMP3.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'une augmentation de la concentration de 100 à 400 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 100 à 700 mg/g. En effet l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant utilisé. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du bleu de méthylène dans la solution est faible, il s'adsorbe uniquement en surface pour former une monocouche pendant un temps très court et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules de l'adsorbant que par conséquent la rétention devient plus importante.

### II.3. Modélisation des résultats de l'adsorption:

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de Lagergren (modèle de pseudo-premier ordre), le modèle cinétique de pseudo-second ordre [3].

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur le gel pour le pseudo-premier et second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesse pour les deux modèles à partir des droites obtenues. Les figures 10 et 14 représentent les courbes obtenues lors de l'application du pseudo-premier et pseudo-second ordre respectivement, tandis que le tableau II.1 regroupe les constantes de la vitesse, les capacités d'adsorption et les coefficients de corrélation des deux ordres.

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre :** est donné par l'expression de Lagergren .

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equation II.3}$$

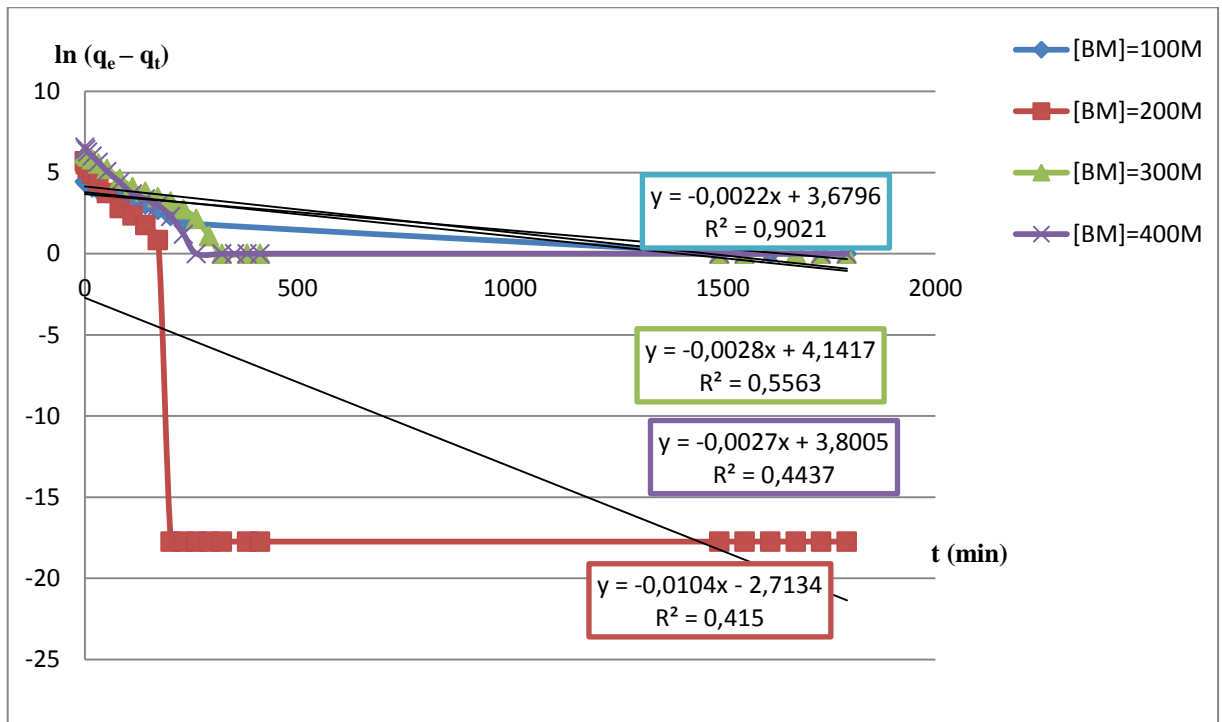


Figure II.10 Linéarisation de la cinétique de rétention du BM du premier ordre

**- Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre :**

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [5] est donné par l'expression suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Equation II.4

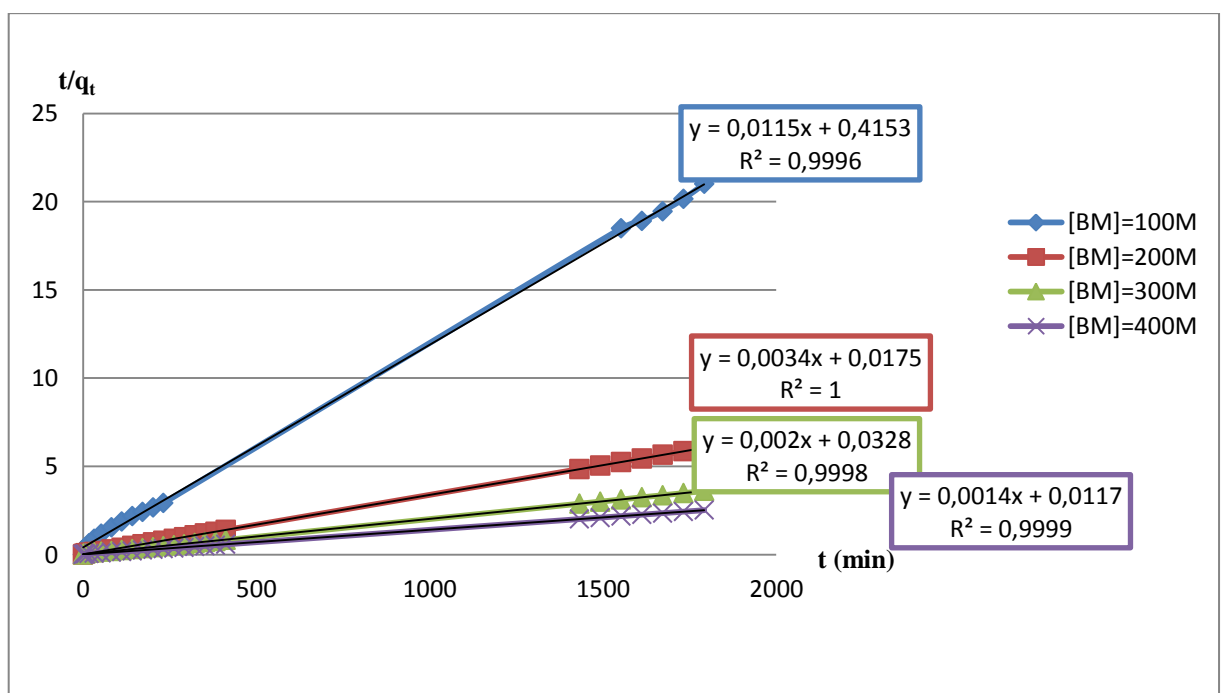


Figure II.11 Linéarisation de la cinétique de rétention du BM du deuxième ordre.

**Tableau II.1** Valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de corrélation de pseudo-premier et pseudo-second ordre.

		100mg/l	200mg/l	300mg/l	400mg/l
<b>ORDREN°1</b>	<b>R</b>	0.9021	0.415	0.5563	0.4437
	<b>K<sub>1</sub> (g/mg min)</b>	0.0022	0.0104	0.0028	0.0027
	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)(théorique)</b>	85,92	295,63	497,11	712,09
	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)(exp.)</b>	39.63	0.0663	62.9	44.724
<b>ORDREN°2</b>	<b>R</b>	0.9996	1	0.9998	0.9999
	<b>K<sub>2</sub> (g/mg min)</b>	0.00032	0.00066	0.000122	0.000168
	<b>q<sub>e</sub> (mg/g) (exp).</b>	86.9565	294.117	500	714.286

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant par le gel puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ( $R^2 = 0,99$ ). De même, et d'après les valeurs de  $q_e$  citées dans le tableau II.1, nous remarquons que ces valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proche de celles déterminées expérimentalement.

#### II.4 Etude des isothermes d'adsorption :

L'étude des isothermes d'adsorption, nous permet de mieux comprendre la façon dont les molécules de BM adsorbées interagissent avec l'adsorbant, lorsque le processus d'adsorption se rapproche à un état d'équilibre. Les isothermes d'adsorption assurent de nombreuses données physico-chimiques fondamentales pour estimer l'applicabilité du processus d'adsorption, exprimer les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant et peuvent également être utilisé pour trouver la capacité maximale d'adsorption d'une masse [6].

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

##### -Modèle de Langmuir :

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant [7]

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

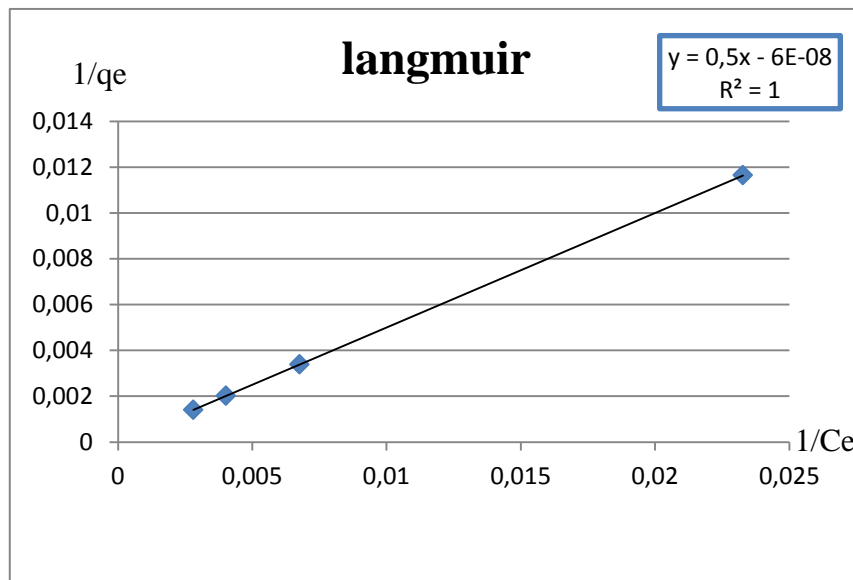
Avec  $C_e$  (mg/L) est la concentration à l'équilibre,  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_m$  (mg/g) est la quantité maximale adsorbée et  $K_L$  (L/mg) est la constante de Langmuir.

**-Modèle de Freundlich :** La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

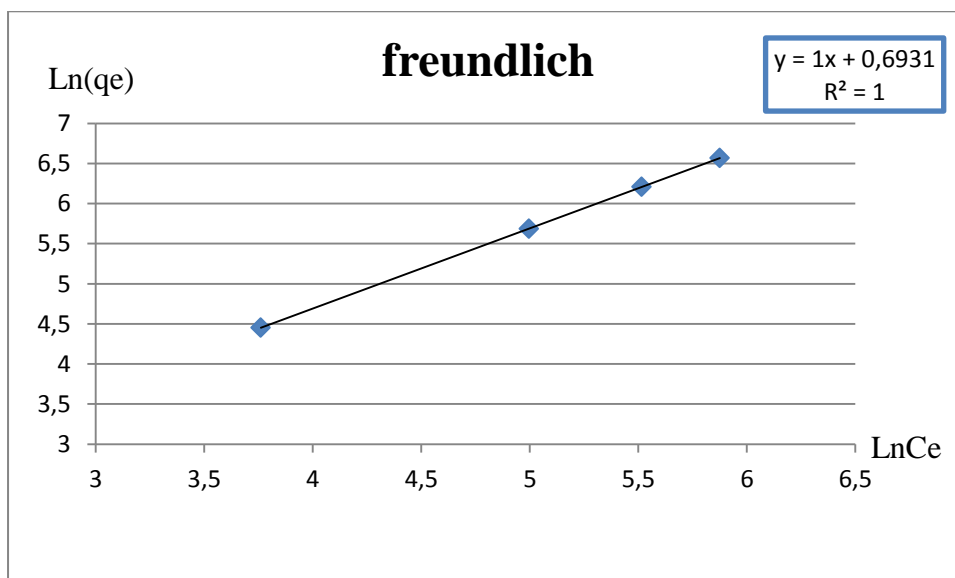
$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n_f} \ln(C_e) \quad \text{(Equation II.5)}$$

$K_f, n_f$ : Constantes empiriques de Freundlich

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées sur la concentration du BM en agitant une masse de l'adsorbant GSTMP 0,05 g dans les solutions colorées de 100 à 400 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant le temps que nous avons considéré lors de la détermination de temps de contact, sous une agitation de 500 rpm. Après analyse de surnageant et détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  selon le modèle de Langmuir et d'autre part, l'évolution de  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$  selon le modèle de Freundlich. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes :



**Figure II.12** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du BM sur GSTMP3



**Figure II.13** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du BM sur GSTMP3

D'après les droites obtenues selon le modèle de Langmuir, on constate que le coefficient de corrélation Rest très proche de l'unité. Néanmoins, la quantité adsorbée maximale  $q_{\max}$  n'a pu être calculée, car la droite  $1/q_e = f(1/C_e)$  présente une ordonnée à l'origine négative. Cette valeur négative est très probablement due au poids des points de l'isotherme correspondant aux concentrations plus élevées de colorant. Dans ce cas, la détermination de  $q_{\max}$  n'est pas possible car la capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) ne peut pas prendre des valeurs négatives. De même, le paramètre  $K_L$  déduit en utilisant  $q_{\max}$  n'a pas pu être déterminé. D'où le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire les isothermes d'adsorption du BM.

La représentation graphique de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  est une droite de coefficient directeur  $1/n_f$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(K_f)$ . Les valeurs numériques de  $K_f$  et de  $n_f$  calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau II.2 :

**Tableau II.2** Paramètres d'équilibres d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

	$n_f$	$K_f$	$R$
[BM]	1	1.999	1

D'après ces résultats, nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich. Ce qui indique que le modèle de Freundlich est le plus probable pour caractériser l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants et décrit mieux l'adsorption par rapport à l'isotherme de Langmuir (avec d'excellents

coefficients de régression linéaire R qui sont très proches de l'unité).

**Conclusion :**

Après cette étude expérimentale réalisée dans le but de tester nos matériaux préparés au laboratoire vis-à-vis de la dépollution des eaux usées, Le procédé d'élimination des espèces polluantes est basé sur la technique d'adsorption dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie de la nature du support utilisé comme adsorbant.



**Références bibliographiques :**

- [1] Saquib M., Muneer M., *Dyes and Pigments*, 56(1) (2003) 37- 49.
- [2] Miyah Y., Idrissi M., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.*, 6(3)(2015) 699-712.
- [3] BoutemedjetSiham , Evaluation des écorce d'eucalyptus comme sorbant non conventionnel et à faible coût pour l'enlèvement du vert de malachite à partir de solutions aqueuses : Effet des irradiations ultrasonores de haute fréquence, these doctorat, Chimie-Physique, université badjimokhtar-annaba, 2012, 28 .
- [4] Nouri L., Elimination des ions métalliques à partir de solutions aqueuses par le son de blé : influence de l'irradiation ultrasonore. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2007.
- [5] Ho, Y.S., McKay, G., *Process. Biochem.* 34 (1999) 451.
- [6] Senturk H. B., ozdes D., Duran C., *Desalination*, 252 (2010) 81-87
- [7] Zhang Z., O'Hara I.M., Kent G.A., Doherty W.O.S., *Ind. Crop. Prod.* 42 (2013) 41.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

La pollution des eaux est l'une des inquiétudes majeurs en terme d'environnement et donc de qualité de vie. La volonté de résoudre ce problème général est marquée à la fois par une notion de temps et de type de polluants rejetés (métaux lourds, hydrocarbure, colorant...). L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques.

L'objectif principal de ce travail est de concevoir des hydrogels à base de polysaccharide permettant la dépollution des eaux. La matrice choisie est à base d'alginate puisqu'il présente l'avantage d'être biodégradable et biocompatible. En prenant le calcium, épichlorhydrine et le sodium trimétaphosphate (STMP) comme agents de réticulation, nous avons préparé des matrices anioniques (phosphate et carboxyle).

Les hydrogels sont obtenus en milieu basique à température ambiante soit par la réticulation de l'alginate avec le  $\text{CaCl}_2$  pour élaborer des gels GCa soit par la réticulation de l'alginate avec  $\text{Ca}^{+2}$ +épi pour former les gels Gépi soit par la réticulation de l'alginate avec  $\text{Ca}^{+2}$ +épi+ STMP pour former les gels GSTMP.

Une étude de gonflement a été entreprise afin de caractériser le réseau chimique qui influencera la rétention de polluants. Le comportement adaptatif de tels systèmes vis-à-vis de stimuli extérieurs tels que la force ionique, le pH, la concentration des agents réticulant ou le taux d'alginate à été étudié, ce comportement semble particulièrement intéressant. Ces gels ont été aussi caractérisés par une analyse thermique DSC et analyse spectroscopique FTIR.

En fin, nous avons étudié la possibilité de nos gels pour l'élimination de BM. Pour cela, les différents paramètres qui affectent ce processus ont été étudiés comme l'influence de la concentration de BM, le taux des agents réticulant et la concentration de l'alginate.

Ces études montrent que la capacité d'adsorption de BM par les gels augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant, de la concentration de l'agent réticulant (STMP). Par contre elle diminue avec l'augmentation de la concentration de l'alginate. Ensuite, la modélisation de la cinétique de sorption du BM par la variation de la concentration de BM a été étudiée, elle montre que la cinétique est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre. La détermination des isothermes de sorption du BM par les gels a été encore réalisée. L'ajustement des résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption du BM obtenues par l'équation de Freundlich est plus adéquat que le modèle de Langmuir.

Tous ces essais ont été réalisés sur le Bleu de Méthylène qui est un colorant cationique, ils ont montrés que sa rétention est importante et les gels utilisés sont des biomatériaux qu'à des capacités d'adsorption intéressantes qui peut être une alternative aux autres supports commerciaux.

## ملخص:

كان الهدف من هذا العمل هو تصميم مواد أساسها الجينات الجديدة لإزالة مادة الميثيلين الزرقاء. لهذا تم تحضير المواد الهلامية عن طريق ربط الألبينات بالكالسيوم ، إبيكلوريدرين و تريميتلفوسفات الصوديوم. ثم وصف الهلاميات المائية التي تم الحصول عليها وتمت دراسة خصائصها الفيزيائية الكيميائية. تأثير العوامل المختلفة مثل مستوى عامل الربط المتشابه على القضاء على الميثيلين الأزرق أدى إلى الاستنتاج على أداء المواد الهلامية كمصفوفة للاحتفاظ بالملوثات. تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية امتزاز الصبغة على الجل يوصف بشكل جيد من قبل نموذج الطلب الزائف. تم وصف نظام الامتصاص / الامتزاز المتساوي خط التحاور المدروس بشكل مرض من قبل النموذج الرياضي لفراندلش.

الكلمات المفتاحية: ألبينات ، تشابك ، هيدروجيل ، ملوث

## RESUME :

Ce travail a eu pour objectif la conception de nouveaux matériaux à base d'alginate pour l'élimination du bleu de méthylène. Pour cela, des gels ont été préparés par réticulation de l'alginate avec le calcium, l'épichlorhydrine et le sodium trimétaphosphate. Les hydrogels obtenus ont été caractérisés et leurs propriétés physico-chimiques ont été investiguées.

L'influence des différents paramètres comme le taux d'agent réticulant sur l'élimination du bleu de méthylène a permis de conclure sur la performance des gels comme matrice pour rétention des polluants.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption de colorant sur le gel est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre. L'isotherme d'adsorption de système adsorbant/adsorbât étudié est décrite de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Freundlich.

**Mots clés:** Alginate, réticulation, hydrogel, polluant.

## ABSTRACT :

The goal of this work was to design new alginate-based materials for the removal of methylene blue. For this, gels were prepared by crosslinking the alginate with calcium, epichlorohydrin and sodium trimetaphosphate. The hydrogels obtained were characterized and their physico-chemical properties were investigated.

The influence of the various parameters such as the level of crosslinking agent on the elimination of methylene blue led to the conclusion on the performance of the gels as matrix for retention of pollutants.

All the results obtained show that the kinetics of adsorption of dye on the gel is well described by the pseudo-second order model. The adsorbent system / adsorbate adsorption isotherm studied is satisfactorily described by the mathematical model of Freundlich.

**Key words:** Alginate, crosslinking, hydrogel, pollutant.